

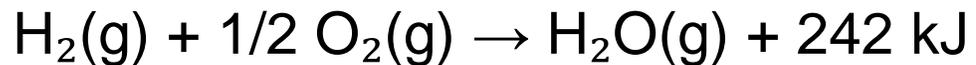
1. Introducción

En la combustión de 1 mol de hidrógeno para producir H_2O (g) se desprenden 242 kJ. Escribe la ecuación termoquímica. ¿Qué cantidad de energía se desprende de la combustión de 25 t de hidrógeno? Dibuja el diagrama energético del proceso.

1. Introducción

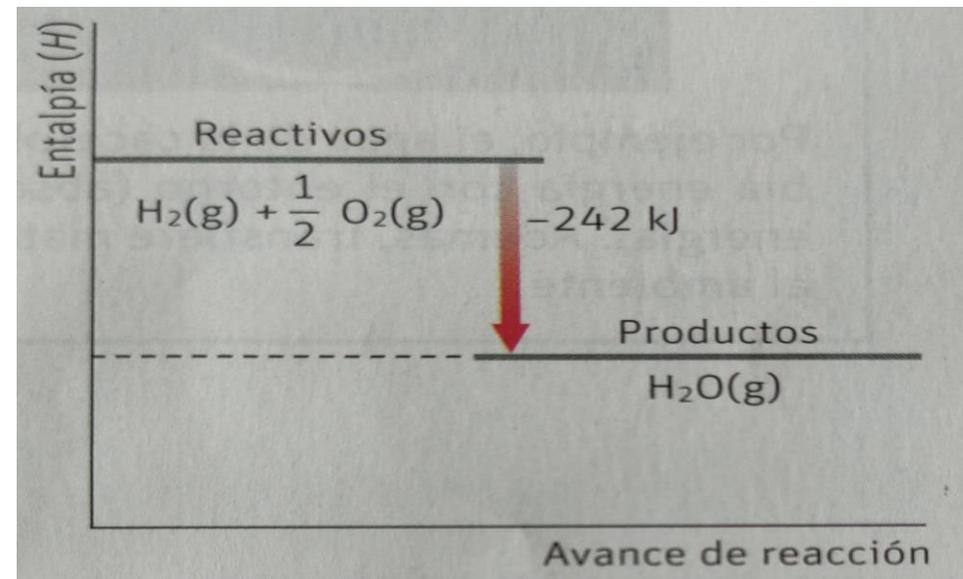
En la combustión de 1 mol de hidrógeno para producir H₂O (g) se desprenden 242 kJ. Escribe la ecuación termoquímica. ¿Qué cantidad de energía se desprende de la combustión de 25 t de hidrógeno? Dibuja el diagrama energético del proceso.

La ecuación termoquímica correspondiente a la combustión de un mol de hidrógeno es:



Como 1 mol de H, son 2 g, las 25 t equivalen a $1,25 \cdot 10^7$ mol de H₂, por lo que se obtendrán $3 \cdot 10^9$ kJ.

Su diagrama energético corresponde a una reacción exotérmica donde los reactivos contienen más energía que los productos.



1. Introducción

Los procesos físicos y químicos solo ocurren de forma espontánea en un sentido, y no pueden producirse en el sentido contrario si no cambian las condiciones. Indica qué procesos de los siguientes son espontáneos:

- a) La combustión de una vela, originando gases, luz y calor.
- b) Los gases generados en la explosión de un petardo se combinan para formar pólvora.
- c) Un objeto de hierro se oxida y forma óxido de hierro.



1. Introducción

Los procesos físicos y químicos solo ocurren de forma espontánea en un sentido, y no pueden producirse en el sentido contrario si no cambian las condiciones. Indica qué procesos de los siguientes son espontáneos:

- a) La combustión de una vela, originando gases, luz y calor.
- b) Los gases generados en la explosión de un petardo se combinan para formar pólvora.
- c) Un objeto de hierro se oxida y forma óxido de hierro.

Son espontáneos a) y c). No lo es b).

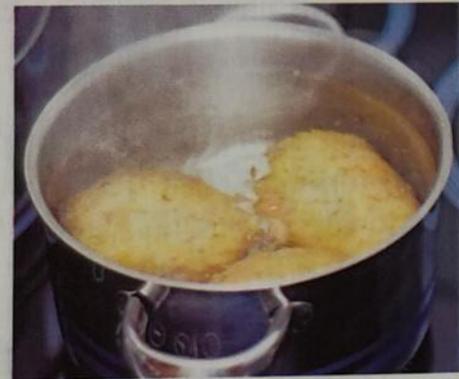
En los procesos espontáneos suele disminuir la energía del sistema. Por ejemplo, muchas reacciones químicas que desprenden energía (exotérmicas) son espontáneas.

2. Sistemas y variables termodinámicas

La **termodinámica** estudia los **intercambios energéticos** en los procesos físicos, químicos o biológicos. La parte que se centra en el estudio del intercambio de energía en las reacciones químicas se denomina **termoquímica**.

