

Termodinámica química

SUMARIO

ESQUEMA DE LOS CONTENIDOS

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

DESARROLLO DE LA UNIDAD

Introducción y conceptos

Ecuaciones termoquímicas

Calor de reacción

Primer principio de la termodinámica

Entalpía

Leyes de la termoquímica

Entalpía estándar de formación
Calor de formación atómico. Energía de enlace
Espontaneidad de las reacciones

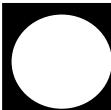
CONCEPTOS BÁSICOS A RETENER
ACTIVIDADES DE AUTOCOMPROBACIÓN
EJERCICIOS VOLUNTARIOS
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA UNIDAD

En esta unidad se presentan conceptos fundamentales de la Termodinámica química. Son conceptos básicos que serán necesarios para otras asignaturas posteriores.

Se estudiarán las relaciones que existen entre el trabajo y el calor en las reacciones químicas y cambios de fase.



DESARROLLO DE LA UNIDAD

1. INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS

La Termodinámica estudia las transformaciones de energía que se producen en un proceso físico o químico, es decir la relación entre el calor y trabajo.

La termoquímica o termodinámica química tiene por objeto el estudio de las variaciones de energía producidas en los procesos químicos, para así determinar su espontaneidad, es decir su viabilidad. La espontaneidad nos indica si es o no posible un proceso químico.

Un proceso químico supone siempre un reajuste energético, ya que se rompen algunos de los enlaces de los reactivos, para lo cual el sistema absorbe energía, y se forman otros enlaces que dan lugar a los productos de la reacción por lo que el sistema libera energía. En definitiva, cambian las posiciones relativas de electrones y núcleos de los átomos.

La **termoquímica** estudia las transformaciones de energía, habitualmente calorífica, que acompañan a todos estos procesos químicos.

Sistema es el conjunto de materia que se separa real o teóricamente del resto del universo para su estudio. Se dice que el sistema es *cerrado* cuando no se puede intercambiar materia, pero si energía con el exterior, y está *aislado* cuando no puede intercambiar ni materia ni energía.

Funciones o variables de estado, son aquellas propiedades que definen el sistema. Sus variaciones dependen únicamente del estado inicial y final del sistema no del proceso o camino seguido para alcanzarlo. En los sistemas químicos estas funciones de estado son además de la concentración y la composición, el volumen, la presión, la temperatura, la energía interna, la entalpía, la entropía. No lo son el calor ni el trabajo.

Caloría es el calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua desde 14,5°C a 15,5°C. Su símbolo es cal. Una caloría equivale a 4,18 julios. Aunque la unidad internacional de energía es el julio, se utiliza también la caloría en cálculos termoquímicos.

Calor específico de una sustancia, (c), es la cantidad de calor necesario para aumentar 1°C la temperatura de 1 gramo de la misma.

Capacidad calorífica molar, (C), de una sustancia es el calor necesario para aumentar 1°C la temperatura de un mol de la misma.

Calor latente de fusión, (l_f), es el calor necesario para que un gramo de sustancia pase del estado sólido al estado líquido, a temperatura constante.

Calor latente de vaporización (l_v) es el calor necesario para que un gramo de sustancia pase del estado líquido al estado gaseoso, a temperatura constante.

Calor latente de sublimación (l_s) es el calor necesario para que un gramo de sustancia pase del estado sólido al estado gaseoso, a temperatura constante.

Los calores latentes se representan mediante la letra l , acompañada del subíndice correspondiente al cambio de estado. De forma análoga se definen los calores latentes de los cambios de estado inversos de los anteriores.

La termodinámica sólo estudia sistemas en equilibrio, para ello se necesitan las siguientes condiciones:

Equilibrio mecánico, es decir que no existan fuerzas que estén descompensadas.

Equilibrio químico, es decir que el proceso no puede estar transformándose.

Equilibrio térmico, es decir que la temperatura tiene que ser uniforme.

2. ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

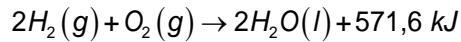
Cada sustancia se caracteriza por un contenido energético propio. Por tanto, las reacciones químicas van acompañadas de un efecto térmico. Si una reacción se lleva a cabo con desprendimiento de calor, se denomina exotérmica, y si absorbe calor del exterior, endotérmica.

Reacción exotérmica, es aquella en la que se produce un desprendimiento de calor.

Reacción endotérmica, es aquella en la que se produce una absorción de calor.

Las ecuaciones termoquímicas son ecuaciones químicas en las que se especifica el estado de agregación de las sustancias y el efecto térmico de la reacción. El efecto térmico se suele especificar como un componente más de la reacción o escribiendo el valor de ΔH (veremos esta magnitud más adelante) a la derecha de la reacción precedido del signo correspondiente.

Ejemplo: En la combustión de 2 moles de hidrógeno gaseoso con 1 mol de oxígeno gaseoso produce 571,6 kJ (reacción exotérmica), se obtiene, como producto de la reacción, agua en estado líquido. Su ecuación termoquímica es:



El calor producido en la reacción se puede poner como si de un compuesto más se tratase.

Suelen emplearse ecuaciones análogas a las termoquímicas para expresar procesos físicos que se producen con absorción o desprendimiento de calor como ocurre en la fusión, vaporización, sublimación, disolución o dilución.

Ejemplo: La vaporización de 1 mol de agua viene expresada por la ecuación termoquímica



que indica que 1 mol de agua líquida necesita absorber 6 kJ para convertirse en vapor de agua.

Cuestión 1: Con los datos suministrados de los ejemplos anteriores ¿Cuál sería la entalpía de formación del agua?

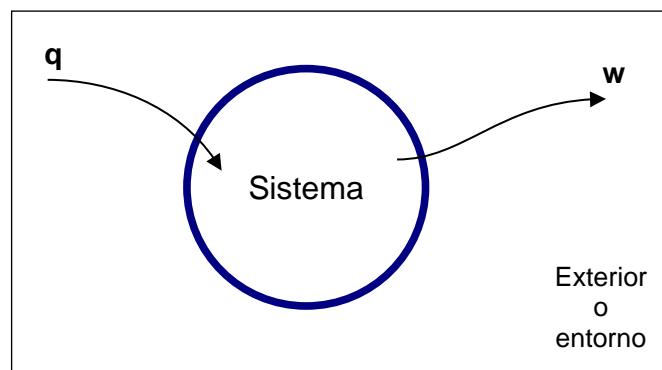
3. CALOR DE REACCIÓN

Calor de reacción es la cantidad de calor puesta en juego en la reacción correspondiente a la ecuación estequiométrica, a presión y temperatura constantes. Suele medirse a una atmósfera de presión y 25°C de temperatura. Se refiere a un mol de reactivo o de producto, habitualmente.

Dependiendo del tipo de reacción, recibe distintos nombres: calor de neutralización, calor de hidratación, calor de disolución, calor de combustión, calor de dilución, etc.

4. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En las reacciones de combustión se produce gran cantidad de energía. Se podría pensar en hacer reaccionar los productos de la combustión con el objeto de regenerar los reactivos a su estado original para obtener energía de nuevo. Pero, para llevar a cabo esta reacción, se ha comprobado en todos los casos en los que se ha experimentado que es necesaria una cantidad de energía igual a la producida. Si esta cantidad de energía fuese menor que la producida, habríamos obtenido el móvil perpetuo de primera especie, es decir, de cada ciclo obtendríamos una cantidad de energía neta.



