

## **4. Termoquímica**

- 4.1 Introducción a la termodinámica. Sistemas, variables y funciones de estado.
- 4.2 Concepto de energía interna de un sistema, de trabajo y de calor.
- 4.3 Enunciado e interpretación del primer principio de la termodinámica.
  - 4.3.1 Calor de reacción química a volumen constante y a presión constante.
  - 4.3.2 Concepto de entalpía. Ejemplos de cálculo y relación entre  $Q_p$  y  $Q_v$ .
  - 4.3.3 Entalpías de reacción y de formación.
  - 4.3.4 Ley de Hess: su significado e importancia.
- 4.4 Concepto de espontaneidad de las reacciones químicas.
  - 4.4.1 Definición termodinámica de entropía.
  - 4.4.2 Segundo principio de la termodinámica.
  - 4.4.3 Desigualdad de Clausius.
  - 4.4.4 Energía de Gibbs y energía de Helmholtz
  - 4.4.5 Tipos de reacciones químicas y análisis de su espontaneidad.
  - 4.4.6 Variación de la función de Gibbs con la temperatura.
  - 4.4.7 Análisis de la espontaneidad en función de la temperatura mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz.
  - 4.4.8 Significado físico de la función de Gibbs.
  - 4.4.9 Dependencia de la función de Gibbs con la presión, la temperatura y el número de moles: concepto de energía de Gibbs molar parcial o potencial químico, variación de la función de Gibbs con la presión, variación de la función de Gibbs con la temperatura, concepto de fugacidad y de actividad en gases y líquidos.
- 4.5 Cuestiones y problemas de Termoquímica.

### **4.1 Introducción a la termodinámica. Sistemas, variables y funciones de estado**

La termodinámica es la Ciencia que estudia las transformaciones de energía, una parte de ella es la termoquímica, que estudia los cambios de energía que se producen en las reacciones químicas.

En este tema vamos a concentrarnos en el principio de conservación de la energía (la energía nunca puede ser creada ni destruida) y demostraremos como este principio lo utilizaremos para evaluar los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos. Analizaremos los medios por los que un sistema puede cambiar energía con sus alrededores en forma de trabajo que puede hacer o de calor que puede producir. Un concepto fundamental es la entalpía que es el calor a presión constante en los procesos físicos y químicos.

En la segunda parte del tema analizaremos los cambios espontáneos y demostraremos cómo definir, medir y usar la entropía, que es la propiedad para analizar los cambios espontáneos cuantitativamente. Posteriormente introduciremos la energía libre de Gibbs, que nos permitirá analizar la espontaneidad de un proceso expresado solamente en términos de las propiedades de un sistema. La energía de Gibbs también nos permitirá predecir el trabajo máximo, de no expansión, que un proceso puede hacer.

Con el desarrollo de las teorías atómica y molecular la termodinámica experimentó un desarrollo en su interpretación molecular, o una base molecular. Este campo se llama termodinámica estadística porque relaciona las propiedades moleculares promediadas con las propiedades termodinámicas macroscópicas, como la temperatura y la presión.

Los cambios de energía, en las reacciones químicas, dependen de las condiciones en que estas se realicen y de las variables que le afecten. Para analizar los cambios energéticos con rigurosidad es necesario definir los conceptos de sistema, variables y funciones de estado y analizar los tipos.

**Sistema:** Es la parte de universo donde se produce una reacción química. Por ejemplo, un tubo de ensayo o un vaso de reacción. Lo que está fuera del sistema son los alrededores o entorno del sistema. Tipos de sistemas:

- **Sistema abierto** es aquel que permite transferir materia y energía entre el sistema y sus alrededores. Es decir, en el sistema pueden entrar y salir materia y energía.
- **Sistema cerrado** es aquel que no permite transferir materia entre el sistema y sus alrededores, pero sí energía. Es decir, en el sistema no puede entrar ni salir materia pero sí energía.
- **Sistema adiabático** es un sistema cerrado que no intercambia energía calorífica con sus alrededores.
- **Sistema aislado** es aquel que no permite transferir materia ni energía entre el sistema y sus alrededores. Por tanto, es un sistema cerrado que no tiene contacto mecánico ni térmico con los alrededores del sistema.

**Variabes:** Son los parámetros físicos que determinan el estado de un sistema. Por ejemplo, un gas encerrado en un recipiente, formado por distintas sustancias, está determinado por las variables presión, volumen, temperatura y la composición química del sistema, que se especifica por la concentración de sus componentes ( $P, V, T, n_i, c_i$ ). Por tanto, son ejemplos de variables la presión, el volumen, la temperatura, la concentración, la fracción molar y la molalidad. División de las variables:

- **Variables extensivas** son las que dependen de la cantidad de sustancia presente en el sistema.
- **Variables intensivas** son las que no dependen de la cantidad de sustancia presente en el sistema.

Para determinar si una variable es extensiva o intensiva, dividimos mentalmente el sistema en dos partes, y si en cada una de las partes la variable es la misma, que en el todo, quiere decir que no depende de la cantidad de sustancia presente. Y decimos que la variable es intensiva. Por ejemplo, considera un gas en un recipiente, si lo dividimos mentalmente en dos partes, cada parte respecto del todo tiene la misma temperatura, la misma presión, la misma concentración pero distinta cantidad de sustancia y distinto volumen.

Ejemplos de variables extensivas son el volumen  $V$ , la cantidad de sustancia  $n$ , la energía interna del sistema  $U$ , la entalpía  $H$ , la entropía  $S$  y la energía libre de Gibbs  $G$ . Ejemplos de variables intensivas son la temperatura  $T$ , la presión  $p$  y la concentración ( $\text{mol/L}$ ).

Las variables que caracterizan el estado de un sistema no son independientes y las relaciones que expresan sus dependencias se llaman ecuaciones de estado del sistema. Por ejemplo,  $p \times V = n \times R \times T$ , la ecuación de estado de los gases.

**Funciones de estado:** Son las variables que dependen únicamente del estado actual del sistema y son independientes del tipo de transformación que ha experimentado.

En el cálculo matemático una función de estado se caracteriza porque su diferencial se puede integrar:  $\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$ . Esta expresión nos dice que la función  $U$  es independiente del camino seguido o del tipo de transformación entre los estados inicial 1 y final 2, y que depende sólo de los estados inicial y final.

**Ejemplos de funciones de estado de un sistema:** la presión, la temperatura, el volumen, la energía interna, la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía.

**No son funciones de estado de un sistema:** el calor y el trabajo.

El calor y el trabajo no son funciones de estado de un sistema porque dependen del tipo de transformación que experimente el sistema entre dos estados.

**El trabajo y el calor se definen sólo para procesos en los que la energía se transfiere entre un sistema y sus alrededores.** Por lo que, *no decimos que un sistema tiene una cantidad de calor o tiene una cantidad de trabajo, sino que el paso de un sistema de un estado a otro ha generado o ha necesitado para la transformación una determinada cantidad de calor o de trabajo. Aunque un sistema en un estado dado tiene una cierta cantidad de energía, no posee trabajo o calor:*

$$\oint dW \neq 0 \quad \left\{ \int_1^2 \delta W \neq W_2 - W_1 \right\} \quad \oint dQ \neq 0 \quad \left\{ \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1 \right\}$$

## 4.2 Concepto de energía interna de un sistema, de trabajo y de calor

### Energía interna de un sistema (U):

La energía interna de un sistema es la suma de la **energía cinética interna** de todas las partículas del sistema, de la **energía potencial interna** entre las mismas, y de la propia **energía interna de cada partícula**.

1. La **energía cinética interna** de cada partícula es la relativa al centro de masas del sistema. Siendo la energía cinética interna de todas las partículas del sistema la suma de las energía cinética interna de cada partícula:  $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i'^2$ . Como la energía cinética interna de cada partícula depende del centro de masas del sistema, es una propiedad del cuerpo e independiente del observador, por lo que es distinta de la energía cinética de traslación del sistema.
2. La **energía potencial interna** asociada a las fuerzas internas que son la causa de sus interacciones. A causa del término de acoplamiento de la energía potencial, las energías de las partículas individuales no están bien definidas, únicamente la de todo el sistema.
3. La **energía interna** de cada partícula corresponde a la energía de rotación, de vibración, electromagnética, cuántica, etc.

**La energía interna (U) de un sistema de partículas depende de la temperatura:**

$$U = \sum_i E_{\text{cinética}(i)} + \sum_{ij} E_{\text{potencial}(ij)} + \sum_i E_{\text{interna}(i)} \Rightarrow \text{Energía Interna molar: } U_m = U_{m(0)} + \frac{3}{2} RT$$

La ecuación de la energía interna nos dice que esta depende linealmente de la temperatura. Así, para un gas ideal **la energía interna U depende sólo de la temperatura**, y es independiente de la presión y del volumen. La energía interna molar  $U_{m(0)}$ , a la temperatura de cero kelvin, en la ha cesado el movimiento de traslación, siendo la única contribución a la energía interna la estructura interna de los átomos.

Cuando un sistema de partículas no está aislado, las fuerzas externas pueden variar la energía interna del sistema realizando un trabajo sobre las partículas del sistema

**La conservación de la energía:** Experimentalmente se comprueba que la energía interna de un sistema se puede cambiar haciendo una transferencia de energía sobre él, transferencia en forma de trabajo o en forma de calor. *El trabajo y el calor son dos maneras de transferir energía de un sistema a otro*, y no energía propia de un sistema. La variación de la energía interna de un sistema en un proceso viene dado

$$\Delta U = W_{\text{externo}} = W_{\text{mecánico}} + W_{\text{eléctrico}} + Q \quad \left\{ W_{\text{externo}} = \sum_{i=1}^N \int \vec{F}_{i(\text{ext})} \cdot d\vec{r}_i \right\}$$

En los **sistemas químicos** existen un número de partículas del orden del número de Avogadro, con propiedades bien definidas (masa, carga, espín, etc.), estando sujetas a interacciones mutuas (gravitatoria, eléctrica, magnética, etc.). Basándose en la evidencia empírica, se introducen nuevos conceptos y se relacionan con la estructura interna del cuerpo. La energía interna permanece igual pero el **trabajo externo** ha de incluir **todas las formas de intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores** y normalmente se pone:

$$\Delta U = W_{\text{externo}} = W_{\text{mecánico}} + W_{\text{eléctrico}} + Q$$

### Concepto de trabajo mecánico:

*El trabajo es la manera de transferir energía entre el sistema y sus alrededores debido a que entre los dos hay fuerzas en desequilibrio.*

El trabajo es la manera de transferir energía a un sistema desde los alrededores por la acción de fuerzas externas, que actúan sobre el sistema. Cuando se realiza un trabajo, la energía se transfiere de tal modo que los átomos se mueven de una manera uniforme y dirigida. En un pistón que se mueve en una dirección todos los átomos se mueven en la misma dirección. Si el trabajo es eléctrico el trabajo va asociado al movimiento uniforme de los átomos o electrones.

Si por el trabajo aumenta la energía del sistema decimos que los alrededores del sistema han realizado **trabajo sobre el sistema**:  $\Delta U = W_{\text{sobre-sistema}} > 0$ . Por el contrario, si por el trabajo la energía del sistema disminuye decimos que el sistema ha realizado trabajo sobre los alrededores, o que **el trabajo es realizado por el sistema**:  $\Delta U = W'_{\text{por-sistema}} < 0$ .

El **trabajo en los procesos químicos** se pone de manifiesto de varias formas:

1. Si las sustancias que intervienen en la reacción química lo hacen en estado gas, se puede realizar un trabajo mecánico si el sistema cambia de volumen. Sería un **trabajo mecánico de expansión o de compresión**.
2. Si en la reacción química los elementos cambian su estado de oxidación, se produce una transferencia de electrones de unos elementos a otros. Se realiza un **trabajo eléctrico**.

El **trabajo mecánico** de expansión o compresión realizado por el sistema en la reacción química se expresa en función de la presión externa de la siguiente forma:

$$1. \text{ Si } p_{\text{ext}} \neq \text{cte.}: W'_{\text{por}} = \sum_{i=1}^N \int \vec{F}_{i(\text{ext})} \cdot d\vec{r}_i = \int p_{\text{ext}} \cdot d\vec{S} \cdot d\vec{r}_i = \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$2. \text{ Si } p_{\text{ext}} = \text{cte.}: W'_{\text{por}} = p_{\text{ext}} \int_1^2 dV = p_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = p_{\text{ext}} \Delta V$$

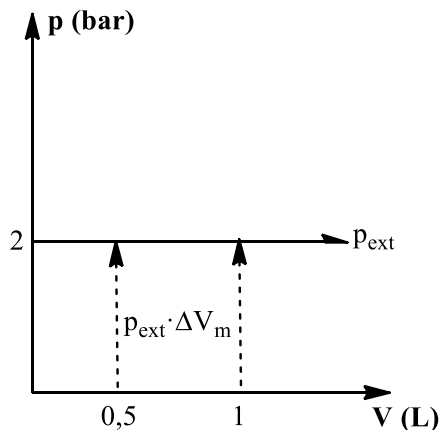
$$3. \text{ Si } p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} \text{ el proceso es reversible: } W'_{\text{por}} = \int_1^2 p_{\text{ext}} dV = \int_1^2 p dV$$

$$4. \text{ Si el proceso es reversible e isoterma: } W'_{\text{por}} = \int_1^2 p dV = nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### Trabajo realizado por la expansión de un gas, a presión constante y de forma reversible:

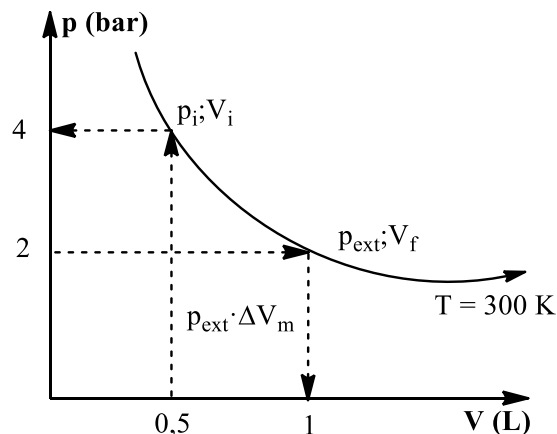
Trabajo realizado por 0,080 mol de gas cuando se expande a  $p_{\text{ext}} = \text{cte}$ .

$$W'_{\text{por-sistema}} = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$



Trabajo realizado por 0,080 mol de gas cuando se expande de forma reversible e isoterma

$$W'_{\text{por-sistema}} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(V_f/V_i)$$



**Gráfica de la izquierda:** se representa la **expansión reversible** de 0,080 mol de un gas, en la que el sistema está durante toda la expansión en equilibrio con los alrededores a la  $p_{\text{ext}} = 2$  bar, siendo el trabajo realizado por la expansión contra la presión externa de  $p_{\text{ext}} = 2$  bar =  $2 \cdot 10^5$  Pa:

$$W'_{\text{por-sistema-molar}} = \frac{W'_{\text{por}}}{n} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{n} = \frac{2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times (1 - 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,080 \text{ mol}} = \frac{100 \text{ J}}{0,080 \text{ mol}} = 1,250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por-sistema-molar}} = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V_m = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times \frac{(1 - 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{0,080 \text{ mol}} = 1,250 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1,250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

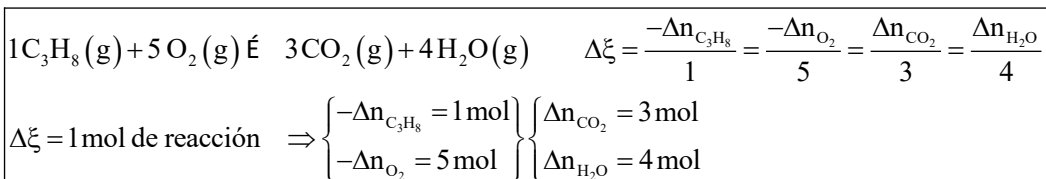
**Gráfica de la derecha:** los 0,080 mol del gas a 300 K, se expanden desde la presión inicial interna de  $p_i = 4$  bar y volumen de  $V_i = 0,5$  L, hasta la presión externa de  $p_f = 2$  bar, y volumen de  $V_f = 1$  L. Considerando el proceso reversible el **trabajo reversible** realizado por el sistema será:

$$W'_{\text{por-sistema}} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$W'_{\text{por-sistema,molar}} = \frac{W'_{\text{por-sistema}}}{n} = RT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300 \text{ K} \times \ln\left(\frac{1 \text{ L}}{0,5 \text{ L}}\right) = 1,728,85 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1,730 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El trabajo realizado por un gas perfecto cuando se expande reversible e isotérmicamente es igual al área bajo la curva isoterma. Y el trabajo realizado, frente a la misma presión final, durante la expansión irreversible es igual al área rectangular.

