



goo.gl/VtUz1W

pacobf@iesmartinrivero.org

BLOQUE IV Transformaciones energéticas y espontaneidad de las reacciones químicas

Contenidos

1. Sistemas termodinámicos.
 2. Primer principio de la termodinámica: la energía se conserva
 - 2.1. Procesos a volumen constante.
 - 2.2. Calor de reacción a presión constante: Entalpía
 3. La variación de entalpía en una reacción química: Ley de Hess
 - 3.1. Entalpías de formación
 - 3.2. Entalpía de reacción y energía de los enlaces
 4. Cambios espontáneos y no espontáneos.
 - 4.1. Entropía
 - 4.2. Energía libre de Gibbs
 5. Ejercicios y problemas.
-

Criterios de evaluación

- 4.1. 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.
- 4.2. Reconocer la unidad del calor en el Sistema Internacional y su equivalente mecánico.
- 4.3. Interpretar ecuaciones termoquímicas y distinguir entre reacciones endotérmicas y exotérmicas.
- 4.4. Conocer las posibles formas de calcular la entalpía de una reacción química.
- 4.5. Dar respuesta a cuestiones conceptuales sencillas sobre el segundo principio de la termodinámica en relación con los procesos espontáneos.
- 4.6. Predecir, de forma cualitativa y cuantitativa, la espontaneidad de un proceso químico en determinadas condiciones a partir de la energía de Gibbs.
- 4.7. Distinguir los procesos reversibles e irreversibles y su relación con la entropía y el segundo principio de la termodinámica.

1. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

La termoquímica es la parte de la química que trata sobre la transferencia de energía que acompaña a las reacciones químicas.

Sabemos que una reacción química es una reordenación de los átomos que componen las sustancias para formar otras sustancias. En este reordenamiento se tienen que romper determinados enlaces y se deben formar otros. Esa ruptura y formación de enlaces requiere y

libera, respectivamente, energía. Si se libera más energía de la requerida, decimos que la **reacción es exotérmica** (se transfiere energía mediante calor¹ desde el sistema químico al exterior) ; por el contrario si se requiere más energía que la liberada, diremos que se trata de una **reacción endotérmica** (el sistema químico gana energía del exterior)

Antes de empezar el estudio de los cambios energéticos, conviene conocer algunos términos muy utilizados en termoquímica.

Se denomina **sistema material** a aquella parte que estamos estudiando, que en nuestro caso será la sustancia o sustancias que están reaccionando. Todo lo que rodea a ese sistema material se le considera el **entorno (exterior)** , que puede estar en contacto o no con el sistema.

Los sistemas materiales, en función de la transferencia de materia y energía, se pueden clasificar en:

- **Sistemas abiertos:** se puede intercambiar materia y energía con el entorno.
- **Sistemas cerrados:** se puede intercambiar energía pero no se puede intercambiar materia.
- **Sistemas aislados:** no se puede intercambiar materia ni energía.

Para definir un sistema material es necesario conocer el valor de una serie de variables que determinen el **estado** del sistema en un instante determinado (**variables de estado**). En el caso de los gases serán: la presión, el volumen y la temperatura absoluta.

Existen otras variables termodinámicas que se denominan **funciones de estado**. El valor de estas variables depende exclusivamente de los valores en la situación final y la situación inicial y son independientes del proceso seguido para pasar desde el punto inicial al punto final. Ejemplos de funciones de estado son la energía interna, la entalpía, la entropía, etc.

2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. LA ENERGÍA SE CONSERVA.

Todo sistema material se caracteriza por tener una energía, a la que denominaremos energía interna, y que representaremos por el símbolo **U**. Para el estudio de los cambios químicos en las sustancias dicha energía se considera, fundamentalmente, como el fruto de tres aportaciones: energía cinética asociada a los movimientos de las partículas (**energía térmica**), la energía potencial eléctrica asociada a las fuerzas intermoleculares y energía potencial eléctrica asociada a las uniones entre los átomos (**energía química**).

El valor de la energía interna, **U**, de una muestra de sustancia depende del estado físico (sólido, líquido, gaseoso) de las condiciones de presión y de temperatura y de la masa de la muestra. Aunque no podemos saber el valor absoluto de la energía interna, si sabemos que el valor de esa energía tiene que tomar el mismo valor si las condiciones son las mismas, independientemente del proceso seguido para llegar a esas condiciones, y por ello decimos que la energía interna es función de estado.

¹ El calor no es ni una sustancia ni tampoco una energía, es un proceso. Es habitual utilizar expresiones tales como calor ganado o calor cedido. Lo que debemos entender es que lo que se quiere decir es energía ganada o energía cedida mediante calor.

Una consecuencia de lo que acabamos de ver es cuando un sistema evolucione entre dos estados diferentes, la variación de energía interna, ΔU , no dependerá del proceso seguido para llegar de un estado a otro.