En las reacciones químicas puede aplicarse, además del principio de conservación de la masa, el de conservación de la energía.

El primer principio de la termodinámica no es más que una adecuación del principio de conservación de la energía mecánica a sistemas termodinámicos. Como la energía tiene que conservarse, es decir, de un sistema no se puede sacar más energía de la que se le comunica, el calor, q , comunicado a un sistema ha de aparecer en forma de un aumento de la energía interna del sistema, ΔE , o como trabajo realizado por el sistema sobre el exterior. La expresión matemática del primer principio de la termodinámica es:

$$q = \Delta E + w$$

donde ΔE es la variación de energía interna del sistema entre sus estados inicial y final, q la cantidad de calor intercambiado con el exterior, y w es el trabajo realizado.

En la ecuación anterior, el signo del calor es positivo, si el calor es absorbido por el sistema, y negativo, si es cedido; el trabajo se considera positivo, si lo hace el sistema sobre el exterior, y negativo, si lo hace el exterior sobre el sistema.

El trabajo es

$$W = \int_1^2 p \cdot dV$$

A presión constante ($\Delta P=0$), viene dado por la expresión

$$W = \int_1^2 p \cdot dV = p \cdot (V_2 - V_1)$$

siendo P la presión, V₁ el volumen inicial y V₂ el volumen final.

A temperatura constante ($\Delta T=0$), viene dado por la expresión:

$$W = \int_1^2 p \cdot dV \text{ Sabiendo que } p \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ y despejando la presión y sustituyendo}$$

$$W = \int_1^2 p \cdot dV = n \cdot R \cdot T \int_1^2 \frac{dV}{V} = n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como a temperatura constante $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ la expresión anterior también podría ponerse como

$$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

La energía interna de un sistema sólo depende de su estado. En este término están contenidas:

la energía cinética, debido al movimiento de las moléculas individuales; la energía potencial, debido a la interacción entre las moléculas, y la energía cinética y potencial, de electrones y núcleos de los átomos que componen las moléculas individuales.

Es una función de estado, y por tanto su variación en un proceso *únicamente depende de los estados inicial y final*, y no del camino seguido durante dicho proceso.

El calor y el trabajo sí dependen del camino seguido, por tanto, no son funciones de estado de punto.

5. ENALPIA

Se define la entalpía de un sistema, H, y cuya variación expresa una medida de la cantidad de *energía absorbida o cedida* por un sistema termodinámico, es decir, la *cantidad de energía* que un sistema puede intercambiar con su entorno y se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$H = E + p \cdot V$$

donde H es, al igual que la energía interna, una función de estado, es decir, su variación en un proceso sólo depende de los estados inicial y final, y no del camino seguido durante el cambio; p es la presión del sistema y V su volumen.

Dado que el calor no es una función de estado, suele medirse a volumen constante o a presión constante, ya que en estas condiciones, q y w están perfectamente definidos, y entonces sí que son funciones de estado. Así se obtienen las variaciones de energía interna y entalpía, respectivamente.

Partimos de esta ecuación $\Delta E = q - p \Delta V$ que compararemos para los casos de volumen y presión constantes

Para el caso de que el volumen sea constante, entonces $\Delta V = 0$ y, por tanto,

$$q_v = \Delta E$$

donde q_v es el calor a volumen constante.

Haciendo incrementos en la ecuación que define la entalpía:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + p\Delta V + V\Delta p$$

Para el caso de que la presión sea constante, $\Delta p = 0$ entonces $\Delta H = \Delta E + p \Delta V$ y si sustituimos el valor de ΔE de la ecuación de partida obtenemos que

$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V = q - p \Delta V + p \Delta V = q$$

y, por tanto,

$$q_p = \Delta H$$

donde q_p es el calor a presión constante.

La mayoría de las reacciones se realizan al aire libre, es decir, a la presión aproximadamente constante de 1 atm.

La relación que hay entre estas magnitudes es

$$q_p = q_v + \Delta(pV)$$

De las ecuaciones anteriores se deduce que cuando se trate de reacciones fases condensadas, (con sólidos y líquidos), como si la reacción ocurre entre gases y sin variación de volumen, y como el incremento de volumen es prácticamente nulo entonces $q_p = q_v$ y $\Delta H = \Delta E$. Cuando se trate de gases con variación de volumen, este incremento de volumen se puede obtener de la ecuación general de los gases

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + \Delta(n.R.T)$$

En caso de que no haya reacción química y el número de moles sea constante quedaría

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V = \Delta E + n.R.\Delta T$$

El calor de reacción se define como la diferencia entre la suma de las entalpías de los productos y la suma de las entalpías de los reactivos, a una determinada temperatura. Por tanto,

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

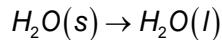
Cuando la energía térmica que se transfiere al sistema es positiva, $q_p > 0$, ya que se añade energía al sistema. De esta forma la entalpía del sistema ha aumentado ya que la H_{final} es mayor que H_{inicial} (o dicho de otra forma $H_{\text{productos}}$ es mayor que $H_{\text{reactivos}}$) por ello ΔH es positivo y estos procesos son **endotérmicos**.

Si pasa lo contrario, si el sistema pierde energía térmica, lo que pasará es que el calor será negativo, $q_p < 0$, al estar quitándole energía al sistema. La entalpía disminuye ya que ya que la H_{final} es menor que H_{inicial} (o dicho de otra forma $H_{\text{productos}}$ es menor que $H_{\text{reactivos}}$) por eso ΔH es negativo y es propio de cambios **exotérmicos**.

Si la presión es la atmosférica y la temperatura 298 K (condición normal o estándar), se simboliza por ΔH°

Ejemplo 1. Cuando un mol de hielo funde a 0°C y presión de 1 atm, el sistema absorbe una cantidad de calor de 1440 cal. Los volúmenes molares del agua y del hielo son respectivamente 0,018 L/mol y 0,0196 L/mol. Determinar ΔH y ΔE . ($1 \text{ cal} = 0,04129 \text{ atm.L}$)

La reacción que se produce es la fusión del agua sólida a agua líquida



Como es a presión constante la entalpía es el calor.

$$\Delta H = q_p = 1440 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Ahora calculamos $p \cdot \Delta V$ para ello necesitamos calcular primero el aumento de volumen,

$$\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}} = 0,018 - 0,0196 = -0,0016 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$p \cdot \Delta V = 1 \cdot (-0,0016) = -0,0016 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol}} \cdot 0,04129 \frac{\text{cal}}{\text{atm.L}} = -0,039 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

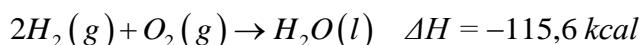
$$\Delta E = \Delta H - p \Delta V = 1440 + 0,039 = 1440,039 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

6. LEYES DE LA TERMOQUÍMICA

Para utilizar las ecuaciones termoquímicas es necesario conocer las siguientes leyes de la termoquímica:

El valor de ΔH es proporcional a la masa de los reactivos o de los productos.

Por ejemplo, en la reacción



se indica que, cuando se queman 2 moles (4 gramos) de hidrógeno gaseoso, se producirán 115,6 kcal y 2 moles (36 gramos) de agua en estado líquido, y se habrá consumido 1 mol (32 gramos) de oxígeno gaseoso.

Si se quema 1 mol de hidrógeno, se producirá la mitad de kilocalorías que, al quemar 2 moles, es decir, 57,8 kcal; se producirá 1 mol de agua y se habrá consumido medio mol de oxígeno.