### Trabajo realizado por una reacción química



$$W'_{(\text{por-sistema,por-mol de reacción})} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{J}}{\text{mol de reacción}} \right) = \frac{\Delta n_{\text{total}} \cdot RT}{\Delta \xi} = \frac{\Delta n_{\text{total}}}{\Delta \xi} \cdot RT$$

$$W'_{(\text{por-sistema,por-mol de reacción})} = p_{\text{ext}} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{J}}{\text{mol de reacción}} \right) = \left( \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\Delta \xi} \right) RT = \Delta v_{(\text{gases})} RT$$

$$W'_{(\text{por-sistema,por-mol de reacción})} = \Delta v_{(\text{gases})} RT = (3 + 4 - 1 - 5) RT = +1 \cdot RT = +1 \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} = 2.477 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

**Si multiplicamos por dos coeficientes estequiométricos de la reacción química, el trabajo realizado por la reacción es el doble:**

$$2\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 10\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta \xi = \frac{-\Delta n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{O}_2}}{10} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{6} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{8}$$

$$\Delta \xi = 1 \text{ mol de reacción} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_{\text{C}_3\text{H}_8} = 2 \text{ mol} \\ -\Delta n_{\text{O}_2} = 10 \text{ mol} \end{cases} \begin{cases} \Delta n_{\text{CO}_2} = 6 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \text{ mol} \end{cases}$$

$$W'_{(\text{por-sistema,por-mol de reacción})} = p_{\text{ext}} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{J}}{\text{mol de reacción}} \right) = \left( \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\Delta \xi} + \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\Delta \xi} \right) RT = \Delta v_{(\text{gases})} RT$$

$$W'_{(\text{por-sistema,por-mol de reacción})} = \Delta v_{(\text{gases})} RT = (6 + 8 - 2 - 10) RT = +2 \cdot RT = +2 \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times 298 \text{ K} = 4.955 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

### Concepto de calor:

El calor es una manera de transferir energía y se define empíricamente como la energía transferida desde un cuerpo a otro como consecuencia de su diferencia de temperatura, sin realizar necesariamente algún trabajo. La energía fluye de lo caliente (alta temperatura) a lo frío (baja temperatura). No hay calor almacenado en la fuente y no hay calor almacenado en el receptor, lo que sí hay almacenado es energía. Aunque esta afirmación es básicamente correcta, no precisa la naturaleza del mecanismo por el cual se transfiere la energía.

Sería más informativo afirmar que: «*El calor corresponde a la transferencia de energía a través de la frontera (superficie) de un cuerpo (sistema) debida a las colisiones entre las moléculas del cuerpo y las del medio cuando las energías moleculares medias (temperatura) del cuerpo y del medio son diferentes*».

Así la transferencia de energía, llamada calor, implica una multitud de intercambios microscópicos de energía debidos a las colisiones elásticas e inelásticas de partículas externas con las partículas del sistema, resultando un cambio en las energías de sus partículas (traslacional, rotacional, vibratoria, electrónica, etc.) y por lo tanto *la transferencia de energía por calor es esencialmente un efecto de superficie*.

La energía transferida como calor se propaga por conducción y/o convección. La propagación del calor por convección se hace por masas móviles, tales como gases y líquidos, reproduce por las diferencias de densidad dentro (o fuera) del cuerpo, produciendo un calentamiento gradual (enfriamiento) de todo el cuerpo.

### 4.3 Enunciado e interpretación del primer principio de la termodinámica

En 1850 **Rudolf Clausius** publicó el primer su primer trabajo sobre la teoría del calor, en la que desechaba la teoría del calórico y consideraba que la energía de un sistema  $U$  es una función de estado termodinámica.

La energía interna,  $U$ , tiene que ser una función de estado, porque si no lo fuera, al pasar de un estado inicial a otro final y luego al mismo estado inicial la energía interna ya no sería la misma, y podría existir la posibilidad de obtener un trabajo mediante un proceso cíclico. Sin embargo, experimentalmente se sabe que el movimiento perpetuo no se puede construir, es decir, un mecanismo cíclico por el que al pasar desde un estado inicial a otro final y vuelta al inicial obtener energía indefinidamente.

Experimentalmente estamos forzados a concluir que **la energía interna es una función de estado**, y el primer principio de la termodinámica es en su esencia una exposición de la ley de conservación de la energía.

### **Enunciado del primer principio de la termodinámica para un sistema cerrado:**

«Cuando un sistema cerrado cambia, desde un estado inicial a otro final, la variación de energía interna del sistema es la suma del trabajo realizado sobre el sistema y la energía que se le ha suministrado en forma de calor».

$$\Delta U_{\text{cerrado}} = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre-sistema}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}}$$

$$W'_{\text{por-sistema}} = W'_{\text{por(expansión)}} + W'_{\text{por(no-expansión)}} = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V + W'_{\text{por(eléctrico)}} = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V + I \cdot t \cdot \xi$$

### **Enunciado del primer principio de la termodinámica para un sistema adiabático:**

«Cuando un sistema cambia desde un estado inicial a otro estado final, en un proceso adiabático ( $Q = 0$ ), la cantidad de trabajo realizado sobre el sistema es siempre el mismo, independientemente del modo empleado».

$$\Delta U_{\text{adiabático}} = W_{\text{sobre-sistema (adiabático)}} = -W'_{\text{por-sistema(adiabático)}}$$

El hecho es que la energía interna  $U$  es una función de estado:  $\Delta U_{\text{adiabático}} = \Delta U_{\text{cerrado}}$

$$\Delta U_{\text{adiabático}} = -W'_{\text{por-sistema(adiabático)}} \Leftrightarrow \Delta U_{\text{cerrado}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}}$$

Por lo que el calor se puede definir como la diferencia entre el trabajo realizado por el sistema y el trabajo realizado por el sistema en un proceso adiabático:

$$Q_{\text{abs}} = W'_{\text{por-sistema}} - W'_{\text{por-sistema (adiabático)}}$$

### **Enunciado del primer principio de la termodinámica para un sistema aislado:**

«Cuando un sistema cambia desde un estado inicial a un estado final, en un sistema aislado, supone que la variación de la energía interna sea cero»:

$$\Delta U_{\text{aislado}} = 0 = Q_{\text{abs}} + W_{\text{sobre-sistema}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}}$$

El Primer Principio expresa un balance en la transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores, que es básicamente el principio de conservación de la energía. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, *el Primer Principio es realmente una regla para calcular, utilizando parámetros macroscópicos, el cambio de energía interna de un sistema en un proceso, sin una consideración explícita de su estructura interna.*

**Base experimental del Primer Principio:** se ha establecido que el calor y el trabajo son dos caminos equivalentes para cambiar la energía de un sistema. El sistema puede ganar o perder energía de cualquier tipo. Así, por ejemplo, en un sistema adiabático, que es un sistema que no intercambia energía calorífica con el medio ambiente, se produce el mismo aumento de temperatura si realizamos el mismo trabajo sobre él, aunque el trabajo sea eléctrico ó mecánico.

### **Criterios de signos y ejemplos:**

1.  $W_{\text{sobre}}$  significa el trabajo realizado sobre el sistema,  $W'_{\text{por}}$  significa el trabajo realizado por el sistema,  $Q_{\text{absorbido}}$  significa la energía absorbida por el sistema en forma de calor.

2. Cuando  $Q_{\text{absorbido}}$  y  $W_{\text{sobre}}$  son positivos significa que al sistema se le ha suministrado energía como calor y como trabajo, y el sistema aumenta su energía interna.
3. Cuando  $Q_{\text{absorbido}}$  y  $W_{\text{sobre}}$  son negativos significa que el sistema ha perdido energía como calor y como trabajo, y el sistema disminuye su energía interna.

Por ejemplo, si  $W_{\text{sobre}} = 10 \text{ J}$  significa que se han suministrado al sistema 10 J de energía haciendo un trabajo sobre el mismo, si  $Q_{\text{absorbido}} = 10 \text{ J}$  significa que se han suministrado al sistema 10 J de energía como energía calorífica, si  $W'_{\text{por}} = 10 \text{ J}$  significa que el sistema ha perdido 10 J de energía haciendo trabajo, sería trabajo por el sistema sobre el medio ambiente. Significaría también que trabajo realizado sobre el sistema es  $W_{\text{sobre}} = 10 \text{ J}$  y el sistema ha perdido 10 J de energía.

### **4.3.1 Calor de una reacción química a volumen constante $Q_V$ y calor de una reacción química a presión constante $Q_P$**

La energía calorífica o el calor no es una función de estado, por lo que su medida va a ser muy difícil reproducirla en dos experimentos consecutivos. Ello se debe a que el calor que se manifieste, para una misma reacción, va a depender del camino o transformación que sigamos para ir de los reactivos a los productos. Es decir, de las condiciones de presión, temperatura, volumen, etc. Por tanto, una misma reacción daría diferentes energías caloríficas al producirse una variación mínima de las condiciones de la transformación en dos procesos.

Sin embargo, es muy importante poder medir el calor que se pone de manifiesto en una transformación, o proceso químico, como si fuese una función de estado. Es decir, que no dependa del tipo de transformación sino del estado inicial, de los reactivos iniciales (reactantes), y final, de los reactivos finales (productos).

Se ha comprobado, experimentalmente, que existen dos formas de medir la energía calorífica en una reacción química sin que dependa del tipo de transformación:

1. Si el proceso se realiza a *volumen constante*, la energía calorífica no depende del tipo de transformación. Y se llama calor de reacción a volumen constante  $Q_V$ .
2. Si el proceso se realiza a *presión constante*, la energía calorífica no depende del tipo de transformación. Y se llama calor de reacción a presión constante  $Q_P$ .

Para demostrar que el calor es una función de estado, en las condiciones de volumen constante o de presión constante, lo hacemos en base al primer principio de la termodinámica.

Sea **un sistema cerrado en el que haya solamente trabajo de expansión** y no eléctrico, se obtiene la expresión siguiente:

$$\Delta U_{\text{cerrado}} = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema(expansión)}} = Q_{\text{abs}} - p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

Para que el calor de una reacción química sea una función de estado esta ha de transcurrir a volumen constante o a presión constante.

#### **Sistema cerrado a volumen constante y solamente trabajo de expansión**

$$\Delta V = 0: \Delta U_{\text{cerrado}} = Q_{\text{abs}} = Q_V$$

El calor a volumen constante es una función de estado porque lo es la energía interna.

#### **Sistema cerrado a presión constante y solamente trabajo de expansión**



$$p_{\text{ext}} = \text{cte}: \Delta U_{\text{cerrado}} = Q_V = Q_p - p_{\text{ext}} \cdot \Delta V \Rightarrow \boxed{Q_p = \Delta U_{\text{cerrado}} + p_{\text{ext}} \cdot \Delta V} \Rightarrow \boxed{Q_p = Q_V + p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}$$

El calor a presión constante es una función de estado porque lo son la energía interna y el volumen.

### Medida de $Q_V$ y de $Q_p$ :

El calor de una reacción química a volumen constante se mide en un calorímetro o bomba calorimétrica adiabática. El **calorímetro** está constituido de vaso central, de volumen constante, donde se realiza la reacción (la bomba), que está inmerso en un baño de agua en movimiento por agitación. Para asegurar que el proceso sea adiabático, el calorímetro está inmerso en un baño de agua con la temperatura continuamente controlada.

El cambio en la temperatura del calorímetro es proporcional al calor que la reacción química absorbe o desprende:  $Q_{V(\text{calorímetro})} = C_V \cdot \Delta T$ . Midiendo  $\Delta T$  y sabiendo la constante  $C_V$  del calorímetro podemos determinar  $Q_V$  y el incremento de energía interna de la reacción:  $Q_V = \Delta U$ .

La constante  $C_V$  es la capacidad calorimétrica del calorímetro:  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{Q_V}{\Delta T}$

$$Q_{V(\text{calorímetro})} = C_V \cdot \Delta T \Rightarrow Q_{V(\text{calorímetro})} = -Q_{V(\text{reacción})}$$

Si aumenta la temperatura en el calorímetro este gana el calor que la reacción desprende. Por el contrario si baja la temperatura en el calorímetro este pierde el calor que la reacción absorbe o gana.

El calorímetro se ha de calibrar mediante una reacción estándar conocida, como la combustión del ácido benzoico, o bien eléctricamente. Para hacerlo, eléctricamente, se conecta la resistencia interior a una fuente de  $\xi = 12 \text{ V}$ , se hace pasar una corriente de intensidad conocida  $I = 3,20 \text{ A}$  y durante un tiempo calibrado de  $t = 27 \text{ s}$ . Si se comprueba que, por ejemplo, la temperatura del agua del calorímetro ha subido  $\Delta T = 1,617 \text{ K}$ , entonces  $C_V$  será:

$$C_V = \frac{Q_V}{\Delta T} = \frac{It\xi}{\Delta T} = \frac{3,2 \text{ A} \times 27 \text{ s} \times 12 \text{ V}}{1,617 \text{ K}} = 641,2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Por lo que una vez calibrado el calorímetro,  $C_V$ , podemos determinar  $Q_V$  para cualquier reacción midiendo el incremento de temperatura que se produzca ( $Q_V = C_V \Delta T$ ), y después  $Q_p$ .