En un sistema no aislado del exterior, en el que se produzca una reacción exotérmica, la energía interna disminuirá, y por tanto $\Delta U < 0$; por el contrario si lo que se produce es una reacción endotérmica, la energía interna debe aumentar, o lo que es lo mismo, $\Delta U > 0$.

El primer principio de la termodinámica es la consecuencia del principio de conservación de la energía, ya que si un sistema aumenta su energía será a costa de la energía de entorno y viceversa.

Teniendo en cuenta que las dos formas en que un determinado sistema químico puede modificar su energía interna es mediante trabajo y/o calor, podremos escribir la expresión:

$$\Delta U = Q + W_{ext} \quad \text{IV-I}$$

La expresión (IV-I) es una forma de sintetizar el primer principio de la Termodinámica, aplicado a un sistema químico, según el cual: la variación de energía interna de un sistema es la suma de la energía ganada o perdida por el sistema mediante trabajo y calor. Necesitamos un criterio para los signos del trabajo y del calor. La IUPAC propone el siguiente criterio:

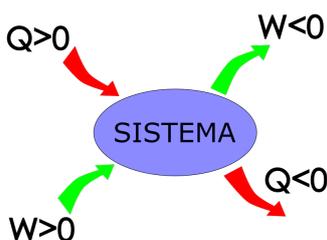


FIGURA -1

A.1. Un sistema pasa de un estado A a otro B absorbiendo 4000 J de energía mediante calor al tiempo que las fuerzas exteriores realizan un trabajo sobre el mismo un de 1000 J. Después regresa de B a A realizando el sistema un trabajo de 4500 J. ¿Cuánto calor se liberará o se absorberá?

Resultado: Liberará 500 J

A.2. Un sistema absorbe 4180 J del medio mediante calor, realizando al mismo tiempo sobre el exterior un trabajo de 500 J. ¿Cuál será la variación de energía interna?

Resultado: 3680 J

Es necesario tener en cuenta que, a diferencia de la energía interna, el trabajo y el calor no son funciones de estado y por tanto, su valor dependerá del proceso realizado.

De todos los procesos que pueden realizarse sobre un sistema químico son particularmente interesantes los que se producen a volumen constante (se realizan en un recipiente cerrado de paredes rígidas) y los que tienen lugar a presión constante (generalmente se realizan en un recipiente abierto a presión atmosférica).

Los motores de combustión interna son un buen ejemplo de sistemas en los que se aprovecha el trabajo de expansión que se produce a consecuencia de una reacción de combustión. La gasolina junto con el oxígeno del aire reacciona en el interior de un cilindro produciendo

fundamentalmente CO₂ y H₂O. Estos productos ejercen una presión sobre el émbolo del cilindro haciendo que este se desplace.

El trabajo dependerá de cómo se realice la transformación del estado inicial al final. Si en la reacción no se produce un cambio de volumen porque reactivos y productos ocupan el mismo volumen, o porque el recipiente esté cerrado, el trabajo será nulo, ya que para que se produzca un trabajo mecánico es necesario, además de una fuerza, un desplazamiento.

Por tanto, el efecto del trabajo exterior será disminuir la energía interna del sistema en la expansión y aumentarla en la compresión. Podemos expresar el valor del trabajo exterior realizado sobre un gas como:

$$W_{ext} = -P_{ext} \cdot \Delta V \quad \text{IV-II}$$

De acuerdo con esta expresión, siempre que se produzca una expansión ($\Delta V > 0$), el trabajo exterior resultará negativo, y siempre que se produzca una compresión ($\Delta V < 0$) el trabajo exterior será positivo. Por tanto, podemos concluir:

- * El efecto del trabajo exterior será **disminuir** la **energía interna** en la **expansión**.
- * El efecto del trabajo exterior será **aumentar** la **energía interna** en la **compresión**.

A.3. ¿Cuánto vale el trabajo exterior de un gas a presión constante cuando no hay variación de volumen?

Resultado: 0 J

A.4. El trabajo exterior de expansión o de compresión de un gas a presión constante, se calcula mediante la expresión: $W_{ext} = -P_{ext} \cdot \Delta V$ y se suele expresar en atm·L, pero: ¿a cuántos julios equivale 1 atm·L? ¿Cómo podemos expresar el valor de la constante de los gases $R = 0,082 \text{ atm L /mol K}$, utilizando unidades del sistema internacional, J /mol K ? Dato: $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ N/m}^2$

Resultado: 102J; $R = 8,2 \text{ J/mol K}$

2.1 PROCESOS A VOLUMEN CONSTANTE

En las reacciones a volumen constante el trabajo exterior será nulo (ver A.3), por lo que al aplicar el Primer Principio de la Termodinámica (IV-I) se llega fácilmente a la conclusión de que la variación de la energía interna será igual al calor a volumen constante:

$$\Delta U = Q_v \quad \text{IV-III}$$

Para una reacción exotérmica la energía interna de los productos es inferior a la energía interna de los reactivos, ya que el sistema transfiere energía mediante calor a su entorno, y por tanto, de acuerdo con IV-III, el calor de una reacción a volumen constante resultará negativo. Para una reacción endotérmica el calor de reacción a volumen constante es positivo, ya que la energía interna aumenta.