Se pueden establecer las siguientes equivalencias para esta reacción:

- 57,8 kcal = 1 mol de H_2 (g) quemado = 0,5 mol de O_2 (g) consumido en la reacción = 1 mol de H_2O (l) producida

Estas equivalencias se pueden utilizar como factor de conversión para la resolución de problemas.

El valor de ΔH en una reacción es igual y de signo opuesto al valor de ΔH de la reacción inversa. Esto significa que la cantidad de calor desprendida en una reacción es igual a la cantidad de calor absorbida por la reacción inversa.

Por ejemplo, si se descompone el agua líquida según



ΔH sería igual a 115,6 kcal.

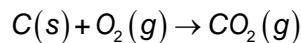
El valor de ΔH en una reacción es el mismo si transcurre directamente o por etapas. Es lo que se conoce como la ley de Hess.

Los calores de reacción pueden ser determinados experimentalmente en pocas reacciones. Los demás se calculan aplicando la ley de Hess, que es una consecuencia del primer principio de la termodinámica.

La **ley de Hess** afirma que el calor de una reacción, medido a presión o volumen constante, no depende del camino seguido, y es independiente de que el proceso transcurra en una o varias etapas. (Una de las aplicaciones de esta ley es el ciclo de Born-Haber que vimos en la unidad anterior).

Por tanto, las ecuaciones termoquímicas se pueden manejar como las algebraicas.

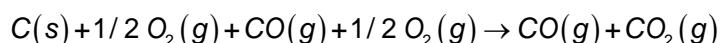
Ejemplo 2. La oxidación del carbono a dióxido de carbono,



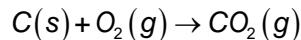
Si no podemos calcular la entalpía podemos suponer que transcurre en las etapas siguientes:

- Etapa 1: $C(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO(g) \Delta H_1 = -110,5 \text{ kJ}$
- Etapa 2: $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \Delta H_2 = -283,0 \text{ kJ}$

Si se suman estas ecuaciones:



y una vez simplificada, se obtiene



luego el ΔH de la reacción será también la suma de las entalpías de las etapas 1 y 2

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-110,5 \text{ kJ}) + (-283,0 \text{ kJ}) = -393,5 \text{ kJ}$$

Obsérvese que

$$\Delta H_1 = H(CO) - H(C) - 1/2H(O_2)$$

$$\Delta H_2 = H(CO_2) - H(CO) - 1/2H(O_2)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

7. ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

La entalpía siempre se puede calcular a partir de relativamente pocos datos experimentales. Las entalpías de formación estándar están tabuladas, pero tenemos que establecer cuál es el cero, y se toma como entalpía nula la correspondiente a la de los elementos en su estado estándar, llamando estado estándar a la forma más estable de ese elemento y a una temperatura normalmente de 25°C (298 K).

Se llama *entalpía de formación de un compuesto* ΔH_f° a la variación de entalpía que acompaña al proceso por el que se forma ese compuesto en estado estándar a partir de sus elementos en estado estándar.

Si la temperatura no fuese la estándar se acompaña como subíndice, por ejemplo, a 1000 K, sería ΔH_{1000}°

Si ΔH_f^o es **negativo**, se desprende energía en el proceso y el compuesto es más estable que los elementos de partida. Si ΔH_f^o es **positivo** es porque se consume energía en el proceso y el compuesto es menos estable que los elementos.

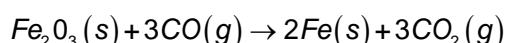
Las entalpías de formación se expresan en kJ/mol o en kcal/mol.

Como hemos dicho anteriormente, por convenio la entalpía estándar de formación de un elemento químico en su forma más estable es igual a cero.

A partir de los ΔH_f^o se puede obtener todos los $\Delta H_{reacción}^o$ ya que:

$$\Delta H_{reacción}^o = \sum \Delta H_f^o (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o (\text{reactivos})$$

Ejemplo 3. Calcular $\Delta H_{reacción}^o$ para la siguiente reacción:



Sabiendo que las entalpías de formación estándar de los son:

$$\Delta H_f^o (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^o (\text{CO}) = -111 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^o (\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

Entonces la entalpía estándar de la reacción será:

$$\Delta H_{reacción}^o = \sum \Delta H_f^o (\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o (\text{reactivos})$$

La entalpía del Fe(s) será cero ya que es un elemento químico

$$\Delta H_{reacción}^o = 2 \cdot \Delta H_f^o (\text{Fe}(\text{s})) + 3 \cdot \Delta H_f^o (\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^o (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3 \cdot \Delta H_f^o (\text{CO}(\text{g}))$$

$$\Delta H_{reacción}^o = 2(0) + 3(-394) - (-822) - 3(-111) = -27 \text{ kJ}$$

8. CALOR DE FORMACIÓN ATÓMICO. ENERGÍA DE ENLACE

Calor de formación atómico es el calor desarrollado, a P y T constantes, en la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus átomos.

Energía media de enlace es la energía media necesaria para romper un enlace en un mol de sustancia. Permite calcular calores de reacción de forma aproximada, teniendo en cuenta que es la diferencia entre las energías de todos los enlaces formados y las de los enlaces rotos.

$$\Delta H = \sum \text{energía de enlaces rotos} - \sum \text{energía de los enlaces formados}$$

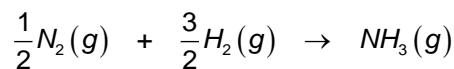
En la tabla siguiente se muestran algunos valores de energías de enlace.

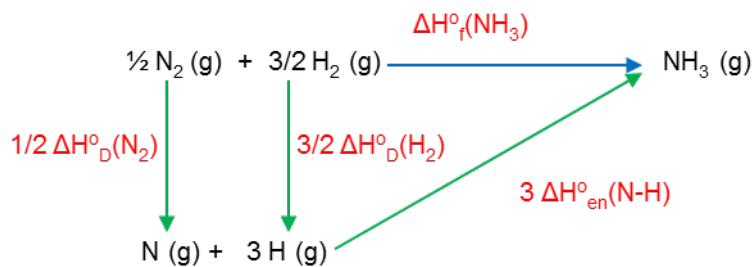
Tabla 1. Energías de enlace. (kJ/mol). Energía necesaria para romper un mol de enlaces.

Enlace simples	Energía	Enlace dobles	Energía	Enlace triples	Energía
C-H	414	C=C	612	C≡C	820
H-H	436	C=N	615	C≡N	890
N-H	388	C=O	715	N≡N	945
C-C	347	C=S	477		
C-N	293	N=N	418		
C-O	351	N=O	607		
C-S	259	O=O	498		
N-N	159	S=O	498		
N-O	222				
O-O	138				

En la tabla anterior se expresan valores de la energía necesaria para romper los enlaces. Si se tomará como entalpía de reacción tendría signo contrario ya que se desprendería energía. Son valores medios de

Ejemplo 4. Con los datos de la tabla anterior calcula la entalpía de formación del NH₃.