Para analizar los cambios de energía que se producen en un proceso se definen dos espacios: el **sistema termodinámico** o parte del universo perfectamente delimitada, sometida a estudio; y el **entorno** o parte del universo que rodea al sistema.

Los sistemas se clasifican, según el intercambio de materia y energía con su entorno, en **abiertos, cerrados y aislados**.

Sistema abierto	Sistema cerrado	Sistema aislado
<p>Puede intercambiar materia y energía con el entorno.</p>	<p>Permite la transferencia de energía pero no de materia.</p>	<p>No intercambia materia ni energía con el entorno.</p>
		
<p>Por ejemplo, el agua de la cacerola intercambia energía con el entorno (absorbe y cede energía). Además, transfiere materia (vapor) al ambiente.</p>	<p>Por ejemplo, el agua caliente del interior de una olla a presión intercambia energía con el entorno, pero no intercambia materia con él mientras la válvula esté cerrada.</p>	<p>Por ejemplo, el agua de un termo no puede intercambiar materia ni tampoco energía con el entorno.</p>

2. Sistemas y variables termodinámicas

La descripción del estado de un sistema termodinámico (composición, energía, etc.) se realiza mediante unas magnitudes denominadas **variables termodinámicas**, que se clasifican en intensivas y extensivas:

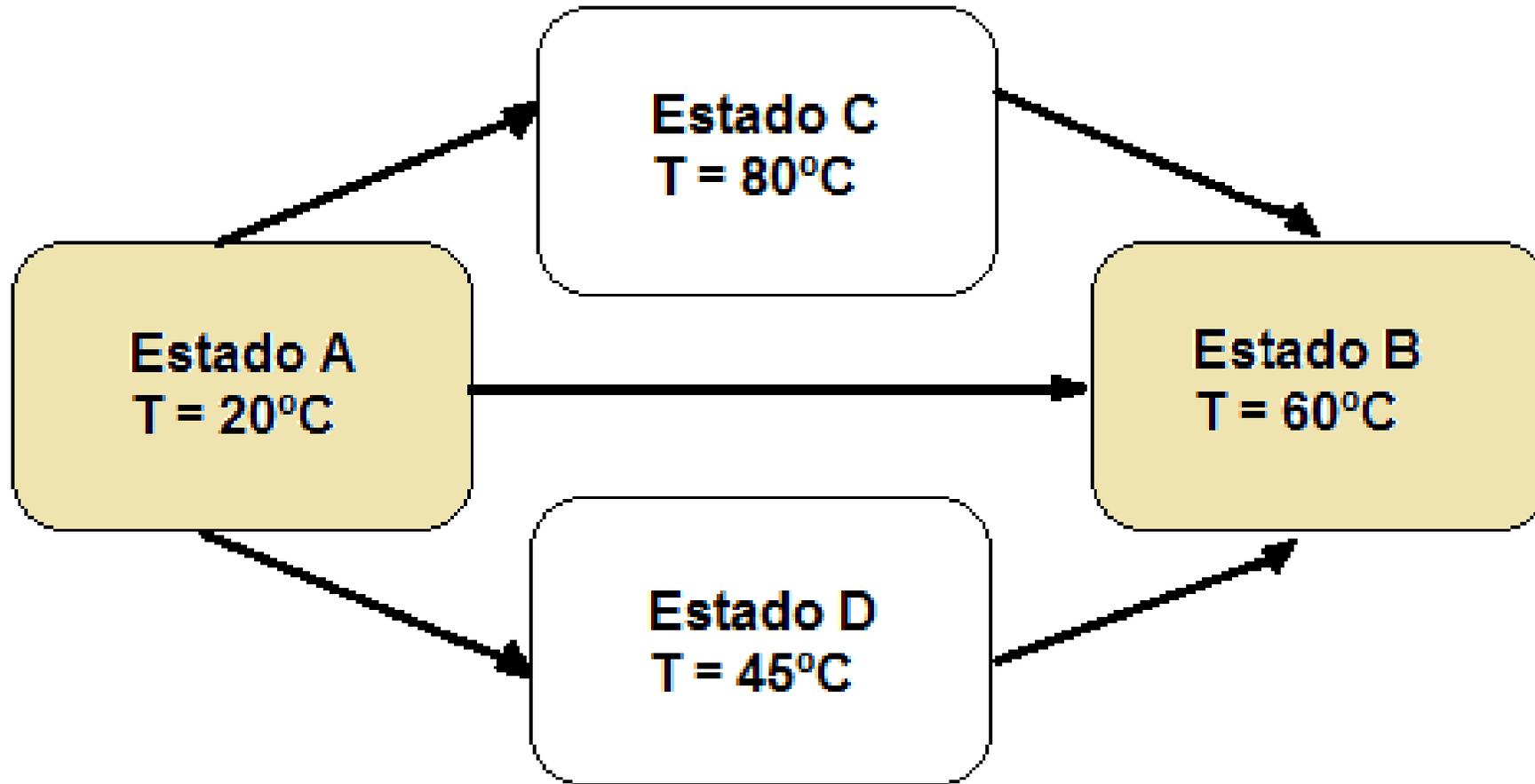
Variables intensivas. Son aquellas que no dependen de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo, la densidad, la presión o la temperatura.