Como los cambios energéticos producidos en una reacción química dependen (entre otros factores) de las cantidades de sustancias que intervengan, para poder comparar calores de reacción se suelen dar éstos por mol de sustancia formada o por mol de sustancia reaccionante. Este valor se designa como **calor de reacción molar**. Se mide en J/mol (o en algún múltiplo).

2.2 CALOR DE REACCIÓN A PRESIÓN CONSTANTE: ENTALPÍA

Todas las reacciones que se realizan en un recipiente abierto son reacciones que se producen a presión constante. En este caso, y siempre que en la reacción haya sustancias en estado gaseoso y la cantidad de moles en reactivos sea diferente a los moles de los productos (de las sustancias gaseosas) se produce un trabajo exterior no nulo.

Aplicando el primer principio de la termodinámica (I), las reacciones que se producen a presión constante cumplen que:

$$\Delta U = Q_p - P_{ext} \cdot \Delta V \quad \text{IV-IV}$$

Despejando el valor del calor a presión constante:

$$Q_p = \Delta U + P_{ext} \cdot \Delta V \quad \text{IV-V}$$

Donde de Q_p o calor de reacción a presión constante, nos indica la cantidad de energía intercambiada mediante calor entre el sistema químico y el entorno a presión constante, de forma que la temperatura de los productos sea igual a la de las sustancias reaccionantes.

Se define la entalpía como:

$$H = U + P \cdot V \quad \text{IV-VI}$$

por lo que la expresión IV, pasa a

$$Q_p = \Delta H \quad \text{IV-VII}$$

De acuerdo con la expresión anterior, la entalpía es una magnitud tal que su variación es igual al calor de reacción a presión constante.

La entalpía es una función de estado, y al igual que ocurre con la energía interna no podemos conocer el valor de la entalpía de un sistema, pero si podemos medir su variación, ΔH , cuando un sistema químico pase de un estado a otro mediante el calor de reacción a presión constante. Para obtener ese valor experimentalmente determinaremos el calor molar de reacción a presión constante mediante el uso de un calorímetro en el que la reacción habrá que realizarla a presión constante.

Teniendo en cuenta IV-III, V-IV y VI-IV se obtiene que:

$$Q_p = Q_v + P\Delta V \quad \text{IV-VIII}$$

En aquellas reacciones en las cuales no se produzca variación de volumen ($\Delta V = 0$), la variación de entalpía será igual a la variación de energía interna. Esta situación se produce en aquellas reacciones en disolución y en general en aquellas reacciones donde no se producen gases. En el caso de que haya la misma cantidad de moles de sustancias gaseosas en productos y reactivos, tampoco se producirá una variación de volumen.

A partir de la ecuación de los gases ideales y de la expresión IV-VI se puede obtener:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \quad \text{IV-IX}$$

Siendo Δn la variación de moles en la reacción (moles de los productos - moles de reactivos).

A.5. Explicad los signos de Q y W_{ext} en la reacción de combustión del butano:

$C_4H_{10}(g) + 13/2O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$ ¿Cuál es la diferencia entre la entalpía de la reacción y la variación de energía interna, suponiendo que ambas están medidas en condiciones estándar? ($R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ y condiciones estándar: $t = 25^\circ\text{C}$ y $p = 1 \text{ atm}$.)

Resultado: $Q < 0$ (reacción exotérmica); $W_{\text{ext}} > 0$ (compresión) $\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -8667 \text{ J/mol de butano}$

3. LA VARIACIÓN DE ENTALPÍA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA. LEY DE HESS

Como se ha indicado anteriormente, el valor de la entalpía absoluta de un sistema químico es imposible de calcular. Pero esto no es un inconveniente puesto que lo que realmente nos interesa es la variación de la entalpía.

La variación de entalpía de una reacción se puede expresar como la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos, es decir:

$$\Delta H = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} \quad \text{IV-X}$$

que se denomina **entalpía de reacción**.