En la figura se muestra cómo es posible conseguir el NH_3 por dos caminos alternativos, bien por la flecha azul, o bien por las flechas verdes, y según la ley de Hess, la energía empleado por cualquiera de los caminos es la misma. Entonces, y aplicando la ley de Hess, podemos calcular la entalpía de formación del NH_3 como la suma de las energías de enlace, ya que equivaldría a la rotura de medio enlace N-N, a la rotura de $3/2$ enlaces H-H, y a la formación de tres enlaces N-H. Por tanto, si hacemos como enlaces rotos - enlaces formados

Por tanto, quedará como

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ &= \frac{1}{2} \cdot \Delta H_d^\circ(N_2) + \frac{3}{2} \cdot \Delta H_d^\circ(H_2(g)) - 3 \text{ Energía enlace}(N-H) \\
 \Delta H_f^\circ &= \frac{1}{2} \cdot 945 + \frac{3}{2} \cdot 436 - 3 \cdot 388 = -37,5 \frac{kJ}{mol}
 \end{aligned}$$

Nótese que es lo mismo hablar de energía de disociación de la molécula de H_2 , que de la energía de enlace H-H, siempre son positivas. Pero cuando hablamos de entalpías, el signo negativo indica si se libera energía (exotérmica) y el signo positivo indicará que es necesario el aporte de energía (endotérmica)

9. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES

Uno de los objetivos de la Termodinámica química consiste en predecir si una determinada reacción se producirá en determinadas condiciones al juntar los reactivos. Si se produce la reacción, se dice que es espontánea en dichas condiciones. Este concepto no indica nada sobre la rapidez con la que se produzca la reacción; de ello se ocupa la Cinética Química (se verá en el tema siguiente), por tanto una reacción aunque puede ser espontánea, podría ser tan lenta que tardara siglos en producirse. Es muy importante no mezclar estos dos conceptos, espontaneidad con velocidad de reacción.

9.1. VARIACIÓN DE ENTALPIA

Ya ha explicado que, en una reacción, realizada a presión y temperatura constantes, el calor absorbido o desprendido viene dado por la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos.

$$\Delta H_{reacción}^o = \sum \Delta H_f^o(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^o(\text{reactivos})$$

Existe cierta tendencia en los sistemas a adquirir estados en los que la energía sea menor. Por tanto, se podría suponer que las reacciones exotérmicas serían espontáneas y las endotérmicas serían no espontáneas. Pero se pueden observar reacciones endotérmicas espontáneas, por lo que predecir la espontaneidad de una reacción únicamente en función de su efecto térmico carece de rigor.

9.2. VARIACIÓN DE ENTROPIA

La entropía de una sustancia es una de sus propiedades características, y es una medida del desorden molecular. A mayor entropía, mayor desorden. Generalmente, los sistemas tienden de forma natural hacia un mayor desorden, es decir, hacia un aumento de entropía. Se puede definir la entropía y medirla.

La entropía de una sustancia tiene un valor definido para cada temperatura y presión, es decir, *es una función de estado* que sólo depende del estado de la sustancia.

La variación de entropía para una reacción viene dada por

$$\Delta S = \sum S(\text{productos}) - \sum S(\text{reactivos})$$

De acuerdo con el **segundo principio de la termodinámica**, la variación de entropía ΔS , a temperatura constante, para un proceso reversible, es decir, con el sistema en equilibrio en todo momento o muy cercano a él, es

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

La variación de entropía del sistema para un proceso irreversible es la misma que para un proceso reversible, ya que la entropía es una función de estado, y su cálculo se realiza de la misma forma. La diferencia estriba en que la variación de entropía del entorno es distinta en uno y otro caso.

Cada sustancia tiene una entropía característica. A 25°C y 1 atm de presión, se denomina entropía normal o estándar. Su símbolo es S^o . Se mide en J/K.

Cuando es un proceso en el que existe variación de la temperatura entonces la variación de entropía ΔS es

$$\Delta S = m \cdot c_{específico} \cdot \ln \frac{T_{final}}{T_{inicial}}$$

Ejemplo 4. Indique qué sustancia en los pares dados tiene el mayor valor de entropía. Explica tus elecciones.

- a) C₂H₅OH(l) o C₃H₇OH(l)
- b) C₂H₅OH(l) o C₂H₅OH(g)
- c) 2H(g) o H(g)

- a) C₃H₇OH(l) ya que es una molécula más grande (más compleja y con mayor masa), y por lo tanto, hay más microestados que describen sus movimientos a cualquier temperatura.
- b) C₂H₅OH(g) como está en el estado gaseoso.
- c) 2H(g), ya que la entropía es una propiedad extensiva, por lo que dos átomos de H (o dos moles de átomos de H) poseen el doble de entropía que un átomo (o un mol de átomos).

9.3. VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE

Al igual que la entalpía y la entropía, la energía libre de Gibbs o entalpía libre, G , es una función de estado. Por tanto, su variación sólo depende del estado inicial y del estado final.

Se define como:

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

El cambio de energía libre de una reacción, ΔG , es la diferencia entre las energías libres de los productos y de los reactivos:

$$\Delta G = \sum G(\text{productos}) - \sum G(\text{reactivos})$$

El signo de la variación de energía libre de una reacción, realizada a P y T constantes, es *la clave para saber si una reacción es espontánea o no*:

Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea en el sentido indicado.

Si $\Delta G > 0$, la reacción no ocurrirá espontáneamente en el sentido indicado.

Si $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio, y ya no evoluciona.

9.4. RELACIONES ENTRE ΔG , ΔH , ΔS . ECUACIÓN DE GIBBS-HELRNHOLTZ

La variación de energía libre, a temperatura constante, está relacionada con las de H y S por la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

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

Donde

ΔG = variación de entalpía libre

T = temperatura en K

ΔH = variación de entalpía

ΔS = variación de entropía

Se utilizará habitualmente en las condiciones estándar, es decir, 1 atm y 25°C. Por tanto,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

En general, si $\Delta H < 0$ (proceso exotérmico) y $\Delta S > 0$ (aumenta el desorden molecular), $\Delta G < 0$ a cualquier temperatura, es decir, la reacción es *siempre espontánea*.

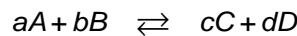
Si $\Delta H > 0$ (proceso endotérmico) e $\Delta S < 0$ (disminuye el desorden molecular), $\Delta G > 0$ a cualquier temperatura; es decir, la reacción *nunca será espontánea*.

Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, el proceso *puede no ser espontáneo a temperatura ambiente*. Pero aumentando la temperatura de los reactivos, es decir, calentando, puede llegar a ser espontáneo, ya que aumenta el término $T\Delta S$.

10. ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO QUÍMICO

El equilibrio químico se vera de nuevo con más detalle en la unidad 7, pero es necesario introducir algunos conceptos.

Una vez que se alcanza el equilibrio ($\Delta G=0$), la reacción no se desplaza ni en un sentido ni en otro, en tanto no se modifiquen las condiciones. La reacción en equilibrio se representaría por:



Cuando dejan de producirse modificaciones en un sistema químico, se dice que se ha alcanzado el estado de equilibrio, y dependiendo desde qué nivel se mire sucede:

A nivel microscópico, el equilibrio químico es dinámico, es decir que tanto los reactivos como los productos se forman con la misma velocidad a la que se consumen.

A nivel macroscópico, lo que se puede apreciar es que, a una temperatura determinada, las concentraciones de las distintas sustancias involucradas no varían con el tiempo.

Al alcanzar el equilibrio, se comprueba experimentalmente a una temperatura determinada, existe una relación constante entre las concentraciones de los productos, [C] y [D], y las de los reactivos, [A] y [B]. Esta relación puede expresarse de la forma

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

En el numerador figura el producto de las concentraciones de cada producto elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, y en el denominador, el producto de las concentraciones de cada reactivo elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos. La ecuación anterior es la expresión matemática de la ley de acción de masas. La constante se denomina constante de equilibrio, K_c , y es característica de cada equilibrio, y únicamente varía con la temperatura. Las concentraciones se expresan en moles/l, es decir son concentraciones molares.