Variables extensivas. Son aquellas que dependen de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo, la masa, el volumen o la energía interna.

Se denominan **funciones de estado** a las variables termodinámicas con un valor definido para cada estado del sistema, y cuyas variaciones solo dependen del estado inicial y final del sistema termodinámico (y no del camino seguido).

Por ejemplo, son funciones de estado la temperatura, el volumen, presión, y otras magnitudes que se describen en este tema, como la energía interna, la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs,

2. Sistemas y variables termodinámicas



2. Sistemas y variables termodinámicas

Se divide en dos partes iguales el sistema formado por 1 mol de agua a 25 °C y 1 atm, que ocupa 18 mL. Indica el valor de las magnitudes indicadas después de la división, y califica las magnitudes de intensivas o extensivas.

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$$

$$m = 18 \text{ g}$$

$$d = 18 \text{ g}/18 \text{ mL} = 1 \text{ g mL}^{-1}$$

$$V = 18 \text{ mL}$$

$$c = 55,55 \text{ mol L}^{-1}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

2. Sistemas y variables termodinámicas

El sistema dividido queda como sigue:

$$n = 0,5 \text{ mol}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$m = 9 \text{ g}$$

$$d = 9 \text{ g} / 9 \text{ mL} = 1 \text{ g mL}^{-1}$$

$$V = 9 \text{ mL}$$

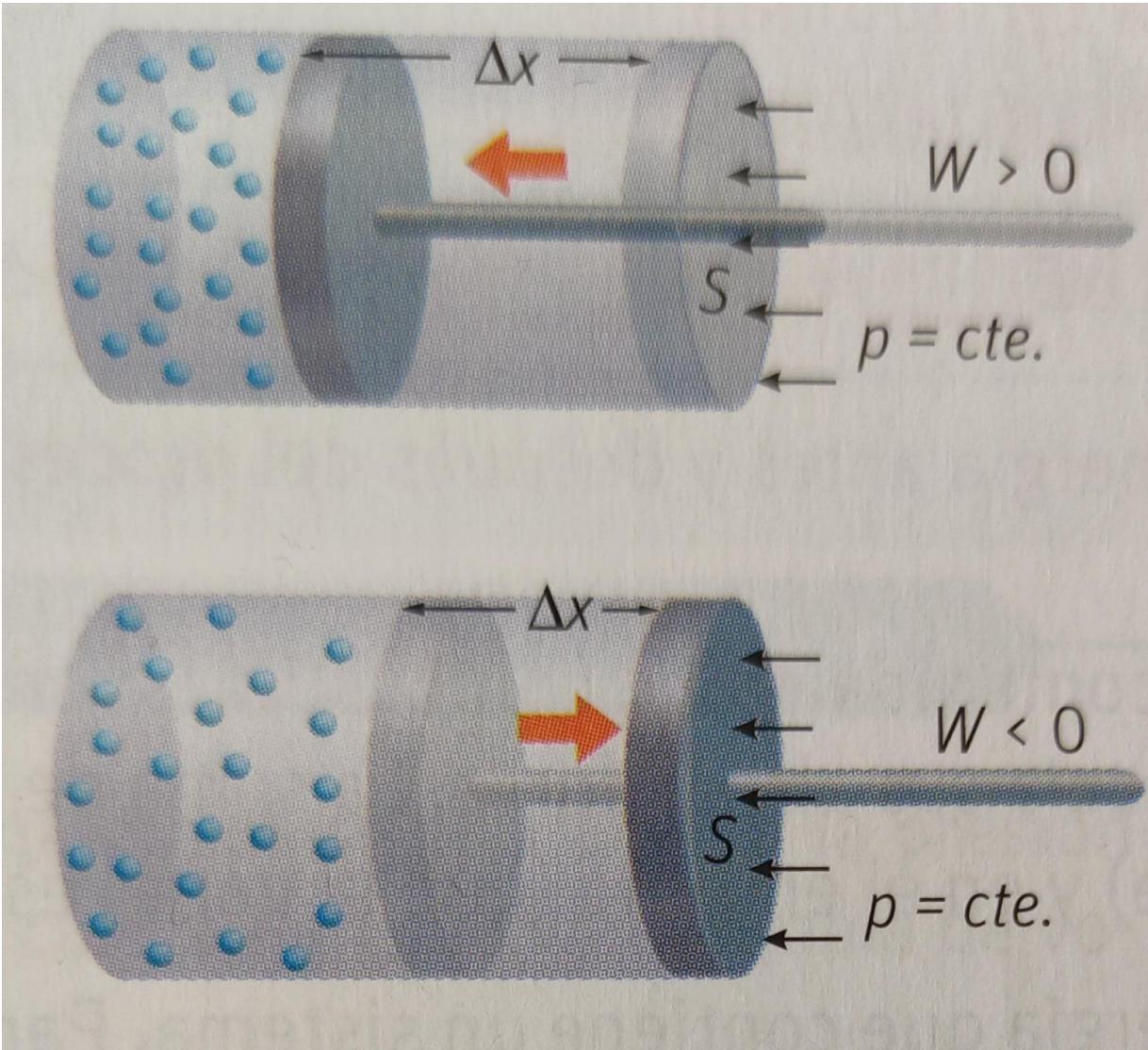
$$c = 55,55 \text{ mol L}^{-1}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

Son variables intensivas la temperatura, la densidad, la concentración y la presión. Son variables extensivas la masa, los moles y el volumen.

3. Primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

Trabajo (W)



Dado un gas ideal contenido en un recipiente cilíndrico con un émbolo móvil de sección S , si este émbolo se desplaza una distancia Δx debido a una presión exterior constante, el volumen del gas variará cierta cantidad, ΔV , y el trabajo realizado está asociado a fuerzas y desplazamientos:

$$W = -F \cdot \Delta x = -P \cdot S \cdot \Delta x$$

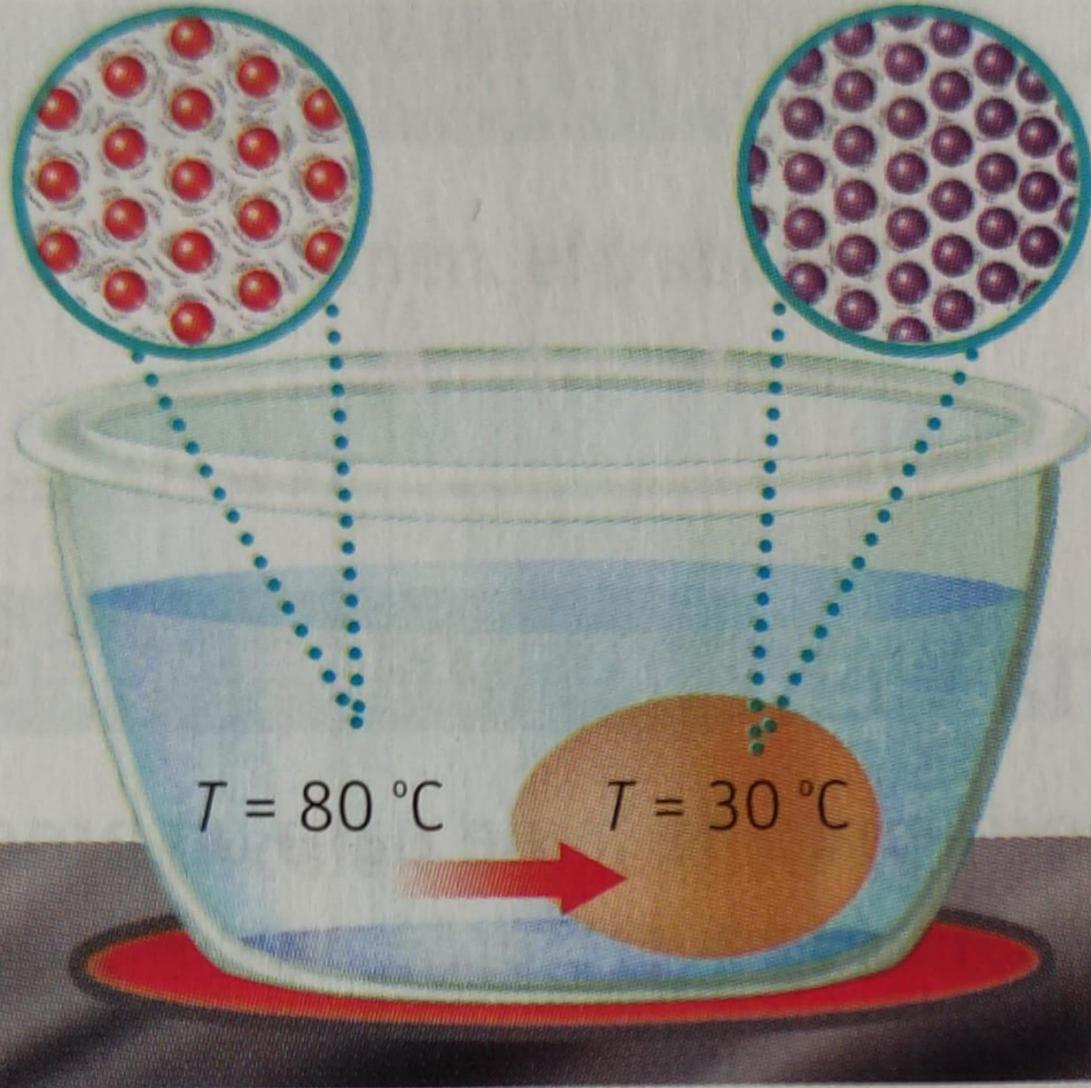
Como $S \cdot \Delta x$ es la variación del volumen, ΔV , del gas:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

Si el gas se comprime, el trabajo realizado sobre el sistema es $W > 0$, y si se expande, $W < 0$.

3. Primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

Calor (Q)



Un huevo a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ inmerso en agua a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ recibe energía por el solo hecho de encontrarse a diferente temperatura.

La cantidad de energía transferida mediante calor se puede evaluar con la ecuación:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Donde m es la masa del sistema, ΔT la variación de temperatura experimentada por el sistema, y c , una constante propia de cada sustancia, llamada calor específico. El calor, a diferencia del trabajo, está asociado a la diferencia de temperatura, que es una medida de la agitación de los átomos y moléculas del sistema.

3. Primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

En el siglo XIX se comprobó que tanto el trabajo como el calor estaban relacionados con la energía y no con la materia.

El **trabajo**, W , es una forma de transferir energía entre dos sistemas físicos, que se produce como consecuencia de procesos donde intervienen fuerzas y desplazamientos.

El **calor**, Q , es una forma de transferir energía entre dos sistemas físicos, que se produce por el hecho de encontrarse ambos a diferente temperatura.

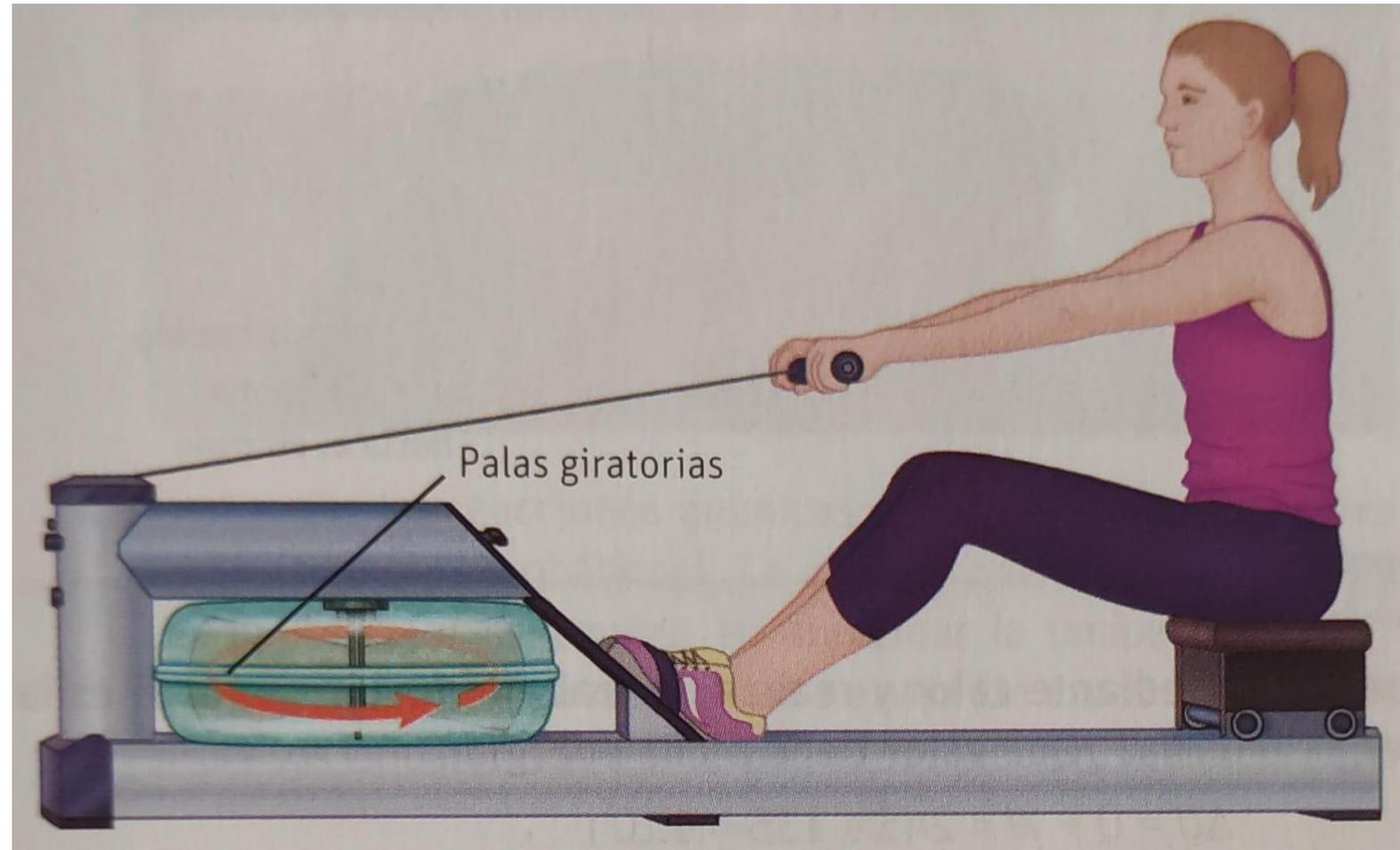
La relación entre ambos fue comprobada por J. P. Joule a mediados del siglo XIX con el cálculo del denominado equivalente mecánico del calor.

3. Primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

Transformación de trabajo en calor en el gimnasio

Una máquina de remos lleva incorporada un depósito de agua que contiene unas palas giratorias conectadas a una cuerda. de modo que al tirar de ella, las hace rotar:

- El trabajo realizado al tirar se transforma en energía cinética de las palas, que agitan constantemente el líquido.
- La temperatura del agua aumenta ligeramente como consecuencia del calor generado.



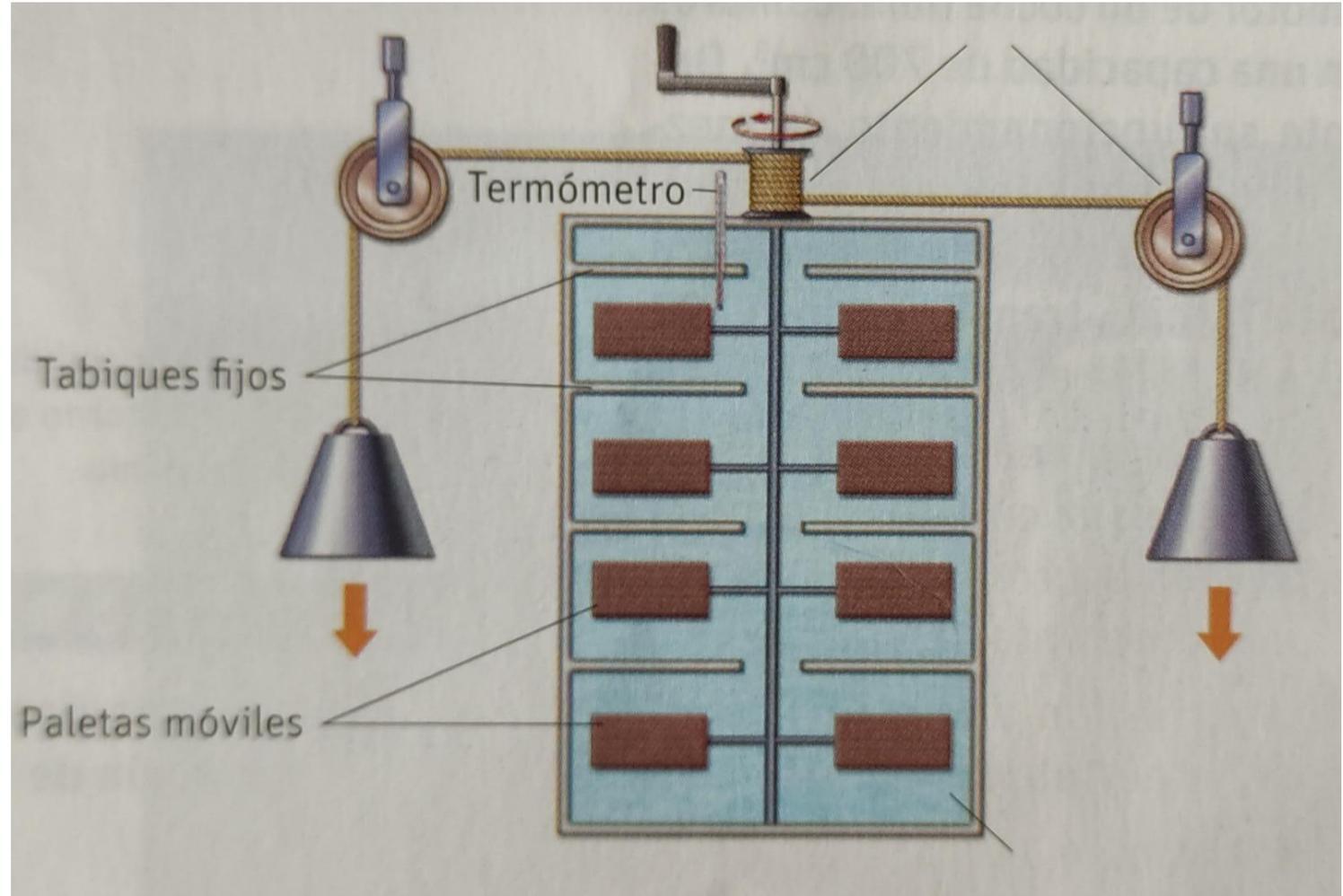
3. Primer principio de la termodinámica: conservación de la energía

Transformación de trabajo en calor en el laboratorio

Joule aisló un recipiente que contenía agua e introdujo una rueda de palas conectada a dos pesas elevadas:

- Al descender las pesas, las palas giran y agitan el agua, aumentando su temperatura: la energía mecánica de las pesas calienta el agua.
- Joule obtuvo el valor del equivalente mecánico del calor:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$



3. Primer principio de la termodinámica. Expresión del principio

La energía experimenta múltiples transformaciones, pero conforme a la ley de conservación de la energía, ni se crea ni se destruye. El primer principio de la termodinámica es una expresión de esta ley.