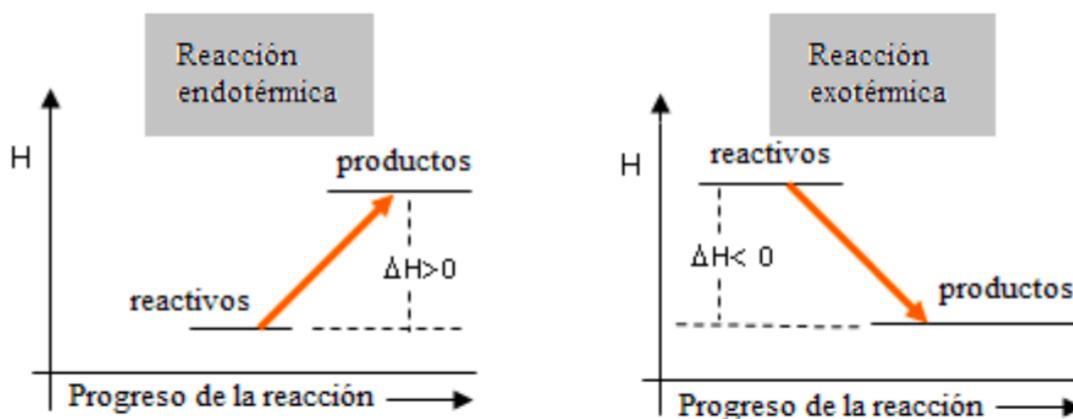


FIGURA -2

El conjunto de la ecuación química junto con el valor de la entalpía correspondiente se llama **ecuación termoquímica** y los diagramas en los que se representan las entalpías de los reactivos y de los productos correspondientes a los estados inicial y final se llaman **diagramas entálpicos** (figura-2).

En la ecuación termoquímica es importante escribir los estados físicos de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción, puesto que la entalpía de las sustancias cambia según el estado de agregación en que se presentan.

Cuando una reacción es endotérmica la entalpía de los reactivos es inferior a la de los productos, mientras que en una reacción exotérmica la entalpía de los reactivos es mayor que la de los productos.

A continuación (figura-3) se representan dos ecuaciones termoquímicas y sus diagramas entálpicos:

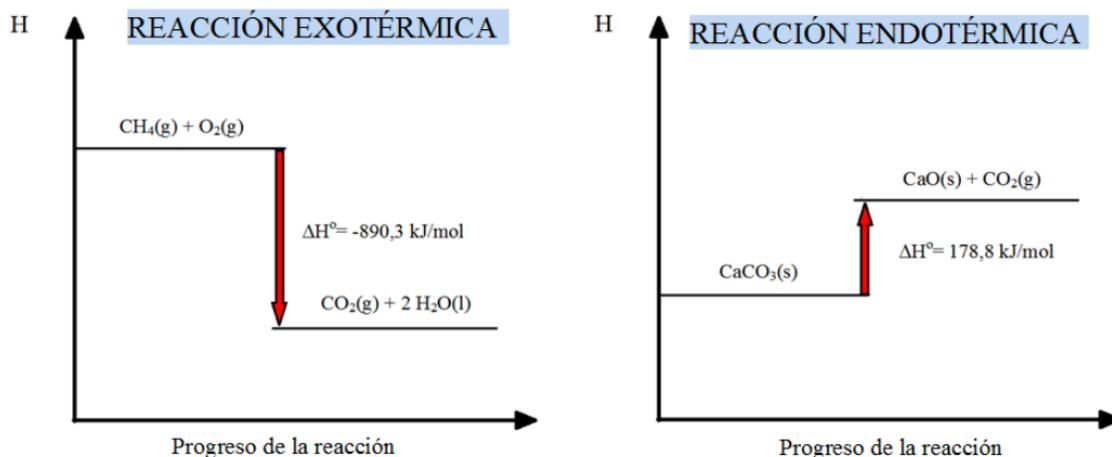
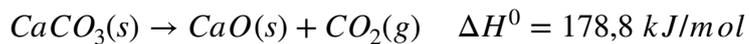
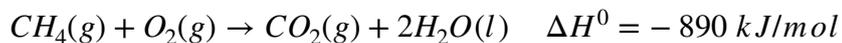


FIGURA-3

Dado que la entalpía depende entre otros factores de la cantidad de sustancia, sus variaciones en una reacción química deberán estar referidas a una determinada cantidad de sustancia de algún producto o reactivo, por ello se habla de **entalpía molar** y su unidad en el Sistema Internacional es el J/mol.

Cuando hablamos en términos de entalpía, se define una reacción exotérmica como aquella que presenta una variación de entalpía negativa, mientras que en una endotérmica, ΔH , debe ser positiva.

El valor de ΔH de una reacción depende de las condiciones en que se encuentren las sustancias iniciales y finales, por ello se ha tomado el acuerdo internacional de referirse siempre a unas **condiciones estándar**:

El cambio de entalpía estándar de una reacción se define como la diferencia entre la entalpía de los productos puros a 1 atm de presión y a una cierta temperatura (que suele ser 25°C) y la entalpía de los reactivos puros a la misma presión y temperatura. Se le representa por ΔH^0 .

Cuando decimos que la entalpía es función de estado debemos admitir que su valor solo depende de en qué situación se encuentre el sistema y no de cómo haya llegado a esta situación. Por ello, la variación de la entalpía solo dependerá de la entalpía final y de la entalpía inicial. Esta propiedad de la entalpía permite hacer cálculos de entalpías en el caso de reacciones en las que la determinación experimental directa del calor de reacción es difícil o imposible.