Si la reacción es entre gases la constante se podría expresar en función de las presiones parciales de los gases, y se representa por K_p .

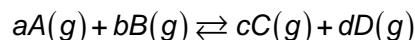
$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Muchas veces se expresa la constante de equilibrio sin unidades, ya que en función de la ecuación que se considere varían las unidades.

Si lo expresamos con un ejemplo la constante de equilibrio de la reacción $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ la sería en este caso adimensional.

$$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

En un proceso químico en el que intervienen gases ideales de la forma que reacciona A con B para dar C y D



La variación de energía libre viene dada por la ecuación

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Donde ΔG es la variación de energía libre a una presión P, ΔG° es la variación de energía libre en condiciones normales, es decir, cuando los reactivos y productos están a la presión de 1 atm y a la misma temperatura.

En la expresión anterior, si consideramos la situación particular de las presiones parciales correspondientes al equilibrio, como sabemos que en el equilibrio $\Delta G=0$, podemos decir que

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

y despejando

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

o también

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_p$$

También se puede expresar en función de logaritmos decimales

$$\Delta G^0 = -RT \ln 2,303 \log K_p$$

Ejemplo 5. Considérese la ecuación $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

Calcular la variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio a 298K?

$$\Delta H_f^{\circ}(NO) = 90,288 \text{ kJ/mol}$$

$$S^{\circ}(NO) = 210,42 \text{ J/K.mol}$$

$$S^{\circ}(N_2(g)) = 191,32 \text{ J/K.mol}$$

$$S^{\circ}(O_2(g)) = 204,86 \text{ J/K.mol}$$

Como ya sabemos $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$ para calcular ΔG° , necesitamos calcular ΔH° e ΔS° .

Entonces, para calcular $\Delta H_{reacción}^{\circ}$ utilizamos

$$\Delta H_{reacción}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

Con lo cual es

$$\Delta H_{reacción}^{\circ} = 2 \cdot \Delta H^{\circ}(NO) - \Delta H^{\circ}(O_2) - \Delta H^{\circ}(N_2) = 2 \cdot 90,288 - 0 - 0 = 180,581 \text{ kJ}$$

Ahora calculamos $\Delta S_{reacción}^{\circ}$

$$\Delta S_{reacción}^{\circ} = 2 \cdot \Delta S^{\circ}(NO) - \Delta S^{\circ}(O_2) - \Delta S^{\circ}(N_2) = 2 \cdot 210,42 - 191,32 - 204,86 = 24,66 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Y por fin ΔG°

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = 180,581 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 24,66 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 173,23 \text{ kJ} = 1,7323 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Para obtener el valor de la constante de equilibrio, utilizamos la expresión $\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_p$

Por tanto,

$$1,7323 \cdot 10^5 = -8,315 \cdot 298 \cdot \ln K_p \rightarrow K_p = 4,3 \cdot 10^{-31}$$

11. RESUMEN

$\Delta H > 0$ endotérmico

$\Delta H < 0$ exotérmico

$\Delta S > 0$ aumento del desorden

$\Delta S < 0$ disminución del desorden

$\Delta G > 0$ No espontánea

$\Delta G < 0$ espontánea

$\Delta P = 0; \Delta T = 0$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

$\Delta P \neq 0; \Delta T = 0$

$$W = n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot R \cdot T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$\Delta T = 0$

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

$\Delta T \neq 0$

$$\Delta S = m \cdot c_{específico} \cdot \ln \frac{T_{final}}{T_{inicial}}$$

$$\Delta H = \sum H_{productos} - \sum H_{reactivos}$$

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Los problemas de cálculo de entalpía de reacción se pueden hacer como *suma* de todas las entalpias de deformación, o bien como

$$\Delta H = \sum \text{energía de enlaces rotos} - \sum \text{energía de los enlaces formados}$$

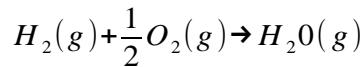


PROBLEMAS RESUELTOS

Problema 1. ¿Qué cantidad de calor se desprenderá cuando se queman 20 g de hidrógeno, sabiendo que la entalpía es 115,6 kcal/mol de O₂?

Solución

Lo primero que hacemos es ajustar la reacción



Pero si nos fijamos en el enunciado nos indica que la entalpía de esa reacción es por un mol de O₂ y en nuestra reacción tenemos medio mol, por tanto, la multiplicamos por dos y ponemos ya el valor de la entalpía quedando la ecuación termoquímica como:



De esta ecuación se puede deducir que, si se queman 2 moles de H₂, se desprenderán 115,6 kcal.

Entonces, el número de moles de hidrógeno será:

$$\text{nº moles} = \frac{\text{peso}}{\text{PM}} \rightarrow \frac{20 \text{ g de } H_2}{2 \text{ g / mol}} = 10 \text{ moles}$$

Por tanto:

$$\frac{2 \text{ moles}}{115,6 \text{ kcal}} = \frac{10}{x} \rightarrow x = 578 \text{ kcal}$$

Problema 2. ¿Qué cantidad de calor se desprenderá cuando se queman 20 litros de hidrógeno medidos en condiciones normales (C.N.), suponiendo que el vapor de agua producido en la reacción se condensa? Ecuación termoquímica: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 136,64 \text{ kcal}$.

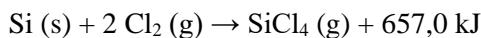
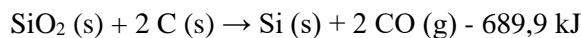
Solución

Obsérvese que la diferencia respecto al problema anterior radica en que el calor liberado es mayor, debido a que el agua se obtiene en estado líquido. La diferencia, 136,64 - 115,6 = 21,04 kcal, es la cantidad de calor liberada al condensarse 2 moles de agua.

Según la ecuación estequiométrica, y como un mol ocupa 22,4 litros, entonces 2 moles de H₂ en condiciones normales ocuparán 44,8 L, y además liberarán, al quemarse, 136,64 kcal.

$$\text{Por tanto: } \frac{44,8 \text{ L de H}_2}{136,64 \text{ kcal}} = \frac{20 \text{ L de H}_2}{x} \rightarrow x = 61 \text{ kcal}$$

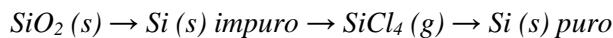
Problema 3. La reducción de la sílice a silicio ultrapuro se lleva a cabo en las tres etapas siguientes:



Calcular la energía necesaria para convertir 6 kg de arena, SiO₂, en silicio ultrapuro.

Solución

El silicio sigue el proceso:



Por tanto, a partir de 1 mol de SiO₂(s) se obtiene 1 mol de Si(s).

El balance energético del proceso por tanto será

$$-689,9 + 657,0 + 625,6 = 592,7 \text{ kJ}$$

Por tanto, como 1 mol de SiO₂ son 60 g,

$$\frac{1 \text{ mol de SiO}_2}{592,7 \text{ kJ}} = \frac{\frac{6000 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}}}{x} \rightarrow x = 59270 \text{ kJ}$$

Problema 4. Calcular el trabajo de expansión, así como la variación de energía interna que tiene lugar cuando se calienta 1 kg de hielo desde -2°C hasta 25°C.