### 4.3.2 Concepto de entalpía. Ejemplos de cálculo y relación entre $Q_p$ y $Q_V$

La entalpía de un sistema,  $H$ , se define como la suma de la energía interna,  $U$ , y del producto de la presión por volumen:  $H = U + p \cdot V$ . La entalpía es una función de estado ya que lo son la energía interna, la presión y el volumen.

Si un proceso transcurre en un *sistema cerrado* y la *presión permanece constante*, un incremento de entalpía:

$$H = U + p \cdot V \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Como hemos obtenido que:  $Q_p = \Delta U_{\text{cerrado}} + p_{\text{ext}} \cdot \Delta V \Rightarrow Q_p = Q_V + p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

Podemos decir que:  $\Delta H = Q_p$ .

La *variación de entalpía de una reacción química es la energía transferida como calor en un proceso a presión constante* en el que sólo haya trabajo de expansión. La energía calorífica puesta de manifiesto en un proceso químico, a presión constante, se identifica con la entalpía del proceso.

Si en el proceso la variación de entalpía es positiva,  $\Delta H > 0$ , el proceso se llama **endotérmico** y si la variación de entalpía es negativa,  $\Delta H < 0$ , el proceso se llama **exotérmico**.

La relación entre la energía calorífica de una reacción a volumen constante y la energía calorífica de una reacción a presión constante es la misma que existe entre la energía interna de la reacción y la entalpía de la reacción.

*Si una reacción endotérmica tiene lugar en un recipiente adiabático se produce una disminución de la temperatura, y si es exotérmica un aumento de la temperatura.*

En las reacciones químicas en las que todos los reactivos se encuentren en los estados de sólido o líquido, el término  $p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$  es muy pequeño. Ya que en estado sólido o líquido los volúmenes molares varían muy poco con la presión, a no ser que la presión externa sea muy alta, como ocurre en las profundidades de la Tierra.

Sin embargo, si hay reactivos en estado de gas tenemos que considerar las variaciones de volumen:



$$\Delta U_{\text{cerrado}} = Q_V = Q_P - W'_{\text{por-sistema}} = \Delta H - p_{\text{ext}} \cdot \Delta V = \Delta H - \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T$$

$$\boxed{\Delta U_{\text{cerrado}} = \Delta H - \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T} \Leftrightarrow \boxed{Q_V = Q_P - \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T}$$

$$v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g) \quad \Delta \xi = \frac{-\Delta n_A}{v_A} = \frac{-\Delta n_B}{v_B} = \frac{\Delta n_C}{v_C} = \frac{\Delta n_D}{v_D}$$

$$\Delta \xi = 1 \text{ mol de reacción} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_A = v_A \text{ mol} \\ -\Delta n_B = v_B \text{ mol} \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \Delta n_C = v_C \text{ mol} \\ \Delta n_D = v_D \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{(\text{por-sistema})} = \Delta_r H^\circ - p_{\text{ext}} \Delta V$$

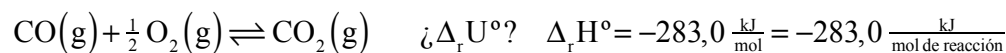
$$\Delta_r U^\circ \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right); \Delta_r H^\circ \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right); W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right)$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right) = \Delta v_{(\text{gases})} RT$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = \frac{\Delta n_{\text{total}} \cdot RT}{\Delta \xi} = \frac{(\Delta n_C + \Delta n_D + \Delta n_A + \Delta n_B) RT}{\Delta \xi}$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = (v_C + v_D - v_A - v_B) RT = \Delta v_{(\text{gases})} RT$$

### Ejemplo de una reacción:



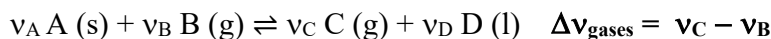
$$\Delta \xi = \frac{-\Delta n_{\text{CO}}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{O}_2}}{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{1} \Rightarrow \Delta \xi = 1 \text{ mol de reacción} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_{\text{CO}} = 1 \text{ mol} \\ -\Delta n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{CO}_2} = 1 \text{ mol} \end{cases}$$

$$W'_{(\text{por-sistema})} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right) = \frac{(\Delta n_{\text{CO}_2} + \Delta n_{\text{CO}} + \Delta n_{\text{O}_2})}{\Delta \xi} RT = \left(1 - 1 - \frac{1}{2}\right) RT = -\frac{1}{2} RT$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = \Delta v_{(\text{gases})} RT = -\frac{1}{2} \times 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K} = -1,239 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{(\text{por-sistema})} = -283,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (-1,239 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -281,76 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Si todos los reactivos no fuesen gases, la relación entre  $Q_p$  y  $Q_v$  será:**

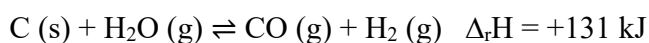
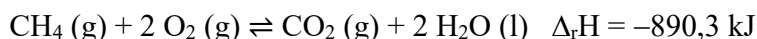


$$\boxed{\Delta U_{\text{cerrado}} = \Delta H - \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{Q_v = Q_p - \Delta v_{\text{gases}} \cdot R \cdot T}$$

### **4.3.3 Entalpías de reacción y de formación**

La gran mayoría de las reacciones químicas tienen lugar a presión constante, ya que se realizan bajo la presión atmosférica. El cambio de entalpía asociado con una reacción química es muy importante para medir la absorción o desprendimiento de energía como calor.

Por ejemplo, la combustión del metano realizada a la presión  $p = 1$  bar y a la temperatura  $T = 298$  K es un proceso exotérmico (desprende calor) y la reacción del agua-gas sobre el carbón es un proceso endotérmico (absorbe calor):



La entalpía es una función de estado,  $H = U + p \cdot V$ , que depende de la energía interna, de la temperatura, de la presión y del estado físico de las sustancias que reaccionan.

Por ello, fijando unas condiciones o variables que nos fijen el estado de un sistema «**estado estándar**», llamamos cambio de entalpía estándar de reacción,  $\Delta_r H^\circ$ , el cambio de entalpía para un proceso en el que las sustancias en su estado inicial y final están en sus estados estándar: «**el estado estándar de una sustancia a una temperatura especificada es su forma pura a 1 bar**».

Por ejemplo, el estado estándar del etanol líquido a 298 K es el etanol líquido puro a 298 K y 1 bar; el estado estándar del hierro sólido a 500 K es el hierro puro a 500 K y 1 bar.

El cambio de entalpía estándar para una reacción es la diferencia entre los productos, en sus estados estándar, y los reactantes, en sus estados estándar, y todos a la misma temperatura especificada.

**El cambio de entalpía  $\Delta_r H^\circ$  que acompaña a una reacción química depende de la cantidad de sustancia (número de moles) de los reactantes.**

Por lo que **la entalpía de reacción estándar de una reacción química se refiere al cambio de entalpía asociada con un mol de reacción cuando todos los reactantes y los productos están en sus estados estándar**, que para un gas es el equivalente hipotético gas ideal a la presión de un bar a la temperatura especificada.

$$1\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H^\circ = -890,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -890,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}}$$

$$\Delta \xi = \frac{-\Delta n_{\text{CH}_4}}{1} = \frac{-\Delta n_{\text{O}_2}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$

$$\Delta \xi = 1 \text{ mol de reacción} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_{\text{CH}_4} = 1 \text{ mol} \\ -\Delta n_{\text{O}_2} = 2 \text{ mol} \end{cases} \begin{cases} \Delta n_{\text{CO}_2} = 1 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{(\text{por-sistema})} = \Delta_r H^\circ - p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right) = \Delta v_{(\text{gases})} RT = (1 - 3) RT = -2 \cdot RT$$

$$2\text{CH}_4(\text{g}) + 4\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H^\circ = -1.780,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.780,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}}$$

$$\Delta \xi = \frac{-\Delta n_{\text{CH}_4}}{2} = \frac{-\Delta n_{\text{O}_2}}{4} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{4}$$

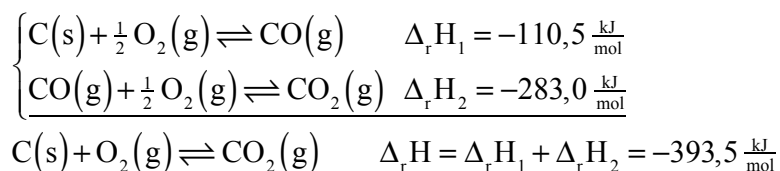
$$\Delta \xi = 1 \text{ mol de reacción} \Rightarrow \begin{cases} -\Delta n_{\text{CH}_4} = 2 \text{ mol} \\ -\Delta n_{\text{O}_2} = 4 \text{ mol} \end{cases} \begin{cases} \Delta n_{\text{CO}_2} = 2 \text{ mol} \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - W'_{(\text{por-sistema})} = \Delta_r H^\circ - p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$W'_{(\text{por-sistema, por-mol de reacción})} = \frac{p_{\text{ext}} \cdot \Delta V}{\Delta \xi} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol de reacción}} \right) = \Delta v_{(\text{gases})} RT = (2 - 6) RT = -4 \cdot RT$$

**La entalpía es aditiva:** la entalpía es aditiva debido a que es una función de estado.

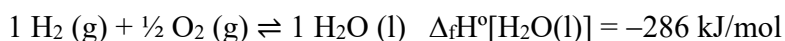
Si sumamos dos reacciones químicas para obtener una tercera, el valor de la entalpía de la reacción resultante es igual a la suma de las dos:

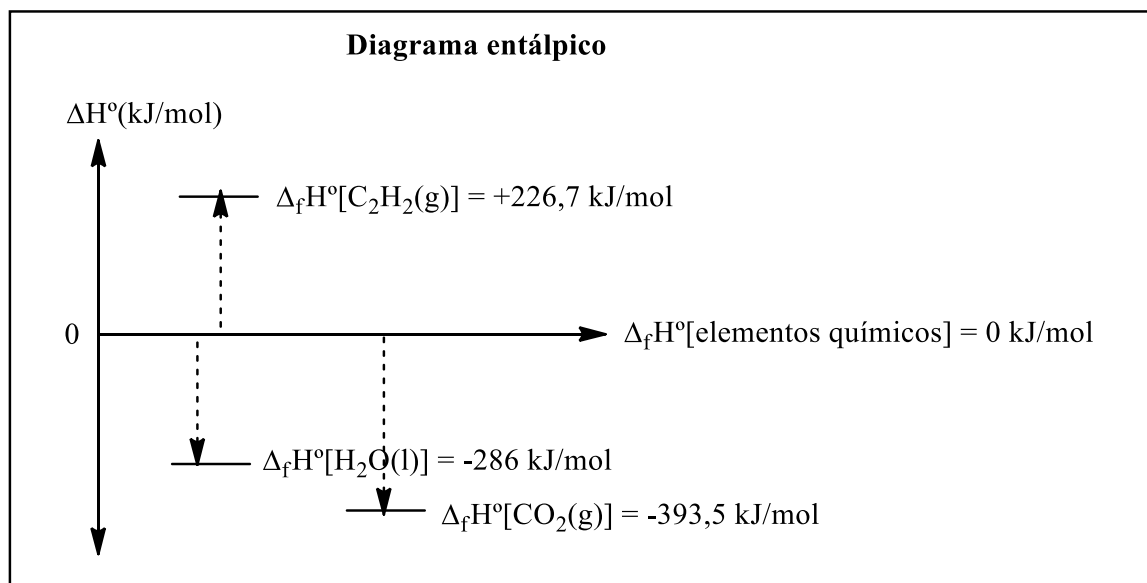


**La entalpía de formación estándar** ( $\Delta_{\text{formación}} H^\circ \equiv \Delta_r H^\circ$ ) es la entalpía de reacción estándar en la formación de un mol de un compuesto desde sus elementos constituyentes en sus estados estándar, que son los estados físicos a la presión de un bar.

Para cada elemento químico puro, en su forma más estable, a la presión de 1 bar y a la temperatura especificada de interés, la entalpía de formación es igual a cero. Por lo que las entalpías de formación estándar de los compuestos son las relativas a las de los elementos en sus estados físicos normales a un bar.

**Ejemplos:** Las entalpías de formación del agua, del dióxido de carbono y del acetileno, vienen dadas por la reacción de formación de 1 mol de cada uno de los compuestos en las condiciones estándar

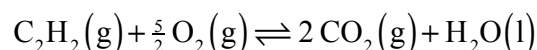
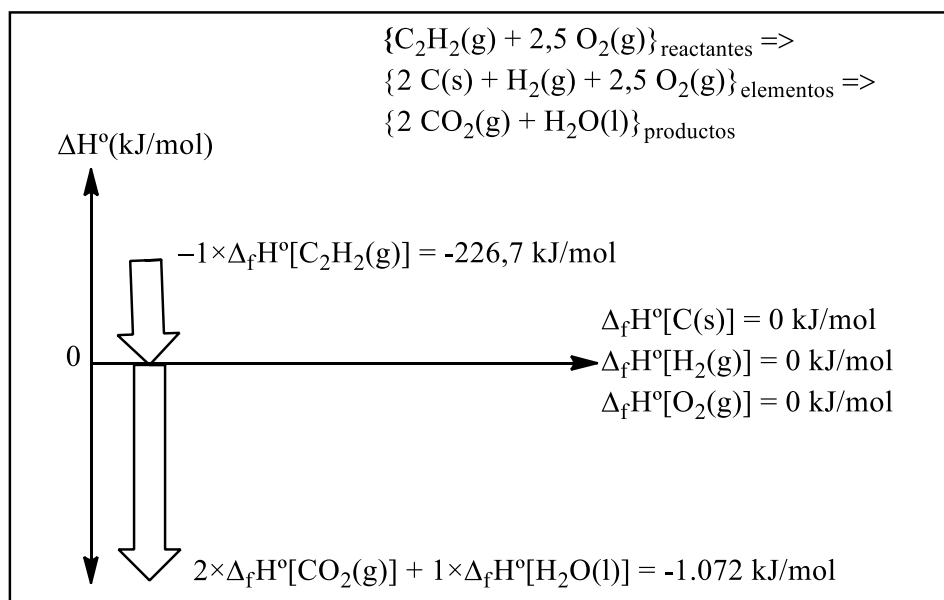




### La entalpía de reacción en términos de la entalpía de formación

Consideramos, conceptualmente, que una reacción procede por descomposición de los reactantes en sus elementos y luego esos elementos forman los productos. El valor de la entalpía de una reacción,  $\Delta_r H^\circ$ , es la suma de las entalpías de descomposición de los reactantes en los elementos y de las entalpías de formación a partir de los elementos en los productos.