Un ejemplo de proceso que se puede realizar directamente o en dos etapas es la reacción de formación de agua vapor a partir de los elementos constituyentes (figura-4). Esta reacción se puede realizar directamente (1) o bien en dos etapas, en la primera (2) se forma agua líquida y posteriormente (3) el agua líquida se transforma en agua vapor, tal y como se

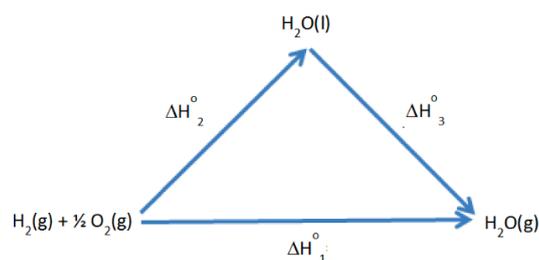
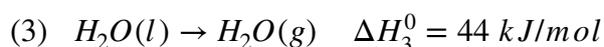
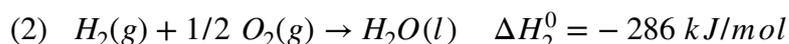


FIGURA -4

muestra en la figura.

Las ecuaciones termoquímicas son:



Se observa que la suma de las ecuaciones (2) y (3) da como resultado la ecuación química (1). Simultáneamente se comprueba experimentalmente que la suma de las entalpías de las reacciones (2) y (3) da como resultado la entalpía de la reacción (1).

En el gráfico (figura-5) se representa el diagrama entálpico correspondiente a las tres reacciones implicadas en el ciclo termoquímico estudiado.

Este comportamiento, que puede ser generalizado a cualquier reacción química, es una consecuencia de conservación de la energía aplicado a las reacciones químicas y se conoce como *ley de Hess*. Según esta ley, si una reacción química se puede expresar como la combinación lineal de un conjunto de reacciones químicas de entalpía conocida, la entalpía de la reacción se puede calcular mediante esa misma combinación lineal de las entalpías de las reacciones en iguales condiciones de presión y temperatura.

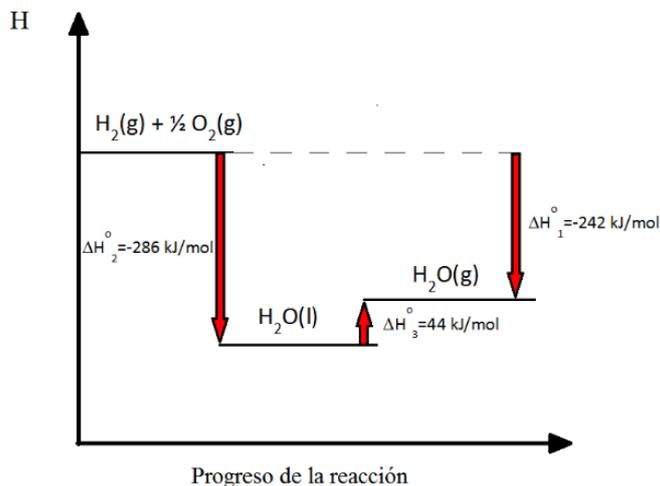
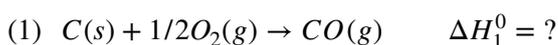


FIGURA-5

A.6. La entalpía de formación del monóxido de carbono correspondiente a la ecuación química (1) es imposible determinar directamente pero es posible determinar las entalpías de combustión de CO y de C para obtener CO₂, tal y como se muestra en las ecuaciones termoquímicas (2) y (3). Aplicad la ley de Hess y determinar la entalpía de la reacción (1) de formación del monóxido de carbono en condiciones estándar.



Resultado: -110,5 kJ/mol

3.1 ¿CÓMO DETERMINAR LAS ENTALPÍAS DE REACCIÓN A PARTIR DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN?

Se define la **entalpía estándar de formación** de una sustancia como la variación de la entalpía de la reacción en la que se forma un mol de sustancia a partir de sus elementos constituyentes en estado estándar.

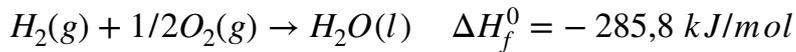
Se considera estado estándar, el correspondiente a una presión de 1 atmósfera y una temperatura de 25°C y en el que las sustancias se presentan:

- Para una sustancia pura en fase líquida o sólida, como el líquido o sólido puro.
- Para una sustancia pura en estado gas, como el gas a una presión de 1 atm.

- Para una sustancia en disolución, la concentración de los componentes ha de ser 1 M

Según esta definición, **la entalpía de formación de los elementos en estado estándar es cero.**

Así, cuando nos indican que -285,8 kJ/mol es la entalpía estándar de de formación del agua líquida se nos informa de la siguiente ecuación termoquímica:



Donde hay que destacar que el coeficiente estequiométrico de la sustancia formada será siempre uno, y los reactivos serán siempre los elementos que constituyen el compuesto en la forma más estable a la presión de una atmósfera y temperatura de 25°C.

En la figura 6 se representan los diagramas entálpicos correspondientes a las reacciones de formación de H₂O(l) y de NO(g). Observar como en los dos casos las entalpías de los elementos es cero, por lo que podemos asignar un valor de entalpía absoluto a los compuestos. En el caso de la formación del agua el proceso es exotérmico, indicando que el compuesto es más estable que los elementos que lo constituyen, mientras que en el caso del monóxido de nitrógeno, el proceso es endotérmico indicando que el compuesto es menos estable que los elementos que lo constituyen en estado estándar.