DATOS: densidad del hielo a -2°C = 0,915 g/mL; Densidad del agua a 25°C = 1,000 g/mL; Calor latente de fusión del hielo= 80 cal/g; Calor específico del hielo= 0,5 cal/g °C; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g °C.

Solución

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica: $q = \Delta E + w$, donde sabemos que q es la cantidad de calor que se intercambia en el proceso. En este caso, es la suma de la cantidad de calor que hay que suministrarle al hielo para calentarlo desde -2°C hasta 0°C, más la cantidad de calor que se

necesita para fundirlo, más la cantidad de calor que se necesita para calentar el agua, ya en estado líquido, desde 0°C hasta 25°C.

w es el trabajo de expansión, el cual, dado que el proceso tiene lugar a presión constante, será

$$w = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1)$$

Así, tendremos que:

$$q_1 = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 0,5 \cdot (0 - (-2)) = 1000 \text{ cal} = +4180 \text{ J}$$

$$q_2 = m \cdot l_f = 1000 \cdot 80 = 80000 \text{ cal} = +334400 \text{ J}$$

$$q_3 = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \cdot 1 \cdot (25 - 0) = 25000 \text{ cal} = +104500 \text{ J}$$

Por lo que $q_{total} = q_1 + q_2 + q_3 = 4180 + 334400 + 104500 = 443080 \text{ J}$

El trabajo de expansión es: $w = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1)$, por lo que necesitamos calcular los volúmenes inicial y final de la muestra, los cuales obtenemos a partir de la densidad

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V_{\text{hielo}} = \frac{m}{d} = \frac{1000 \text{ g}}{0,915 \text{ g/cm}^3} = 1093 \text{ cm}^3 = 1,093 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V_{\text{agualiq}} = \frac{m}{d} = \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Ahora que tenemos los volúmenes se puede calcular la expansión que se ha producido, y al producirse a la presión constante de 1 atm = 101325 Pascales, es:

$$w = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 101325 \left(1 \cdot 10^{-3} - 1,093 \cdot 10^{-3} \right) = -9,42 \text{ J}$$

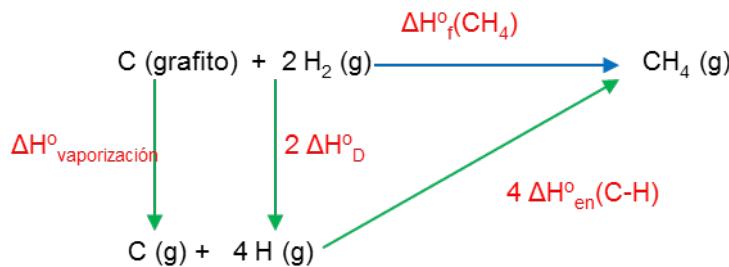
Y así, la variación de energía interna del sistema es:

$$\Delta E = q - p \Delta V = 443080 + 9,42 = 443089,42 \text{ J}$$

Problema 5. Calcular la energía media del enlace C-H en el metano, sabiendo que la entalpía de formación del metano es -74,85 kJ.mol⁻¹, la energía de disociación del hidrógeno es 435 kJ.mol⁻¹ y la energía de vaporización del grafito es 715,04 kJ.mol⁻¹.

Solución

En la figura se muestra cómo es posible conseguir el NH₃ por dos caminos alternativos, bien por la flecha azul, o bien por las flechas verdes, y la energía empleado por cualquiera de los caminos es la misma. Entonces, y aplicando la ley de Hess, que indica que la energía que se produce tiene que ser la misma independientemente del camino por el que se vaya, se puede calcular la energía del enlace C-H igualando la entalpía de formación del metano a la que se produce por el otro camino, con lo cual:



Sumamos todos los valores de entalpía de los posibles caminos

$$\Delta H_f^o = \Delta H_{vaporiz}^o(C_{grafito}) + 2 \cdot \Delta H_d^o(H_{2(g)}) + 4 \cdot \Delta H_{en}^o(C-H)$$

Y sustituyendo valores

$$-74,85 \text{ kJ} = 715,04 \text{ kJ} + 2 \cdot (435,96 \text{ kJ}) + 4 \cdot \Delta H_{en}^o(C-H)$$

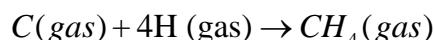
Si despejamos la energía media del enlace C-H nos queda

$$\Delta H_{en}^o(C-H) = -415,45 \text{ kJ}$$

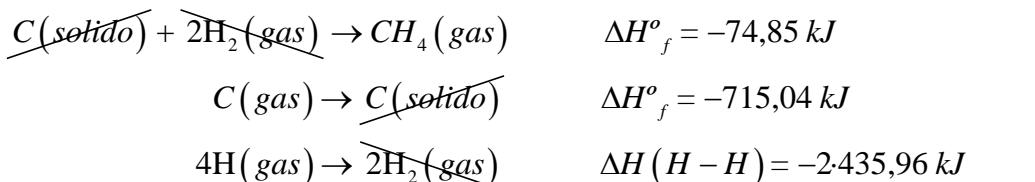
Este valor es el de la **entalpía** (al ser negativo es energía liberada), y es la energía que se liberaría cuando se tienen los átomos en estado gaseoso y se forma un mol de moléculas de CH₄. Si lo hacemos como el ejemplo 4 (enlaces rotos – enlaces formados), nos saldría el valor de la energía de enlace C-H positivo, pero es porque el valor que obtendríamos sería la energía de enlace que asumimos que es positiva.

Otra forma de verlo podría ser la siguiente, que sería sumando las reacciones.

Nos piden la energía de la reacción que es la energía de los 4 enlaces C-H



Y sabemos las reacciones siguientes



Ahora sólo quedaría dividir entre 4 para obtener valor de la energía de enlace

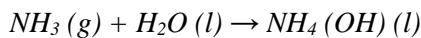
$$\Delta H_{en}^o(C-H) = \frac{1161,81}{4} = -415,45 \text{ kJ}$$

Problema 6. Al disolver 1 mol de amoniaco en agua se liberan 8,46 kcal produciéndose hidróxido de amonio. Calcular la variación de la energía interna al disolver 1 mol de amoniaco en agua a 20°C. (Recuerda que R=1,98 cal/K.mol)

Solución

Al disolver un mol de NH_3 en agua se liberan 8,46 kcal. Luego la energía que tiene el sistema es 8,48 kcal menos que antes de la mezcla. Luego $q = -8,46 \text{ kcal}$.

La ecuación química que se produce es la siguiente:

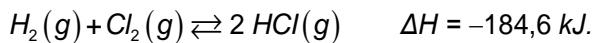


Por tanto, se ha producido una disminución de volumen ya que hay un mol de líquido, y ha desaparecido un mol de gas. La desaparición de 1 mol de NH_3 a 20°C acompaña una producción de trabajo:

$$w = p.\Delta V = \Delta n.R.T = -1.1,98.293 = -586 \text{ cal} = -0,586 \text{ kcal}$$

$$\Delta E = q - w = -8,46 - (-0,586) = -7,894 \text{ kcal}$$

Problema 7. Considere la siguiente reacción



Si reaccionan en un recipiente 3 moles de $\text{H}_2(g)$ y 5 moles de $\text{Cl}_2(g)$, manteniendo la presión constante de 1 atm y a la temperatura de 25°C. Calcular:

- a) el trabajo realizado (en julios).
- b) La variación de la energía interna del sistema.