Primer principio de la termodinámica. La energía intercambiada por un sistema durante un proceso coincide con la intercambiada por el entorno de ese sistema.

$$\Delta E_{sistema} = -\Delta E_{entorno} \rightarrow \Delta E_{sistema} + \Delta E_{entorno} = 0$$

La cantidad total de energía antes y después del proceso permanece constante.

Por ejemplo, la energía contenida en un combustible, como la madera, se convierte en energía térmica transferida hacia sus alrededores. La suma de los cambios de energía en la madera (sistema que la pierde) y en el entorno (que la gana) es cero.

3. Primer principio de la termodinámica. Expresión del principio

No es fácil evaluar la energía que contiene un sistema. Para ello se define la **energía interna**, **U**, de un sistema como la suma de la energía de todas sus partículas. Está formada por dos componentes:

La energía cinética debida a los movimientos de los átomos, moléculas y electrones del sistema.

La energía potencial eléctrica debida a las interacciones, entre electrones y núcleos, y entre las diferentes moléculas.

Aunque, en general, no es posible medir por separado todas estas contribuciones a la energía interna de un sistema, si se pueden medir experimentalmente los cambios de energía: al ser la energía interna una función de estado, se puede calcular la diferencia entre dos estados diferentes del mismo sistema:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

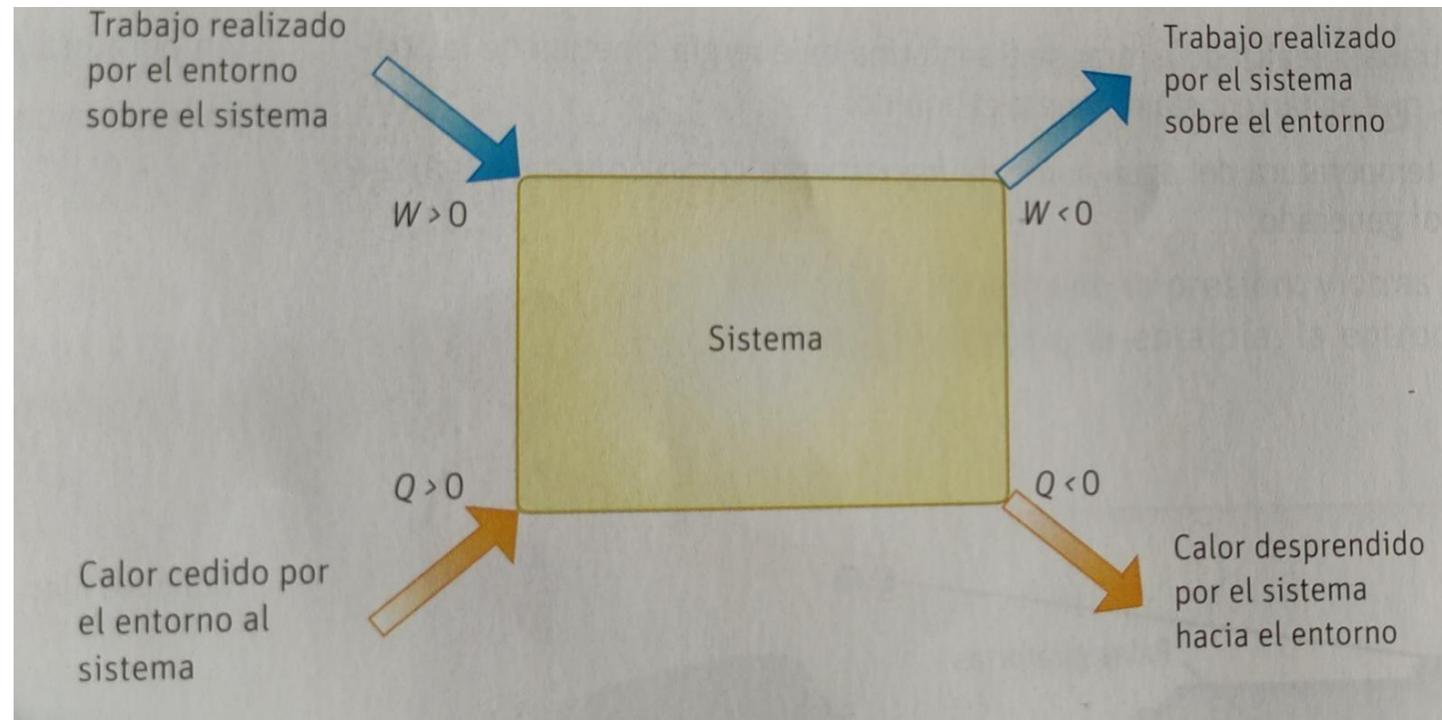
3. Primer principio de la termodinámica. Expresión del principio

Se suele usar una expresión del primer principio aplicada a sistemas cerrados:

Primer principio en sistemas cerrados. La variación de la energía interna, ΔU , de un sistema es la suma de la energía intercambiada mediante calor, Q , y de la energía intercambiada mediante trabajo, W , entre el sistema y el entorno:

$$\Delta U = Q + W$$

El criterio para los signos empleado se denomina criterio termodinámico.