Por **ejemplo**, la reacción de combustión del acetileno:



$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 2 \times \Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 1 \times \Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \right\}_{\text{productos}} - \left\{ 1 \times \Delta_f H^\circ [\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] \right\}_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 2 \times \left( -393 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 1 \times \left( -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right\} - \left\{ 1 \times \left( 226,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right\} = -1.072 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 226,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1.299 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g)$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{productos}} v \cdot \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reactantes}} v \cdot \Delta_f H^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \left\{ v_C \cdot \Delta_f H^\circ [C(g)] + v_D \cdot \Delta_f H^\circ [D(g)] \right\} - \left\{ v_A \cdot \Delta_f H^\circ [A(g)] + v_B \cdot \Delta_f H^\circ [B(g)] \right\}$$

### 4.3.4 Ley de Hess: su significado e importancia

La ley de Hess fue enunciada en 1840, cuando la termoquímica aún no se había desarrollado teóricamente, de ahí su gran importancia posterior.

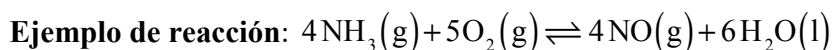
*La ley establece que el calor absorbido o desprendido en una reacción química a presión constante es siempre el mismo, ya se efectúe la reacción de una vez o escalonada en varias etapas.*

Hoy en día, con el desarrollo teórico y el enunciado del primer principio de la termodinámica, la ley de Hess no es una ley fundamental de la termodinámica, ya que se deduce fácilmente del primer principio utilizando la función de estado entalpía.

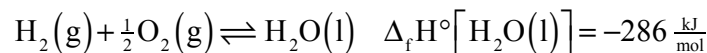
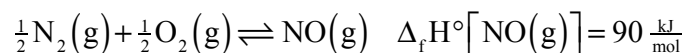
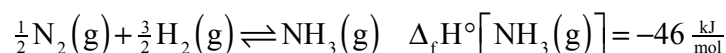
De tal forma que la enunciamos así: **«La entalpía de reacción estándar de una reacción global es la suma de las entalpías estándar de las reacciones individuales en las que la reacción se puede dividir formalmente».**

Esto se debe a que la entalpía es una función de estado, y su valor es independiente del camino entre el estado inicial (reactantes) y el estado final (productos). Por tanto, la entalpía de una reacción puede expresarse como la suma y diferencia apropiada de las entalpías de formación de todos los componentes.

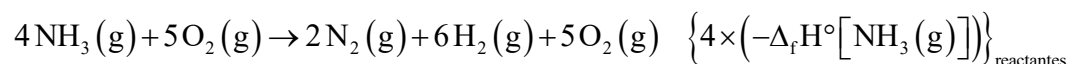
Por lo que se *considera, formalmente, que en cualquier reacción química los reactivos se descomponen en sus elementos químicos y a partir de estos se forman los productos.*



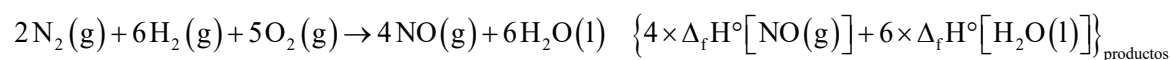
A partir de las entalpías de formación de los tres compuestos de la reacción:



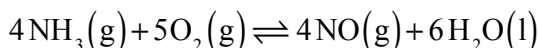
Paso 1: Los reactantes se transforman en los elementos químicos en estado estándar:



Paso 2: Los elementos químicos se transforman en los productos de la reacción:



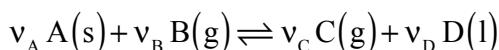
Paso 3: Se suman los dos pasos anteriores y obtenemos la entalpía de la reacción



$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NO}(\text{g})] + 6 \times \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \right\}_{\text{productos}} + \left\{ -4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] \right\}_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta_r H^\circ = \left\{ 4 \times \Delta_f H^\circ\left(90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + 6 \times \Delta_f H^\circ\left(-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right\}_{\text{productos}} - \left\{ 4 \times \Delta_f H^\circ\left(-46 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \right\}_{\text{reactantes}} = -1.172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Por tanto, la entalpía de la reacción es la diferencia entre la suma de las entalpías de formación de los productos de la reacción, multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos, y la suma de las entalpías de formación de los reactantes, multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos.

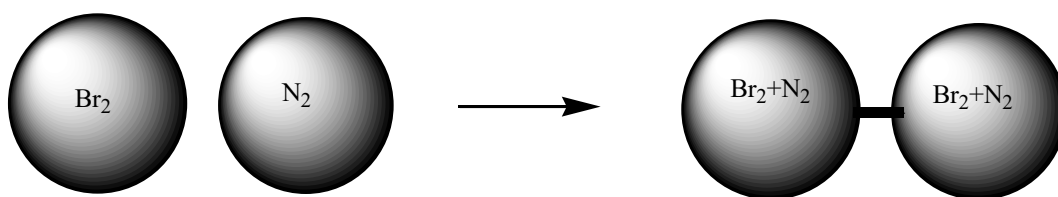


$$\Delta_r H^\circ = \left\{ v_C \times \Delta_f H^\circ[\text{C}(\text{g})] + v_D \times \Delta_f H^\circ[\text{D}(\text{l})] \right\} - \left\{ v_A \times \Delta_f H^\circ[\text{A}(\text{s})] + v_B \times \Delta_f H^\circ[\text{B}(\text{g})] \right\}$$

#### 4.4 Concepto de espontaneidad de las reacciones químicas

En la Naturaleza se observan dos tipos de procesos, los espontáneos y los no espontáneos. Un proceso espontáneo es el que se realiza de tal forma que ningún agente externo los active. Para que se realicen los procesos no espontáneos se necesita una energía en forma de trabajo externo que los realice, sin embargo los espontáneos no requieren ningún tipo de trabajo para que tengan lugar. Por ejemplo:

1. Si un gas está comprimido en un recipiente cerrado sujeto por una válvula, y ésta se abre, el gas se expande espontáneamente hasta que la presión dentro y fuera sean iguales. Sin embargo, no es un proceso espontáneo el que un gas se concentre en un volumen pequeño del sistema a una presión mayor.
2. Si un cuerpo está a una temperatura superior a la de sus alrededores espontáneamente se enfría hasta que las temperaturas se igualen. Sin embargo, si dos cuerpos están en contacto a la misma temperatura no se observa que espontáneamente, al cabo de un tiempo, uno tenga mayor temperatura que el otro.
3. Si se unen los dos gases  $\text{Br}_2$  y  $\text{N}_2$  espontáneamente se mezclan hasta llenar los dos recipientes teniendo la misma concentración en cada uno, sin que haya variación de entalpía ni de energía interna. Y el proceso inverso no se observa en el que los dos gases espontáneamente se separen.



4. Si un hidrocarburo gaseoso está mezclado con oxígeno y salta una chispa eléctrica, el hidrocarburo reacciona espontáneamente con el oxígeno, y se producen dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la reacción inversa, de formación del hidrocarburo a partir de dióxido de carbono y agua, no se ha observado espontáneamente.

El resultado es que *al final de todos los procesos espontáneos se alcanza un equilibrio físico o químico y el sistema permanece estable externamente*. Pero la pregunta es ¿qué es lo que determina un cambio espontáneo?, por el primer principio sabemos que en todo cambio se ha de conservar la energía, si el sistema está aislado la energía interna es constante. Por ejemplo, un gas comprimido y rodeado del vacío se expande espontáneamente y su energía interna no varía. Si durante un cambio espontáneo la energía interna de un sistema decrece, la energía de sus alrededores debe aumentar en la misma cantidad.

Pero los sistemas tienen no sólo energía sino que esta está almacenada con más o menos calidad que va a afectar a su eficacia. Del mismo modo que dos bibliotecas pueden tener el mismo número de libros, una en orden y la otra desordenados, por lo que difieren en la calidad del servicio que pueden ofrecer, así también la energía tiene una faceta cualitativa que afecta a su eficacia. La calidad de la energía almacenada se mide con una magnitud llamada **entropía**. En general, la entropía es una medida de la calidad de la energía, en el sentido de que cuanto más baja sea la entropía, más alta es la calidad de la energía.

#### **4.4.1 Definición termodinámica de entropía**

En 1856, Rudolph Clausius, mientras desarrollaba su enunciado de la Segunda Ley introdujo el término entropía y lo hizo cuantitativamente preciso. Lo logró al definir el cambio de entropía que se produce cuando se transfiere energía a un sistema en forma de calor.

$$\text{Cambio en la entropía } (\Delta S) = \frac{\text{energía suministrada en forma de calor } (Q)}{\text{temperatura a la que se produce la transferencia } (T)} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$$

Así pues, si se suministra una determinada energía en forma de calor a un cuerpo a temperatura ambiente, se produce un aumento de entropía. Si un cuerpo libera energía en forma de calor, entonces el factor «energía suministrada en forma de calor» es negativo y el cambio en la entropía también.

La **entropía S** procede del griego y significa transformación, es **una función de estado** por lo que no depende del tipo de transformación sino de los estados inicial y final.

#### **4.4.2 Segundo principio de la termodinámica**

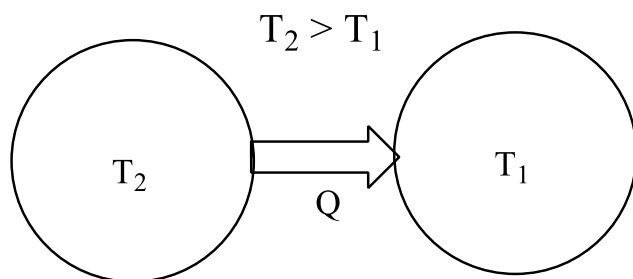
El segundo principio tiene dos enunciados, el de William Thomson (Lord Kelvin) y el de Rudolph Clausius, los dos de 1850. Kelvin dice: «*Ningún proceso es posible en el que el único resultado sea la absorción de calor desde una fuente de calor y su completa transformación en trabajo*», por lo que para que una máquina sea viable necesita un recipiente frío y mientras más frío mayor será el rendimiento de la máquina. Clausius llegó a la siguiente conclusión: «*el calor no fluye de forma natural o espontánea de un cuerpo más frío a uno más caliente*».

Para unificar los dos enunciados de la segunda ley, Clausius publicó en 1860 su segundo gran trabajo en el que dice: «**la entropía de un sistema aislado se incrementa durante un cambio espontáneo:  $\Delta S_{\text{total}} > 0$** ». Siendo el cambio de la entropía total, en un sistema cerrado, la suma del cambio de entropía del sistema y la de sus alrededores:  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$ .

El enunciado de Clausius dice que la entropía no decrece nunca. Así el calor no fluye nunca de lo frío a lo caliente lo que ocurre espontáneamente es lo contrario. En base al segundo principio, el objeto caliente ( $T_2$ ) que pierde energía como calor ( $-Q$ ) disminuye su entropía ( $\Delta S_2 = -Q/T_2$ ), y el objeto frío ( $T_1$ ) que gana la misma energía como calor ( $+Q$ ) aumenta su entropía ( $\Delta S_1 = +Q/T_1$ ), siendo el aumento de la entropía del objeto frío mayor que la disminución de la entropía del objeto caliente.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{+Q}{T_1} + \frac{(-Q)}{T_2} > 0$$





$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{+Q}{T_1} + \frac{(-Q)}{T_2} > 0$$

Luego el balance global es un aumento de entropía.

Por lo que en el mundo la energía es constante y la entropía tiende al máximo.

Pero la comprensión de la entropía no llegó hasta que se conoció la estructura atómico-molecular de la materia. Fue Ludwig **Boltzmann** (1844-1906) quien demostró que la entropía es una medida del desorden: cuanto mayor sea el desorden, mayor es la entropía. Un sólido tiene sus átomos o moléculas más ordenados, en términos de localización, que un líquido en el que se pueden mover, y aún más que en un gas en el que se pueden mover más. Por lo que un sólido tiene menos entropía que un líquido y un gas tiene una entropía todavía mayor.

Así, al mezclar dos gases, que ocupan cada uno el mismo volumen, las moléculas en el estado final se pueden mover sobre un volumen que es el doble que en el estado inicial, y la probabilidad de localizar una molécula en el estado final es menor que en el inicial. Si al sistema se le comunica energía aumentará el desorden molecular y tendremos menos probabilidad de localizar las moléculas.

Para calcular la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema se ha de hacer de una forma reversible. El proceso **reversible** es aquel en el que el sistema **permanece esencialmente en equilibrio durante el proceso entero**. Es un proceso ideal en el que un sistema puede pasar de un estado a otro sin pérdida de energía. Su equivalente en mecánica es el movimiento sin rozamiento.  $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$

**Ejemplo:** Calcula el cambio de entropía para la expansión isoterma de 1 mol de un gas desde un volumen inicial a otro final que es doble.

En una expansión isoterma la temperatura es constante y por tanto no varía la energía interna del sistema, luego el calor absorbido durante el proceso tiene que ser igual al trabajo realizado por el sistema en la expansión isoterma.

$$T = \text{cte} \Rightarrow \{\Delta U = 0\} \Rightarrow \Delta U = 0 = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por}} \Rightarrow Q_{\text{abs}} = W'_{\text{por}}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta W'_{\text{rev}} = \frac{1}{T} \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = 1 \text{ mol} \times 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \times \ln 2 = 5,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

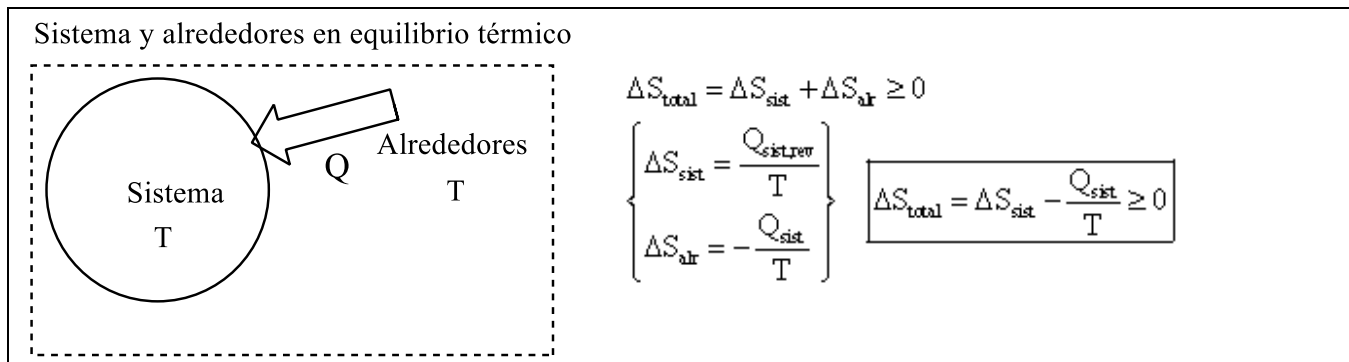
#### 4.4.3 Desigualdad de Clausius

- En un **sistema aislado**, después de un proceso **irreversible**, la variación de entropía en el sistema será mayor que cero:  $\Delta S_{\text{total}} > 0$ . Si el proceso es **reversible** la variación de entropía será cero:  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ .
- En un **sistema cerrado**, después de un proceso **irreversible**, la variación de entropía del universo será mayor que cero, siendo la variación de entropía del universo la suma de la del sistema y la de los alrededores del sistema:  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$ .