Solución

a) El trabajo de expansión que se realiza a presión constante viene dado por $w = P.\Delta V$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, y teniendo en cuenta que había exceso de moles de $\text{Cl}_2(g)$ y parte de ellos no reaccionan. Reaccionarán 3 de $\text{H}_2(g)$ con 3 de $\text{Cl}_2(g)$ para dar el doble de $\text{HCl}(g)$, es decir 6. Por tanto, al inicio y cuando se completa la reacción habrá la cantidad de moles que se muestra a continuación

Nº moles	$\text{H}_2(g)$	+	$\text{Cl}_2(g)$	$\rightarrow 2 \text{ HCl}(g)$	Nº moles totales
Iniciales	3		5		8
Finales			2	6	8

Como vemos, en este caso, el número total de moles no varía en el transcurso de la reacción por lo que tampoco lo hará el volumen total ocupado.

Así, dado que $\Delta V = 0$, resultará que el trabajo de expansión será

$$w = p.\Delta V = p.0 = 0 \text{ J}$$

es decir, el sistema no realiza trabajo de expansión al producirse esta reacción.

b) Para calcular la variación de energía interna del sistema, le aplicamos al mismo la expresión del primer principio de la termodinámica

$$q = \Delta E + w$$

y, como acabamos de calcular, $w=0$

Así, nos queda que $\Delta E = q$ y dado que el calor de reacción a presión constante es la entalpía:

$q = \Delta H$, cuyo valor nos lo dan, que es: $q = \Delta H = -184,6 \text{ kJ}$

IMPORTANTE: Nótese que al darnos el valor de ΔH para la reacción, se trata del correspondiente a esa reacción tal y como nos la dan, con el número de moles que figuren en ella.

Este dato de entalpías suele ofrecerse en ocasiones referido a 1 mol de reactivo formado (en la entalpia de formación y se expresaría entonces como kJ/mol), y en este caso sí tendríamos que tener en cuenta el número de moles que se formen en la reacción.

Problema 8. Un haz de electrones de velocidad 80 000 km/s choca contra una lámina de platino de 0,5 g de masa. Sabiendo que la temperatura de esta placa se eleva 60°C durante el primer minuto, calcule:

- a) La energía cinética de cada electrón.
- b) La cantidad de calor que absorbe la lámina
- c) El número de electrones que inciden sobre la lámina en ese tiempo, admitiendo que toda su energía se convierte en calor y éste se emplea solamente en calentar la placa.

DATOS: Masa del electrón: $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; Calor específico del platino: $C_e = 0,0324 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$;

$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$, N° de Avogadro: $6,023 \cdot 10^{23}$; Carga del electrón: $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulombios}$

Solución

- a) El electrón es una partícula en movimiento, por lo que su energía cinética viene dada por la ecuación

$$E_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot \left(8 \cdot 10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 = 2,91 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

b) La cantidad de calor que absorbe la lámina de platino será la necesaria para elevar su temperatura esos 60 °C, y viene dada por la expresión:

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 0,5 \text{ g} \cdot 0,0324 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot (60 \text{ K}) = 0,972 \text{ cal} = 4,06 \text{ J}$$

c) Si toda la energía cinética de los electrones se transforma en calor entonces las 0,972 calorías o los 4,06 julios que absorbe la lámina de platino serán debidos a la energía cinética de todos los electrones que chocan contra la placa, y puesto que cada electrón lleva una energía de $2,91 \cdot 10^{-15}$ julios, tendremos:

$$\Delta Q_{\text{absorbido por la placa}} = \Delta Q_{\text{cedido por } e^-} = n_{e^-}^o \cdot E_{\text{cinética}}$$

$$4,06 = n_{e^-}^o \cdot 2,91 \cdot 10^{-15} \rightarrow n_{e^-}^o = \frac{4,06}{2,91 \cdot 10^{-15}} = 1,4 \cdot 10^{15}$$

Problema 9. Determine las variaciones de calor, trabajo de expansión, energía interna y entropía, que tiene lugar al fundirse 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm.

DATOS: Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g. Densidad del hielo: 0,915 kg/L. Densidad del agua líquida: 1 g/mL.

Solución

Lo primero sabemos que un mol de agua ($\text{H}_2\text{O}=2+16=18$) son 18 g

Se trata de un proceso reversible y que, además, transcurre a temperatura constante, por lo que la variación de calor es $q = m \cdot l_f = 18 \cdot 80 = 1440 \text{ cal} = 6019,2 \text{ J}$

Para determinar el trabajo de expansión hemos de calcular el volumen de la muestra inicial: (18 g de hielo) y de la muestra al final del proceso (18 g de agua líquida) partiendo de la densidad de ambos:

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V_{\text{hielo}} = \frac{m}{d} = \frac{18 \text{ g}}{0,915 \text{ g/cm}^3} = 19,67 \text{ cm}^3 = 1,967 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow V_{\text{agualiq}} = \frac{m}{d} = \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18 \text{ cm}^3 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

por lo que el trabajo de será:

$$w = -P \cdot \Delta V = 101400 \frac{N}{m^2} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5} - 1,967 \cdot 10^{-5}) \text{ m}^3 = -0,169 \text{ J}$$

Y la variación de energía interna la obtenemos de la aplicación de la expresión del primer principio de la termodinámica:

$$\Delta E = q - p \Delta V = 6019,2 + 0,169 = 6019,369 \text{ J}$$

Para calcular la variación de entropía, hemos de tener en cuenta que, al tratarse de un cambio de estado, se realiza a temperatura constante, por lo que la variación de entropía vendrá dada por la expresión:

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{m \cdot l_f}{T}$$

La cantidad de calor intercambiado la hemos calculado ya antes: 6019,2 J

Por lo que la variación de entropía será $\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{m \cdot l_f}{T} = \frac{6019,2}{273} = 22,05 \frac{J}{K}$

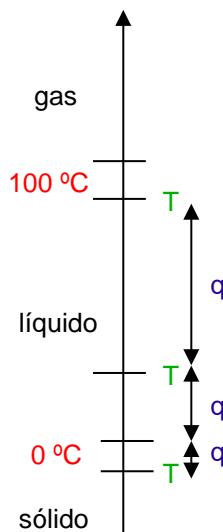
Problema 10. Determínese

a) La temperatura final de la mezcla obtenida con 10 kg de agua líquida a 100°C con 10 kg de hielo a 0°C.

b) La variación de entropía que tiene lugar en este proceso

DATOS: Calor latente de vaporización del agua: 540 cal/g Calor latente de fusión del hielo: 80 cal/g; Calor específico del hielo: 0,50 cal/g.K ; Calor específico del agua líquida: 1,0 cal/g.K; Calor específico del vapor de agua: 0,45 cal/g.K

Solución



a) Si nos fijamos en la figura, miramos en la escala de temperaturas, el agua líquida está a una temperatura T_1 , el hielo está a T_2 y suponemos que una vez se efectué mezcla quedará como agua líquida, a una temperatura "T" comprendida entre 0°C y 100°C.