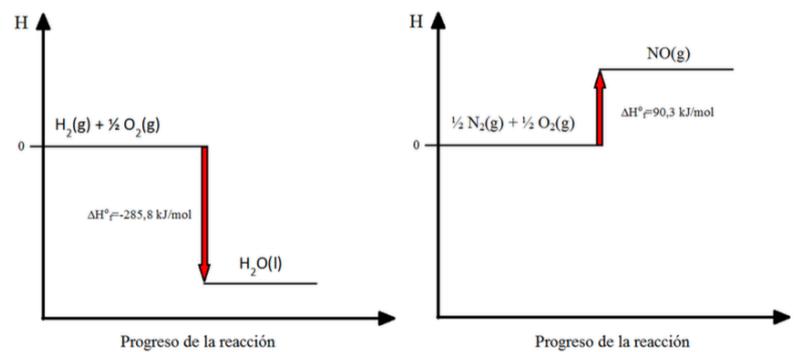


FIGURA-6

A.7. A partir de las entalpías de formación del metano, del dióxido de carbono y del agua líquida, mediante la ley de Hess, determinad la entalpía estándar de combustión del metano. Deducid una expresión general que permite calcular la entalpía de una reacción a partir de las entalpía de formación de la sustancias que intervienen en la reacción

- (1) $CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \quad \Delta H_r^0 = ?$
- (2) $C_{grafito} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \quad \Delta H_{f2}^0 = -74,8 \text{ kJ/mol}$
- (3) $C_{grafito} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_{f3}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$
- (4) $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_{f4}^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$

Resultado: -890,3 kJ/mol

Del ejercicio anterior se desprende la suma de las entalpías de formación de los productos, multiplicadas por sus respectivos coeficientes estequiométricos menos las entalpías de formación de los reactivos, también multiplicadas por los coeficientes estequiométricos es la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_i \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum \nu_i \Delta H_f^0(\text{reactivos}) \quad \text{IV-XI}$$

Por tanto, si se dispone de las entalpías de formación de las especies en condiciones estándar, podemos calcular las entalpías de reacción en condiciones estándar.

Las entalpías de formación estándar están tabuladas y son de fácil acceso.

3.2 ENTALPÍA DE REACCIÓN Y ENERGÍA DE LOS ENLACES

A nivel atómico, una reacción química se interpreta como un proceso en el que se rompen los enlaces de los reactivos y se forman nuevos enlaces para dar las nuevas sustancias o productos. Podemos calcular los calores implicados en la reacción imaginando que la reacción se da en dos etapas: en una primera etapa se rompen todos los enlaces de los reactivos y en una segunda etapa se forman los enlaces en los productos.

La variación de la entalpía de la reacción se puede calcular restando la energía de los enlaces rotos la energía de los enlaces formados:

$$\Delta H_r^0 = \sum H_{enlaces}^0(\text{rotos}) - \sum H_{enlaces}^0(\text{formados}) \quad \text{IV-XII}$$

Se define la **energía de enlace** o entalpía de enlace, como la energía necesaria para romper un mol de enlaces de una sustancia covalente en fase gaseosa para formar productos en fase gaseosa a temperatura y presión constante (solo aplicable, por tanto, a sustancias covalentes).

Si sabemos la entalpía estándar de la reacción:



Podemos concluir que la energía de enlace entre dos átomos de hidrógeno es 436 kJ/mol

Mucho más complicado es determinar la energía de enlace cuando las moléculas no son diatómicas o incluso cuando los enlaces se producen entre átomos diferentes. Mediante las energías de enlaces tabuladas y utilizando IV-XII, se puede calcular la entalpía de las reacciones, pero teniendo en cuenta que los valores obtenidos son valores aproximados, dado que se obtienen tomando valores promedio.

A.8. Utilizando las energías de enlace calculad la entalpía de formación del vapor de agua:



Resultado: -242 kJ/mol

4. CAMBIOS ESPONTÁNEOS Y NO ESPONTÁNEOS.

4.1 Entropía

El primer principio de la termodinámica no nos proporciona información respecto de si un determinado proceso tendrá lugar o no. Los sistemas tienen una tendencia natural a cambiar de sentido bajo un conjunto dado de condiciones. Así, una esfera en un plano inclinado tiende a moverse hacia abajo, o un objeto de hierro expuesto al aire tiende a oxidarse. Decimos que esos procesos son **espontáneos**, porque tienen lugar de forma natural, sin influencia exterior. Los procesos contrarios son **no espontáneos**. Un proceso no espontáneo no quiere decir que no se pueda producir, sino que para que se produzca debe haber una intervención exterior con un aporte continuo de energía.

¿Qué es lo que determina que un proceso sea espontáneo?