En un sistema aislado:  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ . En un sistema cerrado:  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0$ . En un **sistema cerrado** y para una transformación **reversible**, isotérmica y no isotérmica, la entropía se define como:

$$\left\{ \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \right\} \quad \left\{ \Delta T \neq 0 \Rightarrow \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \right\}$$

En un **sistema cerrado en equilibrio térmico con sus alrededores**:  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0$

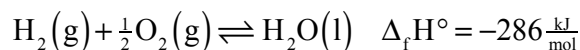


$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{\text{sist}} = \frac{Q_{\text{sist,rev}}}{T} \\ \Delta S_{\text{alr}} = -\frac{Q_{\text{sist}}}{T} \end{array} \right\} \quad \boxed{\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{Q_{\text{sist}}}{T} \geq 0}$$

La **desigualdad de Clausius**,  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{Q_{\text{sist}}}{T} \geq 0$ , es una de las formas de expresar la segunda ley de la termodinámica.

### Ejemplo:

Calcula el cambio de entropía en los alrededores cuando se forma 1 mol de agua líquida a partir de sus elementos en las condiciones estándar a 298 K.

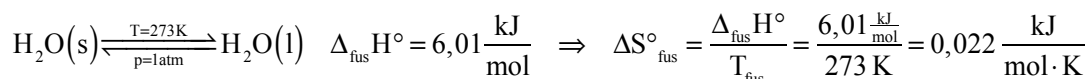


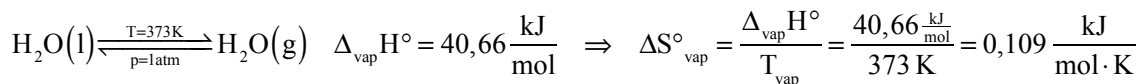
El calor desprendido en la formación del agua se suministra a los alrededores:

$$Q_{\text{alr}} = -\Delta_f H^\circ = 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta S_{\text{alr}} = \frac{Q_{\text{alr}}}{T} = \frac{286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{298 \text{ K}} = 0,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

El resultado es que se produce un aumento de la entropía de los alrededores debida al calor que se le suministra.

**Ejemplo:** Calcula el cambio de entropía del sistema cuando 1 mol de agua hielo, a 273 K y 1 atm, se transforma en agua líquida. Posteriormente, calcula el cambio de entropía si 1 mol de agua líquida se transforma en vapor, a 1 atm y 373 K.





### Obtención de la función entropía:

$$1^{\text{a}} \text{ Ley: } dU = \delta Q_{\text{rev}} - \delta W'_{\text{rev}} \Rightarrow \delta Q_{\text{rev}} = dU + \delta W'_{\text{rev}} = C_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

El calor no es una función de estado por lo que la parte derecha de la ecuación no es una diferencial exacta. Es decir, no puede escribirse como la derivada de alguna función de T y V. El primer término puede escribirse como la derivada de una función de T ya que  $C_v$  es función sólo de T, sin embargo, el segundo término no puede escribirse como una derivada porque T depende de V. Este término es un trabajo por lo que  $W'_{\text{rev}}$  depende del camino. Si dividimos la ecuación por T obtenemos una diferencial exacta:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_v dT = d \left[ \int C_v dT + \text{cte} \right] \\ \frac{nRT}{V} dV \neq d \left[ \int \frac{nRT}{V} dV + \text{cte} \right] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \delta Q_{\text{rev}} = dU + \delta W'_{\text{rev}} = C_v dT + \frac{nRT}{V} dV \\ \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = dS \end{array} \right\} \left\{ \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint dS = 0 \right.$$

Por tanto, si añadimos energía como calor a un sistema su entropía se incrementa porque se incrementa su desorden térmico. Además, como  $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = dS$ , la energía entregada como calor contribuye más a incrementar la entropía (desorden) si la temperatura es baja que alta. Al bajar la temperatura baja el desorden.

### 4.4.4 La energía de Gibbs (función de Gibbs) y la energía de Helmholtz (función de Helmholtz)

Las energías de Gibbs y de Helmholtz se utilizan para determinar si un proceso es espontáneo y el trabajo que se puede obtener (energía libre).

Si consideremos un **sistema cerrado en equilibrio térmico con sus alrededores a una temperatura T**, cuando se produce un cambio en el sistema y hay una transferencia de energía como calor entre el sistema y sus alrededores aplicamos la desigualdad de Clausius:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{Q_{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

Esta desigualdad la podemos desarrollar de dos formas (en función de las condiciones) si el proceso ocurre a volumen constante o a presión constante:

#### Volumen constante:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta U_{\text{sist}}}{T} > 0 \Rightarrow \Delta U_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} < 0 \Rightarrow \Delta A_{(T=\text{cte})} = \Delta U - T \Delta S < 0$$

#### Presión constante:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} > 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} < 0 \Rightarrow \Delta G_{(T=\text{cte})} = \Delta H - T \Delta S < 0$$

**Las funciones de Gibbs ( $G = H - T \cdot S$ ) y de Helmholtz ( $A = U - T \cdot S$ ) son funciones de estado.**

La energía de Helmholtz se denomina A (Arbeit, trabajo en alemán) y es igual a la diferencia entre la energía interna y el producto de la temperatura por la entropía.

La energía de Gibbs se denomina G y es igual a la diferencia entre la entalpía y el producto de la temperatura por la entropía.

Demostración:

$$\Delta A_{(T=\text{cte})} = \Delta U - T\Delta S \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta U = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}} \\ T\Delta S = Q_{\text{abs}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \Delta A = -W'_{\text{por-sistema}} \\ \Delta A = -W'_{\text{por-sistema}(\text{expansión})} - W'_{\text{por-sistema}(\text{no-expansión})} \\ \Delta A = -W'_{\text{por-sistema}(\text{máximo})} \end{array} \right.$$

$$\Delta G_{(T=\text{cte})} = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} H = U + pV \\ \Delta H = \Delta U + p\Delta V \\ \Delta U = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}} \\ T\Delta S = Q_{\text{abs}} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \Delta G = p\Delta V - W'_{\text{por-sistema}} \\ \Delta G = p\Delta V - W'_{\text{por}(\text{expansión})} - W'_{\text{por}(\text{no-expansión})} \\ \Delta G = -W'_{\text{por}(\text{no-expansión})} \end{array} \right.$$

<b>Función de Gibbs: <math>G = H - T \cdot S</math></b>	<b>Función de Helmholtz: <math>A = U - T \cdot S</math></b>
Para un sistema cerrado a $p = \text{cte.}$ , $T = \text{cte.}$	Para un sistema cerrado a $V = \text{cte.}$ , $T = \text{cte.}$
$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} > 0$ $\Delta H_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} < 0$ $\Delta G_{(T=\text{cte})} = \Delta H - T\Delta S < 0$	$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta U_{\text{sist}}}{T} > 0$ $\Delta U_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} < 0$ $\Delta A_{(T=\text{cte})} = \Delta U - T\Delta S < 0$
$\Delta G_{(T=\text{cte})} = \Delta H - T\Delta S$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = \Delta U + p\Delta V \\ \Delta U = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}} \\ T\Delta S = Q_{\text{abs}} \end{array} \right.$ $\Delta G = p\Delta V - W'_{\text{por}}$ $\Delta G = p\Delta V - W'_{\text{por}(\text{expansión})} - W'_{\text{por}(\text{no-expansión})}$ $\Delta G = -W'_{\text{por}(\text{no-expansión})}$	$\Delta A_{(T=\text{cte})} = \Delta U - T\Delta S$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por-sistema}} \\ T\Delta S = Q_{\text{abs}} \end{array} \right.$ $\Delta A = -W'_{\text{por}} = -W'_{\text{por}(\text{expansión})} - W'_{\text{por}(\text{no-expansión})}$ $\Delta A = -W'_{\text{por-sistema}(\text{máximo})}$

La **energía libre de Gibbs** es una magnitud que nos expresa si un proceso químico se produce espontáneamente en unas determinadas condiciones de **presión y temperatura**.

Consideremos un sistema químico cerrado, en equilibrio térmico con sus alrededores y siendo la presión externa constante durante la transformación ( $p$  y  $T$  constantes). A partir, de la desigualdad de Clausius, podemos obtener la forma de expresar qué cambios químicos son espontáneos tomando solamente las propiedades del sistema.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alr}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

$$T \cdot \Delta S_{\text{total}} = T \cdot \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}} \geq 0$$

$$\Delta G_{\text{sist}} = -T \cdot \Delta S_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sist}} - T \cdot \Delta S_{\text{sist}} \leq 0$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} = -W'_{\text{por-sistema (no-expansión)}} < 0 \quad (\text{proceso espontáneo})$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} = 0 \quad (\text{proceso reversible})$$

La función de Gibbs depende de la presión y de la temperatura y es una función de estado, ya que lo son la entalpía, la temperatura y la entropía.

**Energía libre de Gibbs de una reacción química es el incremento de la función de Gibbs que acompaña a la reacción química.**

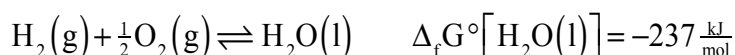
Una reacción química será espontánea, a presión y temperatura constantes, cuando la energía libre de Gibbs del sistema sea menor que cero. Si la energía libre de Gibbs es cero el proceso es reversible y, se dice, que la reacción directa y la inversa se están realizando en condiciones de equilibrio químico.

**La función de Gibbs es una función de estado que depende de la presión, de la temperatura y del estado físico de las sustancias.** Por tanto, tenemos que definir unas variables que nos fijen el estado de un sistema. Igual que se hizo con la entalpía. **El estado estándar de una sustancia pura es su forma más estable a una presión de 1 bar y a una temperatura de 25°C (298,15 K).**

*La energía libre de Gibbs de formación estándar, de un compuesto químico, es el incremento de la función de Gibbs, por unidad de cantidad de sustancia, cuando un compuesto se forma a partir de sus elementos en sus fases de referencia, estando todas las sustancias en sus estados estándar a la temperatura especificada.*

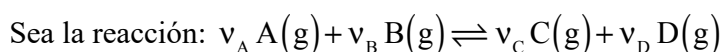
*Los valores de la energía libre de Gibbs para los elementos químicos se definen como cero.*

**Ejemplo:** La energía libre de Gibbs de formación del agua vendrá dada por la reacción de formación de 1 mol de agua en las condiciones estándar



Este dato nos indica que la formación del agua, en las condiciones estándar, es un proceso espontáneo. Si queremos conocer si una reacción química es espontánea en unas condiciones de P y T, determinaremos el incremento de la función de Gibbs de la reacción, si es negativa es espontánea y si es positiva será espontánea la reacción inversa.

Para determinar el incremento de la función de Gibbs de una reacción cualquiera, lo podemos hacer de **dos formas**.



**1ª)** Se calcula la energía libre de Gibbs de la reacción conociendo las energías libres de Gibbs de formación de los productos y de los reactivos

$$v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g)$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{productos}} v \cdot \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{reactantes}} v \cdot \Delta_f G^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \{v_C \cdot \Delta_f G^\circ[C(g)] + v_D \cdot \Delta_f G^\circ[D(g)]\} - \{v_A \cdot \Delta_f G^\circ[A(g)] + v_B \cdot \Delta_f G^\circ[B(g)]\}$$

Ejemplo de reacción:



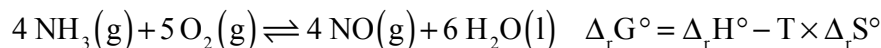
$$\Delta_r G^\circ = [4 \times \Delta_f G^\circ[\text{NO}(g)] + 6 \times \Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)]] - [4 \times \Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(g)]]$$

2ª) Se calcula la energía libre de Gibbs de la reacción conociendo las entalpías de formación y las entropías de formación de los reactivos y de los productos:

$$v_A A(g) + v_B B(g) \rightleftharpoons v_C C(g) + v_D D(g) \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{productos}} v \cdot \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reactantes}} v \cdot \Delta_f H^\circ = \{v_C \cdot \Delta_f H^\circ[C(g)] + v_D \cdot \Delta_f H^\circ[D(g)]\} - \{v_A \cdot \Delta_f H^\circ[A(g)] + v_B \cdot \Delta_f H^\circ[B(g)]\}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{productos}} v \cdot S^\circ - \sum_{\text{reactantes}} v \cdot S^\circ = \{v_C \cdot S^\circ[C(g)] + v_D \cdot S^\circ[D(g)]\} - \{v_A \cdot S^\circ[A(g)] + v_B \cdot S^\circ[B(g)]\}$$



$$\Delta_r H^\circ = [4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NO}(g)] + 6 \times \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)]] - [4 \times \Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(g)]]$$

$$\Delta_r S^\circ = [4 \times S^\circ[\text{NO}(g)] + 6 \times S^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)]] - [4 \times S^\circ[\text{NH}_3(g)] + 5 \times S^\circ[\text{O}_2(g)]]$$

#### 4.4.5 Tipos de reacciones químicas y análisis de su espontaneidad

Tipo de reacción	Entalpía: $\Delta_r H^\circ$	Entropía: $\Delta_r S^\circ$	Energía libre de Gibbs: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$	Temperatura espontánea: $\Delta_r G^\circ = -T \cdot \Delta S_{\text{total}} < 0$
Exotérmica y $\Delta_r S^\circ > 0$	$< 0$	$> 0$	$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ $- \Delta_r H^\circ  - T \cdot  \Delta_r S^\circ  < 0$	A cualquier T
Exotérmica y $\Delta_r S^\circ < 0$	$< 0$	$< 0$	$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ $- \Delta_r H^\circ  + T \cdot  \Delta_r S^\circ  < 0$ $ \Delta_r H^\circ  > T \cdot  \Delta_r S^\circ $	$T <  \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ $
Endotérmica y $\Delta_r S^\circ > 0$	$> 0$	$> 0$	$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ $ \Delta_r H^\circ  - T \cdot  \Delta_r S^\circ  < 0$ $ \Delta_r H^\circ  < T \cdot  \Delta_r S^\circ $	$T >  \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ $
Endotérmica y $\Delta_r S^\circ < 0$	$> 0$	$< 0$	$\Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ < 0$ $ \Delta_r H^\circ  + T \cdot  \Delta_r S^\circ  < 0$	Nunca espontánea

#### 4.4.6 Variación de la función de Gibbs con la temperatura

Considera la función de Gibbs a dos temperaturas:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_1 \approx \Delta H_2 = \Delta H \\ \Delta S_1 \approx \Delta S_2 = \Delta S \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \Delta G_1 = \Delta H - T_1 \Delta S \\ \Delta G_2 = \Delta H - T_2 \Delta S \end{array} \right.$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \left\{ \Delta G_2 = \Delta H - T_2 \left( \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right) \right.$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta H}{T_2} - \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} = \frac{\Delta H}{T_2} - \frac{\Delta H}{T_1} + \frac{\Delta G_1}{T_1} = \frac{\Delta G_1}{T_1} + \Delta H \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**Ecuación de Gibbs-Helmholtz:** 
$$\boxed{\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} + \Delta H \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

#### **4.4.7 Análisis de la espontaneidad en función de la temperatura mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz:**