En este caso, el calor cedido por el agua líquida al enfriarse desde 100°C hasta la temperatura T (etapa q_1) ha de ser igual al calor absorbido por el hielo al fundirse (Etapa q_2) más el calor que necesita este hielo, una vez fundido, para pasar desde agua líquida a 0°C hasta la temperatura T (Etapa (q_3)).

$$q_{\text{agua líquida}} = q_{\text{hielo}} \text{ por lo tanto } q_1 = q_2 + q_3$$

$$10000.1.(100 - T) = 10000.80 + 10000.1.(T - 0) \rightarrow T = \frac{200000}{20000} = 10^{\circ}\text{C}$$

b) La variación de entropía total será la suma de la que tiene lugar en las tres etapas:

Etapa 1: Tiene lugar con variación de temperatura, desde los 100°C iniciales hasta la temperatura final de 10°C de la mezcla.

$$\Delta S_1 = m \cdot c_{específico} \cdot \ln \frac{T_{final}}{T_{inicial}} = 10000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{373} = -2761,3 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

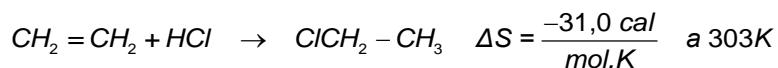
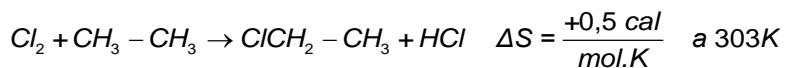
Etapa 2: Es el cambio de estado (fusión del hielo) el cual transcurre a temperatura constante de 0°C = 273K

$$\Delta S_2 = \frac{q}{T} = \frac{m \cdot I_f}{T} = \frac{10000 \cdot 80}{273} = 2930,4 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

Etapa 3: Tiene lugar con variación de temperatura, desde los 0°C en que se encuentra el agua procedente del hielo recién fundido y los 10°C que es la temperatura final de la mezcla

$$\Delta S_3 = m \cdot c_{específico} \cdot \ln \frac{T_{final}}{T_{inicial}} = 10000 \cdot 1 \cdot \ln \frac{283}{273} = 359,8 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

Problema 11. Para la obtención de cloruro de etilo ($\text{ClCH}_2 - \text{CH}_3$) se proponen los dos procesos siguientes:



Calcular el ΔH para cada una de estas reacciones, así como su carácter exotérmico o endotérmico. Establecer si ambos procesos son espontáneos, a 30°C.

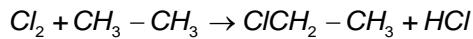
Datos: Tómese los siguientes valores de energías de disociación de enlace en kcal/mol, a 30°C:

$\text{Cl-Cl} = 58,0$; $\text{C-H} = 99,0$; $\text{C-Cl} = 80,0$; $\text{Cl-H} = 103,0$; $\text{C=C} = 146,0$; $\text{C-C} = 83,0$

Solución

Para establecer la espontaneidad de ambas reacciones hemos de tener en cuenta que viene dada por el valor de la energía libre: ΔG , y esta se calcula por la fórmula: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, por tanto, hemos de calcular el valor de la entalpía (ΔH) para ambas reacciones, dado que conocemos el valor de la entropía (ΔS) y la temperatura 30°C = 303K. El proceso será espontáneo siempre que se cumpla que $\Delta G < 0$

1ª reacción:



El valor de la entalpía de reacción, calculado a partir de las entalpías medias de enlace viene dado por:

$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{enlaces rotos} - \Delta H_{enlaces formados}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

1 enlace Cl - Cl $\Delta H = 58,0$ kcal

1 enlace C - C $\Delta H = 83,0$ kcal

6 enlaces C - H $\Delta H = 6 \cdot 99,0 = 594,0$ kcal

Total enlaces rotos: $58 + 83 + 594 = 735$ kcal

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

1 enlace C - Cl $\Delta H = 80$ kcal

5 enlaces C - H $\Delta H = 5 \cdot 99,0 = 495$ kcal

1 enlace C - C $\Delta H = 83,0$ kcal

1 enlace Cl - H $\Delta H = 103$ kcal

Total enlaces formados = $80 + 495 + 83 + 103 = 761$ kcal

$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{enlaces rotos} - \Delta H_{enlaces formados} = 735 - 761 = -26 \text{ kcal}$$

$\Delta H = -26 \text{ kcal/mol}$. Es, por tanto, un proceso exotérmico

Entonces, el valor de la energía libre (ΔG) para esta primera reacción es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -26000 - 303 \cdot 0,5 = -26151,5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -26,15 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$\Delta G = -26,15 \text{ kcal/mol}$ es decir, se trata de un proceso espontáneo

2ª reacción:



el valor de la entalpía de reacción, calculado a partir de las entalpías medias de enlace viene dado por:

$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{enlaces rotos} - \Delta H_{enlaces formados}$$

Deben romperse todos los enlaces presentes en los reactivos, que son:

1 enlace Cl - H $\Delta H = 103$ kcal

1 enlace C = C $\Delta H = 146$ kcal

4 enlaces C - H $\Delta H = 4 \cdot 99,0 = 396,0$ kcal

Total enlaces rotos: $103 + 146 + 396 = 645$ kcal

Y se formarán todos los enlaces presentes en los productos de reacción:

1 enlace C - Cl $\Delta H = 80$ kcal

5 enlaces C - H $\Delta H = 5 \cdot 99,0 = 495$ kcal

1 enlace C - C $\Delta H = 83,0$ kcal

Total enlaces formados = $80 + 495 + 83 = 658$ kcal

$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{enlaces rotos} - \Delta H_{enlaces formados} = 645 - 658 = -13 \text{ kcal}$$

$\Delta H = -13 \text{ kcal/mol}$. Es también, un proceso exotérmico

Por tanto el valor de la energía libre (ΔG) para la segunda reacción es:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -13000 - 303 \cdot (-31,0) = -3607 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -3,607 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$\Delta G = -3,607 \text{ kcal/mol}$ es decir, se trata también de un proceso espontáneo.

Problema 12. Predecir el signo del cambio de entropía para los siguientes procesos.

- a) Un cubito de hielo que se calienta hasta cerca de su punto de fusión.
- b) El aliento exhalado que se transforma en niebla en una mañana fría.
- c) Un copo de nieve que se derrite.

Solución

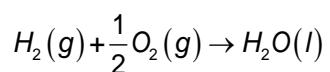
- a) $\Delta S > 0$. La entropía aumenta ya que las moléculas de agua en el sólido poseen mayor libertad de movimiento a una temperatura mayor.
- b) $\Delta S < 0$. La niebla se compone de pequeñas gotas de agua formadas por la condensación de vapor de agua en el aliento exhalado, y la entropía disminuye a medida que el agua primero se enfriá desde la temperatura corporal a la temperatura ambiente, que es más fría, y luego pasa de estado gaseoso a líquido.
- c) $\Delta S > 0$. La entropía aumenta a medida que las moléculas de agua en los copos de nieve, que está en estado sólido, y van adquiriendo mayor libertad de movimiento al derretirse para producir agua líquida.



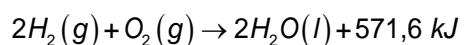
SOLUCIÓN DE LAS CUESTIONES

Cuestión 1

La entalpia de formación del agua la obtendríamos de la reacción en la que se obtuviese un ml de agua para poder expresarlo en cal/mol



Que la mitad de la expresión



Por tanto, será

$$\Delta H_f^\circ = -285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Básica

CHANG, R. COLLEGE, W. (2013) *Química* México, McGraw-Hill.

PETRUCCI, R. H. (2013) *Química General*. México, Pearson Education.

En la red:

TERMOQUIMICA Teoría 12 - Concepto de entalpía de enlace o energía de enlace

<https://www.youtube.com/watch?v=0kBAWyyHMJE>