En principio podríamos pensar que, al igual que ocurre en los sistemas mecánicos, sea la energía el factor determinante. Si eso fuese así, llegaríamos a la conclusión de que todas las reacciones

exotérmicas sería espontáneas y las endotérmicas no espontáneas. Sabemos que hay reacciones endotérmicas que son espontáneas y por tanto debe haber otro criterio que determine la espontaneidad de las reacciones químicas.

Surge de esta manera el segundo principio de la termodinámica, en el cual se utiliza una nueva magnitud denominada entropía (S) y que está relacionada con el grado de desorden, de forma que a mayor entropía mayor desorden: **un sistema evolucionará de forma espontánea siempre que la entropía del universo (sistema más entorno) aumente con la transformación.**

El grado de desorden espacial está relacionado con el número de maneras diferentes en las que las partículas se pueden distribuir en el sistema. La entropía de las sustancias se incrementa con la temperatura de manera que al aumentar la temperatura aumenta la entropía.

La entropía de las sustancias varía al cambiar de estado. Cuando un sólido se transforma en líquido aumenta su entropía; la misma situación nos encontramos cuando pasa de líquido a gaseoso. El estado gaseoso es el más desordenado de los tres.

Hay otros factores que también influyen en el valor de la entropía: fortaleza de los enlaces, masa de la sustancia y su complejidad química.

A.9. Indica razonadamente como variará la entropía en los siguientes procesos:

- Solidificación del agua.**
- Descomposición del amoníaco:** $2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$
- Separación de los componentes de una mezcla.**
- Combustión del metano para dar vapor de agua:** $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$.
- $He(g)(T = 100K, P = 1atm) \rightarrow He(g)(T = 298K, P = 0,1atm)$

Resultado: a) disminuye la entropía ($\Delta S < 0$); b) aumento de la entropía ($\Delta S > 0$); c) $\Delta S < 0$; d) $\Delta S > 0$; e) $\Delta S > 0$

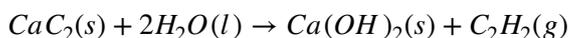
Al igual que ocurre con la entalpía, se definen las **entropías molares estándar** con la diferencia que en este caso son todos valores positivos. El valor de la entropía viene indicado por el tercer principio de la Termodinámica: *la entropía de un cristal perfecto para una sustancia a la temperatura de 0 K es cero.* Por lo tanto, el valor de la entropía de las sustancias en su estado más estable tienen un valor positivo.

Una vez conocidas las entropías de las sustancias que intervienen en un sistema químico y puesto que la entropía es función de estado, podemos aplicar una relación semejante a la obtenida en la ley de Hess para las entalpías.

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i S^0(\text{productos}) - \sum \nu_i S^0(\text{reactivos})$$

IV-XIII

A.10. Determina la variación de entropía correspondiente a la reacción entre el acetiluro de calcio sólido y el agua líquida para formar hidróxido de calcio sólido y acetileno gas:



Datos: entropías molares estándar, en J/mol K: CaC_2 : 64,1; $H_2O(l)$: 69,9; $Ca(OH)_2(s)$:83,4; $C_2H_2(g)$:200,9

Resultado: 80,4 J/mol K

4.2 Energía libre de Gibbs

Para determinar la espontaneidad de un determinado proceso, debemos determinar la variación del grado de desorden que se genera en el universo. Para ello utilizaremos una nueva magnitud que es la **energía libre de Gibbs**, G , cuyo valor está relacionado con la variación de la entropía del universo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

IV-XIV

En esta expresión se recoge los dos aspectos que hay que tener en cuenta para determinar la espontaneidad de un proceso:

- aspecto *energético*
- aspecto *entrópico*.

De forma que:

- Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo.
- Si $\Delta G = 0$, el proceso se encuentra en equilibrio.
- Si $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo.

Se pueden dar cuatro situaciones diferentes para el caso de la espontaneidad de las reacciones químicas:

- Reacciones exotérmicas, $\Delta H < 0$, con aumento del desorden, $\Delta S > 0$. Puesto que los dos términos son negativos la energía libre siempre será negativa. Estas reacciones son siempre espontáneas.
- Reacciones exotérmicas, $\Delta H < 0$, con disminución del desorden, $\Delta S < 0$. Siempre que el valor absoluto del término entálpico sea mayor que el entrópico, la reacción será espontánea. Temperaturas inferiores favorecen la espontaneidad.
- Reacciones endotérmicas, $\Delta H > 0$, con aumento del desorden, $\Delta S > 0$. Siempre que el valor absoluto del término entálpico sea superior al entrópico, la reacción no será espontánea. La espontaneidad de este tipo de reacciones se verá favorecido por un aumento de temperatura.
- Reacciones endotérmicas, $\Delta H > 0$, con disminución del desorden, $\Delta S < 0$. En este caso la reacción será siempre no espontánea o dicho de otra forma la reacción inversa será espontánea a cualquier temperatura.