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} + \Delta H \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta G_2 = T_2 \left[ \frac{\Delta G_1}{T_1} + \Delta H \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = \frac{T_2 \Delta G_1}{T_1} + \frac{T_2 \Delta H}{T_2} - \frac{T_2 \Delta H}{T_1} = \frac{T_2 \Delta G_1}{T_1} + \Delta H - \frac{T_2 \Delta H}{T_1}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H - T_2 \left( \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right)$$

$$\Delta G_2 < 0 \left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -|\Delta H| + T \times \left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right| < 0 \\ T \times \left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right| < |\Delta H| \end{array} \right\} \Rightarrow T < \frac{|\Delta H|}{\left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right|}$$

$$\Delta G_2 < 0 \left\{ \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |\Delta H| - T \times \left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right| < 0 \\ |\Delta H| < T \times \left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right| \end{array} \right\} \Rightarrow T > \frac{|\Delta H|}{\left| \frac{\Delta H - \Delta G_1}{T_1} \right|}$$

#### **4.4.8 Significado físico de la función de Gibbs**

«La función de Gibbs nos mide el trabajo máximo de no expansión realizado por el sistema».

$$\boxed{\Delta G_{p,T} = -W'_{\text{por(no-expansión)}} = -q\xi = -It\xi = W_{\text{sobre(eléctrico)}}$$

**Demostración:** Primer principio para un sistema cerrado si la presión es constante ( $p = cte$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \begin{cases} \Delta H = \Delta U + p\Delta V \\ \Delta U = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{por}} = Q_{\text{abs}} - (W'_{\text{mecánico}} + W'_{\text{eléctrico}}) = Q_{\text{abs}} - (p\Delta V + W'_{\text{eléctrico}}) \\ Q_{\text{abs}} = T\Delta S \end{cases}$$

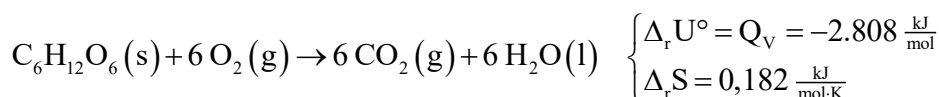
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = [Q_{\text{abs}} - (p\Delta V + W'_{\text{eléctrico}})] + p\Delta V = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{eléctrico}}$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_{\text{abs}} - W'_{\text{eléctrico}} - T\Delta S = -W'_{\text{eléctrico}}}$$

**Ecuación fundamental de la termodinámica química:**  $dG = Vdp - SdT$

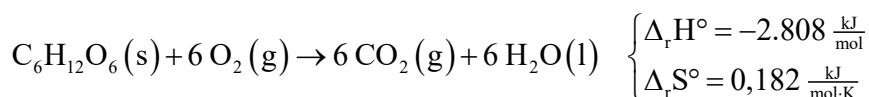
$$\begin{cases} H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp & \begin{cases} dU = dq - pdV \\ dq_{\text{rev}} = TdS \end{cases} \\ G = H - TS \Rightarrow \begin{cases} dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT \\ \boxed{dG = Vdp - SdT} \end{cases} \end{cases}$$

**Ejemplo:** Calcula el calor que se obtiene a presión constante, y el trabajo, cuando 1 mol de glucosa se quema a dióxido de carbono y agua, a 25°C, en un calorímetro se obtiene:



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + p\Delta V = \Delta_r U^\circ + \Delta v_{\text{gas}} RT = \Delta_r U^\circ = Q_V = -2.808 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

**Ejemplo:** Calcula la energía que se puede disponer para el sustento muscular y la actividad nerviosa por la combustión de 1 mol de glucosa en las condiciones estándar a la temperatura de 37°C. Siendo la entropía de la reacción de +182,4 J/(mol·K).



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -2.808 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - (310 \text{ K} \times 0,182 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) = -2.865 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$W'_{\text{por,e}} = -\Delta_r G^\circ = 2.865 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

#### 4.4.9 Dependencia de la función de Gibbs con la presión, la temperatura y el número de moles

**Ecuación fundamental de la termodinámica química:**  $dG = Vdp - SdT$

$$\begin{cases} H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp & \begin{cases} dU = dq - pdV \\ dq_{\text{rev}} = TdS \end{cases} \\ G = H - TS \Rightarrow \begin{cases} dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT \\ \boxed{dG = Vdp - SdT} \end{cases} \end{cases}$$

#### Concepto de energía de Gibbs molar parcial o potencial químico

Una magnitud molar parcial de una sustancia en una mezcla es el cambio en esa magnitud cuando se añade un mol de esa sustancia a la mezcla. Por ejemplo, imagine que tenemos una enorme cantidad de agua a 25°C, si le añadimos 1 mol de agua el volumen se incrementa en 18 cm<sup>3</sup>, por lo que decimos que el volumen



molar del agua es  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Sin embargo, cuando añadimos 1 mol de agua a una cantidad grande de etanol el volumen se incrementa en  $14 \text{ cm}^3$ , luego el volumen molar parcial del agua en etanol es de  $14 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Siendo el volumen molar parcial del agua:

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p, T, n'}$$

Si la composición de una mezcla cambia, el volumen total será:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{p, T, n_{\text{etanol}}} dn_{\text{H}_2\text{O}} + \left( \frac{\partial V}{\partial n_{\text{etanol}}} \right)_{p, T, n_{\text{H}_2\text{O}}} dn_{\text{etanol}} \quad \left\{ V_t = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{V}_{\text{etanol}} n_{\text{etanol}} \right.$$

Para una mezcla de dos sustancias A y B, se define la **energía de Gibbs molar parcial de A**:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} \quad \left\{ G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \right.$$

La **energía de Gibbs molar parcial**, llamada el **potencial químico**  $\mu$ , es la pendiente de la curva de la energía de Gibbs frente a la cantidad del componente, con la presión y temperatura (y las cantidades de las otras especies) constante. Para una **sustancia pura A**, el potencial químico  $\mu_A^*$  es igual a:  $\mu_A^* = \frac{G^*}{n_A} = G_m^*$ .

Siendo  $G_m^*$  la energía de Gibbs molar, el superíndice \* unido a un símbolo indica la propiedad de la sustancia pura. De la misma forma que el superíndice ° unido a un símbolo indica una magnitud termodinámica estándar. Por lo que G puede cambiar cuando lo hace p, T y cuando cambia la composición de A y B:

$$\boxed{dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots}$$

Esta expresión es la **ecuación fundamental de la termodinámica química**.

A presión y temperatura constante:  $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$

**Variación de la función de Gibbs con la presión:**  $\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left\{ \Delta G = G_{p_f} - G_{p_i} = \int_i^f V dp \right.$

**Sólidos y líquidos:** En sólidos y líquidos los volúmenes molares varían muy poco con los cambios de la presión, por lo que podemos considerar el volumen V como una constante y sacarlo fuera de la integral.

$$G_{m(p_f)} - G_{m(p_i)} = \int_i^f V_m dp = V_m \int_i^f dp = V_m (p_f - p_i) \quad \left\{ \Delta G_m = V_m \cdot \Delta p \right.$$

**Gases:** En los gases sí varía el volumen molar con la presión.

$$G_{(p_f)} - G_{(p_i)} = \int_i^f V dp = nRT \int_i^f \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$G_{(p)} = G^\circ + nRT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \left\{ G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right\} \quad \left\{ \mu_m = \mu_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right.$$

Siendo  $\mu^\circ$  el potencial químico estándar, el potencial químico del gas puro a 1 bar.

**Variación de la función de Gibbs con la temperatura: Ecuación de Gibbs-Helmholtz**

$$\left\{ \begin{array}{l} H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad \left\{ \begin{array}{l} dU = dq - pdV \\ dq_{\text{rev}} = TdS \end{array} \right\} \\ G = H - TS \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT \\ \boxed{dG = Vdp - SdT} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$(dG)_{p,T} = Vdp - SdT \quad \left\{ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p=\text{cte}} = -S = \frac{G-H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T} \right\} \left\{ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T} \right\}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + G \frac{d \left( \frac{1}{T} \right)}{dT} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p + G \left( -\frac{1}{T^2} \right) = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \int_i^f d \left( \frac{G}{T} \right) = \int_i^f -\frac{H}{T^2} dT \Rightarrow \frac{G_f}{T_f} - \frac{G_i}{T_i} = \frac{H}{T_f} - \frac{H}{T_i}$$

$$\frac{\Delta G_f}{T_f} - \frac{\Delta G_i}{T_i} = \Delta H \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

**Concepto de fugacidad y de actividad:** Los conceptos de fugacidad y de actividad surgen para ajustar las expresiones de las mezclas reales tomando en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal.

**Gases:** la energía de Gibbs molar o potencial químico de un gas perfecto a una presión  $p$  viene dada por una expresión en la que la energía de Gibbs depende del logaritmo de la presión:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ} \end{array} \right.$$

Sin embargo para un gas real la representación de  $G_m/p$  no es exactamente la misma, ya que a presiones medias hay fuerzas atractivas entre las moléculas y la presión real es inferior, por lo que la energía molar de Gibbs es inferior a la ideal. Por el contrario, a presiones altas son dominantes las fuerzas repulsivas entre las moléculas y la presión real es mayor que la ideal, por lo que la energía de Gibbs molar es mayor que la ideal. Por lo que para adaptar la ecuación anterior a la presión verdadera, o presión efectiva, sustituimos  $p$  por  $f$  y le llamamos **fugacidad** (tendencia a escapar). La fugacidad, una función de la presión y de la temperatura, se define así para que la relación anterior sea exacta.

$$G_{m(p,T)} = G_{m(T)}^\circ + RT \ln \frac{f(p,T)}{f^\circ} = G_{m(T)}^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ} \quad \left\{ \begin{array}{l} f(p,T) \rightarrow p \text{ cuando } p \rightarrow 0 \\ f^\circ = p^\circ = 1 \text{ bar} \end{array} \right.$$

El estado estándar de un gas real es tomado como el correspondiente de un gas ideal a 1 bar, en otras palabras, el estado estándar de un gas real es de un bar después de que se haya ajustado a comportamiento ideal,  $f^\circ = p^\circ = 1 \text{ bar}$ .

**Líquidos:** Para tratar las propiedades de las mezclas de líquidos necesitamos conocer cómo varía la energía de Gibbs de un líquido con la composición. Para calcular sus valores consideramos que en equilibrio el potencial químico de una sustancia en forma de vapor debe ser igual a su potencial químico en el líquido. El potencial químico de una sustancia pura es  $\mu_A^*$  y el potencial químico de la sustancia A en el vapor es

$$\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}. \text{ En equilibrio los dos potenciales químicos son iguales: } \mu_A^* = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}. \text{ Si hay otra}$$

sustancia en el líquido, un soluto, el potencial químico de A:  $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$ . Combinando las dos ecuaciones anteriores, y eliminando el potencial químico estándar, se obtiene  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$ .

Estados estándar				
Componente	Base	Estado estándar	Potencial químico	Límites
Sólido puro y líquido puro		$a = 1$ ( $p^\circ = 1$ bar)		
Disolvente	Ley de Raoult de $p_A = x_A p_A^*$	Disolvente puro	$\mu = \mu^* + RT \ln a$ $a = \frac{p}{p^*} = \gamma x$	$\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 1$ (disolvente puro)
Soluto	Ley de Henry $p_B = x_B K_B$	1. Un estado hipotético de soluto puro. 2. Un estado hipotético del soluto a molalidad $m^\circ$	$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$ $a = \frac{p}{K} = \gamma x$ $a = \gamma \frac{m}{m^\circ}$	$\gamma \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$ cuando $m \rightarrow 0$

Cuando la disolución no obedece la ley de Raoult escribimos:  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$ . La magnitud  $a_A$  es la actividad de A, que es un tipo de fracción molar efectiva, como la fugacidad es una presión efectiva.

**Ejemplo:** La presión de vapor de una disolución 0,500 M de  $\text{KNO}_3$  a  $100^\circ\text{C}$  es 749,7 Torr, por lo que la actividad del agua en esa disolución a esta temperatura es  $a = 749,7\text{Torr}/760,0\text{Torr} = 0,9864$ .

## 4.5 Cuestiones y problemas de Termoquímica

Presión:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = d_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h = 13.590(\text{kg/m}^3) \times 9,81(\text{m/s}^2) \times 0,76\text{m} = 101.325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

Energía:  $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{m} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ bar} \times 10^3 \text{ L} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L}$

$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,08314 \text{ bar} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 0,0820 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Entalpías de formación ( $\Delta_f H^\circ$ ), energías de Gibbs de formación ( $\Delta_f G^\circ$ ) y entropías ( $S^\circ$ )														
Estándar (1· bar)	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	NO
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0	-242	-286	-394	-75	227	52	-104	-126	-297	-396	-21	-46	90
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	0	-229	-237	-394	-51	209	68	-23,5	-17	-300	-371	-34	-16,5	87
$S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	205	189	70	214	186	201	220	270	310	248	257	205	192	211

### Problemas de Termoquímica

1) Determina el calor que se desprende cuando se queman totalmente 100 g de dióxido de azufre, en las condiciones estándar, siendo la reacción:  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g})$ . Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -297 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] = -396 \text{ kJ/mol}$ ;  $P_a(\text{S}) = 32$ ;  $P_a(\text{O}) = 16$ . [-154,7 kJ]

2) En la combustión del hidrocarburo propano se desprenden 1560,2 kJ/mol, y en la combustión del hidrocarburo propeno se desprenden 1411,3 kJ/mol. Calcule la entalpía de la reacción de hidrogenación del propeno a propano:  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ . Dato:  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ . [-137,1 kJ/mol]

3) Calcular el calor desarrollado, en las condiciones estándar, al quemar 1 m<sup>3</sup> de metano, siendo la reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -75 \text{ kJ/mol}$ . [-35.962,6 kJ]

4) Sabemos que la fusión del hielo a la presión de 1 atm se produce a la temperatura de 0°C, y necesita una transferencia de energía calorífica  $Q_p = 6,01 \text{ kJ/mol}$ . Por otra parte, la vaporización del agua líquida a la presión de 1 atm se produce a 100°C, y la transferencia de energía calorífica necesaria es  $Q_p = 40,7 \text{ kJ/mol}$ . Sabemos que el volumen molar del hielo es de 0,0196 L/mol, que el del agua líquida es de 0,0180 L/mol, y el del agua vapor es de 30,6 L/mol. Determine el valor de  $Q_v$ : a) en la fusión del hielo; b) en la vaporización del agua líquida. [a)  $Q_v = 6,01 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $Q_v = 37,6 \text{ kJ/mol}$ ]

5) La entalpía de formación del agua líquida, a 298 K y  $10^5 \text{ Pa}$ , es de -286 kJ/mol. Calcule el calor de la reacción de la formación de 1 mol de agua líquida, en las mismas condiciones de presión y temperatura, pero a volumen constante. Datos:  $d_{\text{agua}} = 1 \text{ g/mL}$ ;  $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [ $Q_v = -282,3 \text{ kJ/mol}$ ]

6) Sea un calorímetro, de capacidad calorimétrica  $C_v = 641 \text{ J/K}$ , a la temperatura de 298 K. Se queman 0,3212 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) y la temperatura en el interior del calorímetro sube 7,793 K. Calcule: a) la energía interna molar estándar de combustión de la glucosa; b) la entalpía molar estándar de combustión de la glucosa; c) la entalpía estándar de formación de la glucosa. Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ;  $P_a(\text{C}) = 12$ ;  $(\text{H}) = 1$ ;  $(\text{O}) = 16$ . [a)  $Q_v = -2799 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $Q_p = Q_v$ ; c) -1280,7 kJ/mol]

7) Calcule: a) la entalpía de disociación del enlace H-I en la reacción:  $\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}(\text{g}) + \text{I}(\text{g})$ ; b) la energía interna de disociación del mismo enlace. Datos: entalpía de formación del yoduro de hidrógeno:  $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$   $\Delta_f H^\circ[\text{HI}(\text{g})] = 25,9 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de disociación del dihidrógeno:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g})$   $\Delta_d H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 436 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de disociación del diyodo:  $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$   $\Delta_d H^\circ[\text{I}_2(\text{s})] = 152,5 \text{ kJ/mol}$ . [268 kJ/mol; 265,5 kJ/mol]

8) Calcule la entalpía de disociación del enlace C-H en la molécula de metano mediante el proceso  $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + 4 \text{H}(\text{g})$ . Datos: entalpía de sublimación del carbono,  $\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$   $\Delta_s H^\circ[\text{C}(\text{s})] = 711 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía

de disociación del hidrógeno,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g})$   $\Delta_{\text{d}}H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 436 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de formación del metano,  $\text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$   $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -75 \text{ kJ/mol}$ . [ $\Delta_{\text{d}}H^\circ(\text{C-H}) = 414,5 \text{ kJ/mol}$ ]

**9)** Calcule: a) la entalpía de atomización del amoníaco:  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}(\text{g}) + 3 \text{H}(\text{g})$   $\Delta_{\text{at}}H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})]$ ; b) la energía interna de atomización del amoníaco:  $\Delta_{\text{at}}U^\circ[\text{NH}_3(\text{g})]$ ; c) la entalpía del enlace  $\Delta_{\text{d}}H^\circ(\text{N-H})$ . Datos: entalpía de disociación del hidrógeno:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g})$   $\Delta_{\text{d}}H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 436 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de disociación del dinitrógeno:  $\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}(\text{g})$   $\Delta_{\text{d}}H^\circ[\text{N}_2(\text{g})] = 945 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de formación del amoníaco:  $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$  [a)  $\Delta_{\text{at}}H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = 1.172,5 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_{\text{at}}U^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = 1.165 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $\Delta_{\text{d}}H^\circ(\text{N-H}) = 390,8 \text{ kJ/mol}$ ]

**10)** Mediante una resistencia eléctrica se evaporan 0,798 g de agua líquida. Por la resistencia, que está unida a una fuente de alimentación de fem 12 V, ha pasado una corriente eléctrica de intensidad 0,50 A durante 300 s. Calcule en el punto de ebullición a 373 K: a) el cambio de entalpía molar; b) la energía interna molar; c) el trabajo molar realizado por el sistema en la evaporación. Dato:  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [a) 40,6 kJ/mol; b) 37,5 kJ/mol; c) 3,1 kJ/mol]

**11)** Calcule: a) la entalpía molar estándar de combustión del hidrocarburo líquido etilbenceno; b) el trabajo realizado sobre el sistema en la combustión a 298 K. Datos:  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{C}_8\text{H}_{10}(\text{l})] = -12,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [a) -4.569,5 kJ/mol; b) 6,2 kJ/mol]

**12)** Calcule la entalpía estándar de formación del pentóxido de dinitrógeno,  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]$ , que corresponde a la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 5 \cdot \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ . Datos las tres reacciones: a)  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta_{\text{r}}H^\circ = -114,1 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$   $\Delta_{\text{r}}H^\circ = -110,2 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$   $\Delta_{\text{r}}H^\circ = +180,5 \text{ kJ/mol}$ . [11,3 kJ/mol]

**13)** Calcule la entalpía y la energía interna en la combustión del hidrocarburo gas propano, a 1 bar y a 400 K:  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Considera que el calor de la reacción no varía con la temperatura. Datos:  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = -104 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -242 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [ $\Delta_{\text{c}}H^\circ = -2.046 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{c}}U^\circ = -2.049 \text{ kJ/mol}$ ]

**14)** Una muestra de 25 g de  $\text{CH}_4(\text{g})$  a la temperatura de 250 K y a la presión 18,5 bar se expande isotérmicamente hasta alcanzar la presión de 2,5 bar. Si el gas obedece la ley de los gases perfectos, es decir, que la variación de energía interna es cero en procesos isotérmicos, calcula el cambio de entropía del proceso. Datos:  $\Delta T = 0$ ;  $\Delta U = 0$ ;  $W_{\text{por}} = nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$ ;  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ . [ $\Delta S = 26 \text{ J/K}$ ].

**15)** La cantidad de calor requerido para vaporizar un mol de cloruro de metilo en estado líquido y en su punto de ebullición (334,88 K) es de 29,4 kJ/mol. Calcula la entropía molar de vaporización a 334,88 K. [87,8 J/(mol·K)].

**16)** Sea la reacción:  $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ . A la presión estándar (1·bar) y a la temperatura de 25°C, calcule: a) la entalpía de la reacción; b) la entropía de la reacción; c) la energía libre o función de Gibbs de la reacción. Datos:  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -297 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = -21 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_{\text{f}}H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = 205 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $S^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $S^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = 248 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [a)  $\Delta_{\text{r}}H^\circ = -1.124 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_{\text{r}}S^\circ = -386 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ; c)  $\Delta_{\text{r}}G^\circ = -1.008 \text{ kJ/mol}$ ].

**17)** Las células de combustible se diseñan para extraer trabajo eléctrico desde la reacción química de combustibles muy asequibles. El metano y el oxígeno son combustibles muy asequibles y podemos hacer una valoración de la cantidad máxima de trabajo eléctrico extraíble desde la reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_{\text{c}}G^\circ = -802,8 \text{ kJ/mol}$ . Determine a 25°C: a) el trabajo máximo eléctrico; b) el trabajo mecánico; c) el trabajo máximo disponibles mediante la reacción bajo condiciones estándar. Dato:  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . [a)  $W_{\text{por(e)}} = -\Delta_{\text{c}}G^\circ = 802,8 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $W_{\text{por(m)}} = -4,96 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $W_{\text{por(máx)}} = 797,8 \text{ kJ/mol}$ ]

**18)** Sea la reacción química:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . Calcule: a) la energía libre de la reacción a la presión estándar de 1 bar y a las temperaturas de 298 K, de 500 K y de 100 K; b) la entropía de la reacción a cualquier temperatura; c) la temperatura a la que la reacción deja de ser espontánea. Datos:  $\Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$ . [a)  $\Delta_r G^\circ_{298\text{-K}} = -33 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r G^\circ_{500\text{-K}} = 6,99 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r G^\circ_{100\text{-K}} = -72,2 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_r S^\circ = -200 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ; c)  $T > 460 \text{ K}$ ].

**19)** Sea la reacción química:  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Calcule: a) la entalpía; b) el trabajo producido por la reacción; c) el calor desarrollado a volumen constante; d) la energía de Gibbs de la reacción; e) la entropía de la reacción. Datos:  $\Delta_f G^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -16,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] = -46 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f G^\circ[\text{NO}(\text{g})] = +87 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{NO}(\text{g})] = +90 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ . [a)  $\Delta_r H^\circ = -1.172 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $W_{\text{por}} = -12,4 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $Q_v = -1.159,6 \text{ kJ/mol}$ ; d)  $\Delta_r G^\circ = -1.008 \text{ kJ/mol}$ ; e)  $\Delta_r S^\circ = -0,55 \text{ kJ/(mol K)}$ ]

**20)** Sea la reacción:  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = +224 \text{ kJ/mol}$ . A la temperatura de 1.280 K se sabe que  $\Delta_r G^\circ_{1.280\text{-K}} = +33 \text{ kJ/mol}$ . Calcule: a) la entropía de la reacción; b) la temperatura a la cual la reacción empieza a ser espontánea. [a)  $\Delta_r S^\circ_{1.280\text{-K}} = 0,149 \text{ kJ/(mol K)}$ ; b)  $T > 1.501 \text{ K}$ ]

**21)** Se prepara una mezcla con 20 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un exceso de Al metálico. Cuando se inflama se produce la siguiente reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Al}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$   $\Delta_r H^\circ < 0$  (exotérmica). Calcule: a) la masa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el Fe que se puede obtener tras la reacción; b) el calor que se puede desprender. Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] = -1.668 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -821 \text{ kJ/mol}$  [a) 12,8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 14 g Fe; b) -106 kJ]

**22)** Calcule la energía de los enlaces químicos C-H y C-C utilizando los datos de la tabla: [414,5 kJ/mol; 328 kJ/mol]

Sustancia	Proceso	Entalpía (kJ/mol)
$\text{CH}_4(\text{g})$	Formación	-75
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	Formación	-85
$\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g})$	Sublimación	711
$\text{H}_2(\text{g})$	Disociación	436

**23)** En un horno de preparación de cal (óxido de calcio) que utiliza propano como combustible, se produce la reacción:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = +179 \text{ kJ/mol}$ . Sabemos que al quemar el propano se desprende calor:  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_c H^\circ = -2.219 \text{ kJ/mol}$ . Determine la masa de propano que se debe quemar para descomponer 100 kg de  $\text{CaCO}_3$ , si sólo se aprovecha el 40% del calor desprendido. Datos:  $P_m(\text{CaCO}_3) = 100$ ;  $P_m(\text{C}_3\text{H}_8) = 44$ . [8.873,4 g]

**24)** Calcule la variación de energía libre estándar, a 25°C, para las siguientes reacciones, utilizando los datos tabulados:  $2 \text{NaF} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2 \text{NaCl}$ ;  $\text{PbO} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{ZnO}$ . A la vista de los resultados, comente la conveniencia o no de utilizar estas reacciones en la obtención de flúor y plomo respectivamente. [a) 313,8 kJ/mol > 0; b) -57,2 kJ/mol < 0]

1 bar; 25°C	NaF	NaCl	PbO	ZnO	$\text{Cl}_2$	$\text{F}_2$	Zn	Pb
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-569	-411	-276	-348	0	0	0	0
$S^\circ$ (J/(mol·K))	58,6	72,4	76,6	3,9	223,0	202,7	41,6	64,8

**25)** Dada la reacción  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{s})$ . Sabemos que la entalpía de la reacción tiene un valor de -85 kJ/mol, y su entropía en valor absoluto es 85 J/(mol·K). Indique, justificadamente, cuál será el signo de la entropía de la reacción. ¿A qué temperatura estará en equilibrio la reacción?. ¿A partir de qué temperatura será espontánea la reacción?. [ $\Delta_r S^\circ = -85 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ;  $T_{\text{eq}} = 1.000 \text{ K}$ ;  $T < 1.000 \text{ K}$ ]

**26)** Calcule la entalpía estándar de la reacción:  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . Datos de tres reacciones: a)  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = -47,2 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3$

$\text{CO}_2(\text{g}) \Delta_r H^\circ = -24,7 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \Delta_r H^\circ = +35,9 \text{ kJ/mol}$ . [ $\Delta_r H^\circ = -16,45 \text{ kJ/mol}$ ]

**27)** Calcula la energía interna de combustión y la entalpía de formación del azúcar D-ribosa ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) a partir de los siguientes datos experimentales. Una muestra de 0,727 g del azúcar se coloca en un calorímetro, se quema en presencia de exceso de oxígeno y la temperatura del calorímetro se eleva en 0,910 K. En otro experimento, utilizando el mismo calorímetro, la combustión de 0,825 g de ácido benzoico elevó la temperatura del calorímetro en 1,940 K, siendo la energía interna de combustión de dicho ácido -3.251 kJ/mol. Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ; Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 16. [ $\Delta_c U^\circ = -2.127 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_c H^\circ = -1.273 \text{ kJ/mol}$ ]

**28)** La combustión de la sacarosa:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 11 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , a  $25^\circ\text{C}$  tiene un valor de entalpía  $\Delta_c H^\circ[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})] = -5.797 \text{ kJ/mol}$ , y de energía de Gibbs  $\Delta_c G^\circ[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})] = -6.333 \text{ kJ/mol}$ . Determine el trabajo máximo de no-expansión que puede obtener el cuerpo humano para el sustento muscular y la actividad nerviosa, por la combustión de: a) de 1 mol de sacarosa a  $37^\circ\text{C}$ ; b) de 1 g de sacarosa a  $37^\circ\text{C}$ . Datos de los pesos atómicos: Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 16. [a)  $W'_{\text{por}(\text{no-exp})} = -\Delta_c G^\circ_{310\text{K}} = 6.354 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $W'_{\text{por}(\text{no-exp})} = 18,6 \text{ kJ/g} = 4,46 \text{ kcal/g}$ ]

**29)** En las células biológicas, que tienen suministro abundante de  $\text{O}_2$ , la glucosa  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  se oxida completamente a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por un proceso llamado oxidación aeróbica. Cuando 0,3212 g de glucosa se queman en una bomba calorimétrica, de constante calorimétrica 641 J/K, la temperatura se eleva en 7,793 K. Calcule: a) la energía interna molar estándar de combustión  $\Delta_c U^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})]$ ; b) la entalpía molar estándar de formación de la glucosa  $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})]$ . Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ ; Pa (C) = 12; Pa (H) = 1; Pa (O) = 16. [a)  $\Delta_c U^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -2.800 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -1.280 \text{ kJ/mol}$ ]

**30)** Calcule la entalpía y la energía interna de disociación del enlace O-H en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  utilizando el proceso químico:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ . Datos: a) entalpía molar de vaporización del agua líquida a 373 K:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta_v H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = +40,79 \text{ kJ/mol}$ ; b) entalpía de disociación del hidrógeno:  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}(\text{g}) \Delta_d H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = +436,4 \text{ kJ/mol}$ ; c) entalpía de disociación del oxígeno:  $\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}(\text{g}) \Delta_d H^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = +498,8 \text{ kJ/mol}$ ; d) entalpía de formación del agua líquida:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ . [ $\Delta_d H^\circ(\text{O-H}) = 465,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $[\Delta_d U^\circ(\text{O-H}) = 462,4 \text{ kJ/mol}$ ]

**31)** Una cantidad de 4,50 g de  $\text{CaC}_2$  reacciona con un exceso de agua a 298 K y presión atmosférica:  $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ . Calcula el trabajo realizado por el acetileno gas, que se obtiene, contra la presión atmosférica. Datos: R = 8,314 J/(mol·K); Pa (Ca) = 40; Pa (C) = 12. [0,1736 kJ]