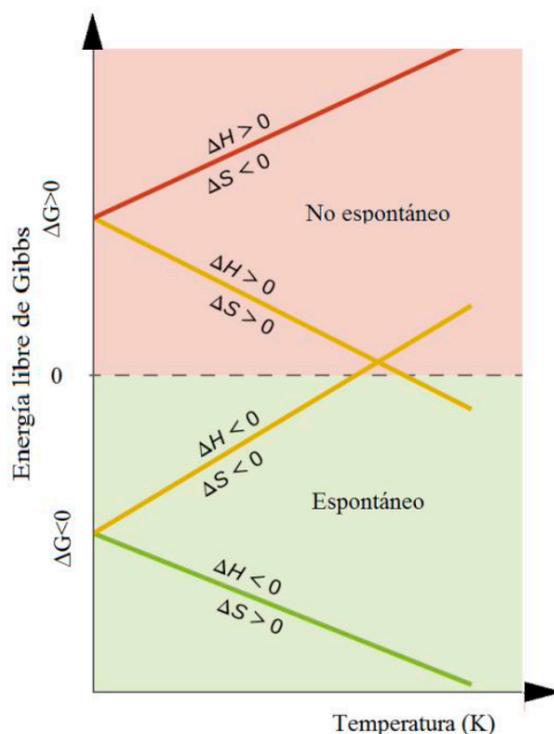
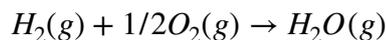


FIGURA-7

5. ACTIVIDADES Y PROBLEMAS

1. Asigna razonadamente los valores de variación de entalpía -286 y -242 kJ/mol a las reacciones siguientes:



Calcula con esos datos el calor necesario para pasar de líquido a gas un gramo de agua.

2. La descomposición térmica del clorato de potasio sólido origina cloruro de potasio sólido y oxígeno gaseoso. Calcula la energía calorífica desprendida cuando se obtienen en el laboratorio cincuenta litros de oxígeno, medidos a 25°C y 1 atm de presión.

Datos: $\Delta H_f^\circ KCl(s) = -436 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ KClO_3(s) = -91,2 \text{ kJ/mol}$; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K mol}$

3. El octano es un hidrocarburo líquido que forma parte de las gasolinas. Calcula: a) su entalpía estándar de combustión, sabiendo que $\Delta H_f^\circ C_8H_{18}(l) = -264 \text{ kJ/mol}$; b) el calor que se desprende al quemarse 40 L de octano ($d = 0,8 \text{ g/mL}$).

Datos: $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,3 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

4. A 25°C la entalpía estándar de combustión del etanol es $\Delta H_c^\circ C_2H_6O(l) = -1370 \text{ kJ/mol}$. Determina su entalpía estándar de formación.

Datos: $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,3 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

5. Las entalpías de formación estándar del CO(g) y del H₂O(g) son -110,5 y -242,4 kJ/mol respectivamente. Calcula el calor absorbido o cedido, específícalo, cuando reacciona una tonelada de carbono con vapor de agua para formar hidrógeno molecular (gaseoso) y monóxido de carbono (gaseoso).

6. Para una determinada reacción, se sabe que $\Delta H^\circ < 0$ y que $\Delta S^\circ < 0$. Si ambas magnitudes se pueden considerar constantes con la temperatura, razona cómo será la espontaneidad de esa reacción en función de la temperatura.

7. La reacción de descomposición del óxido de cobre(II) sólido origina cobre metal y oxígeno molecular (gaseoso). La entalpía estándar del proceso es de 155,2 kJ por mol de óxido, a 25°C. Calcula el calor absorbido o cedido, específícalo, cuando se forman 50 g de óxido de cobre(II) a partir de sus elementos en estado estándar, a 25°C.

8. Calcula la variación entálpica de la fermentación de la glucosa según:



si las entalpías de combustión de la glucosa y el etanol son -2813 y -1367 kJ/mol respectivamente.

9. Calcula la entalpía estándar de formación del ácido propanoico líquido si se sabe que en esas mismas condiciones, la combustión de 1 mol de ácido desprende 900 kJ.

Datos: $\Delta H_f^\circ H_2O(l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_f^\circ CO_2(g) = -393,3 \text{ kJ/mol}$

Soluciones:

- | | |
|---|---|
| 1. Será necesario, absorbe, 2,44 kJ | 6. A medida que desciende la temperatura la probabilidad de que la reacción sea espontánea aumenta. |
| 2. Se desprenden 470,3 kJ | 7. Se desprenden 97,6 kJ (exotérmico) |
| 3. a) $\Delta H_c^\circ = -5455 \text{ kJ/mol}$; b) Se desprenden $1,53 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ | 8. $\Delta H = -79 \text{ kJ/mol}$ |
| 4. $\Delta H_f^\circ (\text{etanol}) = -274 \text{ kJ/mol}$ | 9. $\Delta H_f^\circ C_2H_5COOH = -1137 \text{ kJ/mol}$ |
| 5. Se absorben $1,1 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ | |

BIBLIOGRAFÍA

Física y Química. 1º Bachillerato LOMCE. Jaime Carrascosa y otros.