**32)** Ciertas bacterias del suelo utilizan para el crecimiento la energía de la reacción química:  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^-(\text{aq})$ . Calcula la energía de Gibbs ( $\Delta_r G^\circ$ ) de la reacción, cuando 1 mol de ion nitrito  $\text{NO}_2^-$  se oxida a 1 mol de ion nitrato  $\text{NO}_3^-$ . Datos:  $\Delta_r G^\circ[\text{NO}_2^-(\text{aq})] = -34 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_r G^\circ[\text{NO}_3^-(\text{aq})] = -110,5 \text{ kJ/mol}$ . [ $\Delta_r G^\circ = -75,9 \text{ kJ/mol}$ ]

**33)** Para las reacciones cuyos reactantes y productos se encuentran en fases condensadas, la diferencia entre la entalpía de reacción y la energía interna de reacción es prácticamente cero. Esto es cierto en procesos en condiciones de presión atmosférica. Sin embargo, para ciertos procesos geoquímicos, las presiones externas pueden hacer que esos valores difieran significativamente. Un ejemplo bien conocido es la lenta conversión de grafito a diamante, dos estados alotrópicos del carbono, bajo la superficie de la Tierra:  $\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{C}_{\text{diamante}}(\text{s})$ . Calcula el valor de la diferencia ( $\Delta_r H - \Delta_r U$ ) para la conversión de 1 mol de grafito a 1 mol de diamante a la presión de 50.000 atm. La densidad del grafito y del diamante son  $2,25 \text{ g cm}^{-3}$  y  $3,52 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente. Dato: Pa (C) = 12. [ $W_{\text{por}} = -W_{\text{sobre}} = -9,7 \text{ kJ/mol}$ ]

**34)** Sea la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ/mol}$ . Calcule para la síntesis del amoníaco, a  $25^\circ\text{C}$ , los valores de: a) el cambio de entropía de reacción  $\Delta_r S^\circ(\text{sistema})$ ; b) el cambio de entropía de los alrededores del sistema  $\Delta S^\circ(\text{alrededores})$ ; c) el cambio de entropía total del universo  $\Delta S^\circ(\text{total})$ ; d) la energía de Gibbs de la reacción. Datos:  $S^\circ(\text{N}_2) = 191,6 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $S^\circ(\text{H}_2) = 130,6 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $S^\circ(\text{NH}_3) = 192,5 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . [a]  $\Delta_r S^\circ(\text{sistema}) = -198,4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ; b)  $\Delta S^\circ(\text{alrededores}) = 311 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ; c)  $\Delta S^\circ(\text{total}) = 112,6 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ; d)  $\Delta_r G^\circ(\text{sist}) = -32,88 \text{ kJ/mol}$

**35)** Calcule la entalpía de formación y la energía interna de formación del metanol líquido. Datos:  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  y las tres reacciones: a)  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3 \cdot \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_c H^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})] = -726,4 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ . [a]  $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})] = -238,7 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_f U^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})] = -232,506 \text{ kJ/mol}$

**36)** Calcule la entalpía del enlace químico C-C,  $\Delta_d H^\circ(\text{C-C})$ , en la molécula de etano. Toma como base la reacción:  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}(\text{g}) + 6 \text{H}(\text{g})$ . Datos de cuatro procesos: a) la entalpía de disociación del enlace C-H:  $\Delta_d H^\circ(\text{C-H}) = 414,5 \text{ kJ/mol}$ ; b) la entalpía de formación del etano:  $\Delta_f H^\circ[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] = -85 \text{ kJ/mol}$ ; c) la entalpía de sublimación del carbono:  $\Delta_s H^\circ[\text{C}(\text{s})] = +711 \text{ kJ/mol}$ ; d) la entalpía de disociación del hidrógeno:  $\Delta_d H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = +436 \text{ kJ/mol}$ . [328 kJ/mol]

**37)** Sea la reacción a  $373 \text{ K}$ :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Calcule: a) la entalpía de la reacción; b) la energía interna de la reacción. Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})] = -1.274,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -242 \text{ kJ/mol}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . [a]  $\Delta_r H^\circ = -2.538,5 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_r U^\circ = -2.557,1 \text{ kJ/mol}$

**38)** La entalpía molar estándar de desnaturalización de una proteína es  $512 \text{ kJ/mol}$  y el cambio de entropía del mismo proceso es  $1,60 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . Analiza el significado físico-químico de los signos de estas magnitudes y calcula la temperatura a la que la desnaturalización ocurre espontáneamente. [ $T > 320 \text{ K}$  ( $47^\circ\text{C}$ )]

**39)** Calcule: a) la entalpía de formación del etano; b) la cantidad de calor, a presión constante, que se libera en la combustión de  $100 \text{ g}$  de etano. Datos de tres procesos: a)  $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta_r H^\circ = -3.119,6 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ; c)  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ . Datos de pesos atómicos:  $\text{Pa}(\text{C}) = 12$ ;  $\text{Pa}(\text{H}) = 1$ .

**40)** En la combustión de  $5 \text{ g}$  de metano,  $\text{CH}_4$ , llevada a cabo a presión de  $1 \text{ bar}$  y a  $25^\circ\text{C}$ , se desprenden  $278 \text{ kJ}$ . En estas condiciones determine: a) la entalpía de formación y de combustión del metano; b) el volumen de metano necesario para producir  $1 \text{ m}^3$  de  $\text{CO}_2$ , medidos a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ bar}$ . Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285,8 \text{ kJ/mol}$ ;  $\text{Pa}(\text{C}) = 12$ ;  $\text{Pa}(\text{H}) = 1$ ;  $R = 0,08314 \text{ bar}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . [a]  $\Delta_c H^\circ = -889,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ = -75 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $1 \text{ m}^3$

**41)** Para la siguiente reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{g}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$ . Calcule la entalpía de reacción estándar utilizando: a) las entalpías de enlace; b) las entalpías de formación estándar. Datos: Entalpías de disociación de enlace en  $\text{kJ/mol}$ :  $\Delta_d(\text{enlace})H^\circ(\text{C-H}) = 415 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d(\text{enlace})H^\circ(\text{Cl-Cl}) = 244 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d(\text{enlace})H^\circ(\text{C-Cl}) = 330 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d(\text{enlace})H^\circ(\text{H-Cl}) = 430 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CCl}_4(\text{g})] = -106,6 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ/mol}$ . [a]  $-404 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $-400,3 \text{ kJ/mol}$

**42)** Para la reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl}(\text{l}) + \text{HCl}(\text{g})$ . a) Calcule la entalpía de reacción estándar a  $25^\circ\text{C}$ , a partir de las entalpías de enlace y de las entalpías de formación en las mismas condiciones de presión y temperatura. b) Sabiendo que el valor de  $\Delta S^\circ$  de la reacción es  $11,1 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  y utilizando el valor de  $\Delta H^\circ$  de la reacción obtenido a partir de los valores de las entalpías de formación, calcule el valor de  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$ . Datos:  $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] = -74,9 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{l})] = -82,0 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_f H^\circ[\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ/mol}$ . Entalpías de disociación de enlace en  $\text{kJ/mol}$ :  $\Delta_d H^\circ(\text{C-H}) = 414 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d H^\circ(\text{Cl-Cl}) = 243 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d H^\circ(\text{C-Cl}) = 339 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_d H^\circ(\text{H-Cl}) = 432 \text{ kJ/mol}$ ; [a]  $-114 \text{ kJ/mol}$  y  $-99,4 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $-102,7 \text{ kJ/mol}$



43) El benceno se obtiene a partir del acetileno según la reacción:  $3 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ . Calcule en las condiciones estándar las siguientes magnitudes indicando su significado físico: a) la variación de entalpía y la variación de energía interna de la reacción; b) la entropía de la reacción y la energía de Gibbs. Datos:  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = +226,7 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 200,9 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ;  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = +49,0 \text{ kJ/mol}$ ;  $S^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})) = 173,26 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ . [a)  $-631,1 \text{ kJ/mol}$  y  $-623,6 \text{ kJ/mol}$ ; b)  $-429,4 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  y  $-503,14 \text{ kJ/mol}$ ]

## Cuestiones teóricas de Termodinámica

1.- Dada reacción:  $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$   $\Delta H^\circ = 43 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta S^\circ = 80 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ . a) Justifique el signo positivo de la variación entropía. b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a  $27^\circ\text{C}$ ?

2.- a) Enuncie el primer principio de la termodinámica. b) Razone si cuando un sistema gaseoso se expande disminuye su energía interna. c) Justifique cómo varía la entropía en la reacción:  $2 \text{KClO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{KClO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ .

3.- Indique, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos: a) Disolución de nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$ , en agua. b) Solidificación del agua. c) Síntesis del amoníaco:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ .

4.- Justifique si es posible que: a) Una reacción endotérmica sea espontánea. b) Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante sean iguales en algún proceso químico.

5.- Justifique si en determinadas condiciones de temperatura puede ser espontánea una reacción química, la cual: a) Es exotérmica y en ella disminuye el desorden. b) Es endotérmica y en ella disminuye el desorden. c)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .

6.- Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes: a) Toda reacción exotérmica es espontánea. b) En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva. c) En el cambio de estado  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se produce un aumento de entropía.

7.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. b) La entropía disminuye en las reacciones exotérmicas. c) La energía libre de Gibbs es independiente del camino por el que transcurre la reacción.

8.- Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) Para una reacción exotérmica, la energía de activación de la reacción directa es menor que la energía de activación de la reacción inversa. b) La velocidad de la reacción no depende de la temperatura. c) La acción de un catalizador no influye en la velocidad de reacción.

9.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) La entalpía no es una función de estado. b) Si un sistema realiza un trabajo se produce un aumento de su energía interna. c) Si  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ , la reacción es espontánea a cualquier temperatura.

10.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad. b) La entropía del sistema disminuye en las reacciones exotérmicas. c) El calor de reacción a presión constante es igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y de los reactivos.

11.- Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: a) La entalpía de formación estándar del mercurio líquido, a  $25^\circ\text{C}$ , es cero. b) Todas las reacciones químicas en que  $\Delta G < 0$  son muy rápidas. c) A  $-273^\circ\text{C}$  la entropía de una sustancia cristalina pura es cero.

**12.-** Dada la reacción  $2 \text{H}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ , conteste de forma razonada: **a)** ¿Cuánto vale  $\Delta H$  de la reacción si la energía de enlace H-H es 436 kJ/mol?. **b)** ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción?. **c)** ¿Cómo afecta la temperatura a la espontaneidad de la reacción?

**13.-** En una reacción endotérmica: **a)** Dibuja el diagrama entálpico de la reacción. **b)** ¿Cuál es mayor, la energía de activación directa o la inversa?. **c)** ¿Cómo afectará al diagrama anterior la adición de un catalizador?

**14.-** Para la reacción siguiente:  $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta H < 0$ . Razone: **a)** Si a una misma temperatura, el calor desprendido a volumen constante es mayor, menor o igual que el desprendido si la reacción tuviera lugar a presión constante. **b)** Si la entropía en la reacción anterior aumenta o disminuye. **c)** Si la reacción será espontánea a cualquier temperatura.

**15.- a)** La entalpía de formación del  $\text{NH}_3(\text{g})$  a 298 K es  $\Delta_f H^\circ = -46,11 \text{ kJ/mol}$ . Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor. **b)** ¿Cuál es la variación de energía interna ( $\Delta U$ ) de un sistema si absorbe un calor de 67 J y realiza un trabajo de 67 J?. Razone la respuesta. **c)** ¿Puede una reacción exotérmica no ser espontánea?. Razone la respuesta.

**16.-** Sin efectuar cálculo alguno justifique, para cada uno de los siguientes procesos, si será siempre espontáneo, si no lo será nunca o si lo será dependiendo de la temperatura: **a)**  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$ ; **b)**  $2 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H^\circ > 0$ ; **c)**  $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta H^\circ < 0$ .

**17.- a)** Razone si las reacciones con valores positivos de  $\Delta S^\circ$  siempre son espontáneas a alta temperatura. **b)** La siguiente reacción (sin ajustar) es exotérmica:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Justifique si a presión constante se desprende más, igual o menos calor que a volumen constante. **c)** Razone si en un proceso exotérmico la entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.

## Contenidos

Sistemas termodinámicos.

Primer principio de la termodinámica. Energía interna. Entalpía.

Ecuaciones termoquímicas. Ley de Hess.

Segundo principio de la termodinámica. Entropía.

Factores que intervienen en la espontaneidad de una reacción química.

Energía de Gibbs. Consecuencias sociales y medioambientales de las reacciones químicas de combustión.

## Criterios de evaluación

1. Interpretar el primer principio de la termodinámica como el principio de conservación de la energía en sistemas en los que se producen intercambios de calor y trabajo.
2. Reconocer la unidad del calor en el Sistema Internacional y su equivalente mecánico.
3. Interpretar ecuaciones termoquímicas y distinguir entre reacciones endotérmicas y exotérmicas.
4. Conocer las posibles formas de calcular la entalpía de una reacción química.

5. Dar respuesta a cuestiones conceptuales sencillas sobre el segundo principio de la termodinámica en relación a los procesos espontáneos.
6. Predecir, de forma cualitativa y cuantitativa, la espontaneidad de un proceso químico en determinadas condiciones a partir de la energía de Gibbs.
7. Distinguir los procesos reversibles e irreversibles y su relación con la entropía y el segundo principio de la termodinámica.
8. Analizar la influencia de las reacciones de combustión a nivel social, industrial y medioambiental y sus aplicaciones.

### **Estándares de aprendizaje evaluables**

- 1.1. Relaciona la variación de la energía interna en un proceso termodinámico con el calor absorbido o desprendido y el trabajo realizado en el proceso.
- 2.1. Explica razonadamente el procedimiento para determinar el equivalente mecánico del calor tomando como referente aplicaciones virtuales interactivas asociadas al experimento de Joule.
- 3.1. Expresa las reacciones mediante ecuaciones termoquímicas dibujando e interpretando los diagramas entálpicos asociados.
- 4.1. Calcula la variación de entalpía de una reacción aplicando la ley de Hess, conociendo las entalpías de formación o las energías de enlace asociadas a una transformación química dada e interpreta su signo.
- 5.1. Predice la variación de entropía en una reacción química dependiendo de la molecularidad y estado de los compuestos que intervienen.
- 6.1. Identifica la energía de Gibbs con la magnitud que informa sobre la espontaneidad de una reacción química.
- 6.2. Justifica la espontaneidad de una reacción química en función de los factores entálpicos entrópicos y de la temperatura.
- 7.1. Plantea situaciones reales o figuradas en que se pone de manifiesto el segundo principio de la termodinámica, asociando el concepto de entropía con la irreversibilidad de un proceso.
- 7.2. Relaciona el concepto de entropía con la espontaneidad de los procesos irreversibles.
- 8.1. A partir de distintas fuentes de información, analiza las consecuencias del uso de combustibles fósiles, relacionando las emisiones de CO<sub>2</sub>, con su efecto en la calidad de vida, el efecto invernadero, el calentamiento global, la reducción de los recursos naturales, y otros y propone actitudes sostenibles para minorar estos efectos.