3. Primer principio de la termodinámica. Expresión del principio

1. Una máquina recibe 245 J mediante calor y realiza un trabajo de 135 J. ¿Cuál es la variación de su energía interna? ¿Qué valor tiene dicha energía?

2. El motor de un coche tiene cilindros con una capacidad de 700 cm³. Durante su funcionamiento, la mezcla aire-combustible es comprimida en el interior de cada cilindro hasta 70 cm³, transfiriéndose 20 J de calor hacia el exterior. Calcula:

a) El trabajo realizado sobre el gas en cada cilindro si la compresión ocurre contra una presión constante de 1 atm.

b) La variación de energía interna, interpretando el resultado.

Dato: 1 atm·L = 101,3 J

3. Primer principio de la termodinámica. Aplicaciones de la termodinámica a diversos sistemas

El primer principio de la termodinámica, representado por una única ecuación, adopta formas más simplificadas en los procesos donde se mantiene constante o se anula alguna de sus variables termodinámicas. Los procesos más comunes son los **isotérmicos**, los **isócoros**, los **isobáricos** y los **adiabáticos**.

Procesos a temperatura constante (isotérmicos): $\Delta T = 0$

Si no cambia la temperatura, tampoco hay variación en la energía interna, por tanto:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q + W = 0$$

Proceso a presión constante (isobárico): $\Delta p = 0$

La mayoría de procesos físicos y químicos se producen a la presión constante de la atmósfera. Para el caso de un gas, que cambia de volumen, se cumple:

$$W = p\Delta V \Rightarrow \Delta U = Q + p\Delta V$$

Procesos a volumen constante (isócoros): $\Delta V = 0$

Si durante el proceso no hay cambio en el volumen, el trabajo es cero, por tanto:

$$W = p\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_v$$

Proceso aislado (adiabático): $Q = 0$

Para un sistema aislado sin intercambio de calor, la energía intercambiada mediante trabajo (absorbida o desprendida) y la variación de energía interna:

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

3. Primer principio de la termodinámica. Aplicaciones de la termodinámica a diversos sistemas

1. Aplica el primer principio de la termodinámica a los procesos que experimentan los siguientes sistemas:

- a) Agua hirviendo en un recipiente.
- b) Cocina eléctrica calentando comida.
- c) Calorímetro midiendo entalpías de reacción.

3. Primer principio de la termodinámica. Aplicaciones de la termodinámica a diversos sistemas

a) Es un proceso isoterma: mientras el agua hierve, la energía que recibe se transforma en trabajo para romper los enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua y, así, vaporizarla. La energía absorbida por el sistema mediante calor se emplea en realizar trabajo:

$$Q = -W$$

b) Es un proceso isoterma: la cocina eléctrica absorbe energía (recibe trabajo eléctrico) y desprende esa energía mediante calor. Si el sistema absorbe energía mediante trabajo, desprende la misma energía mediante calor:

$$W = -Q$$

c) Casi todas las reacciones químicas se realizan a presión constante (procesos isobáricos). La energía que recibe el sistema mediante calor se emplea en aumentar la temperatura (y la energía interna) y en realizar un trabajo (de expansión). En los procesos isobáricos se define una nueva función, la entalpía (H):

$$H = U + pV$$

Cumpléndose que $Q = \Delta H$

3. Primer principio de la termodinámica. Aplicaciones de la termodinámica a diversos sistemas

2. Aplica el primer principio de la termodinámica a los procesos que experimentan los siguientes sistemas:

- a) Medida del contenido energético de un alimento en una bomba calorimétrica.
- b) Inflado rápido de un neumático.
- c) Spray con aire seco limpiando una lente.

3. Primer principio de la termodinámica. Aplicaciones de la termodinámica a diversos sistemas

a) Para medir el contenido energético (calorías) de los alimentos y el poder calorífico de los combustibles, se emplea un dispositivo con oxígeno, a volumen constante, llamado bomba calorimétrica. El proceso es isócoro y el calor suministrado a un sistema a volumen constante se almacena como energía interna y se manifiesta como un aumento de la temperatura:

$$Q_{\text{absorbido}} = \Delta U$$

b) Al inflar un neumático con una bomba, se comprime adiabáticamente el aire, su temperatura aumenta y se calienta la bomba. La energía comunicada mediante trabajo a un sistema se emplea en aumentar su energía interna por tanto, aumenta su temperatura:

$$W = \Delta U$$

c) Cuando el gas comprimido sale, su expansión adiabática produce un trabajo a costa de disminuir su energía interna y, como resultado, se siente fresco en la mano:

$$\Delta U = W$$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Calor de reacción

En las reacciones químicas se produce siempre un intercambio de energía, por lo general mediante calor. A veces aparecen fenómenos luminosos o eléctricos.

Las ecuaciones termoquímicas incluyen, además de las proporciones en las que intervienen las distintas sustancias, la variación energética producida. Por ejemplo:



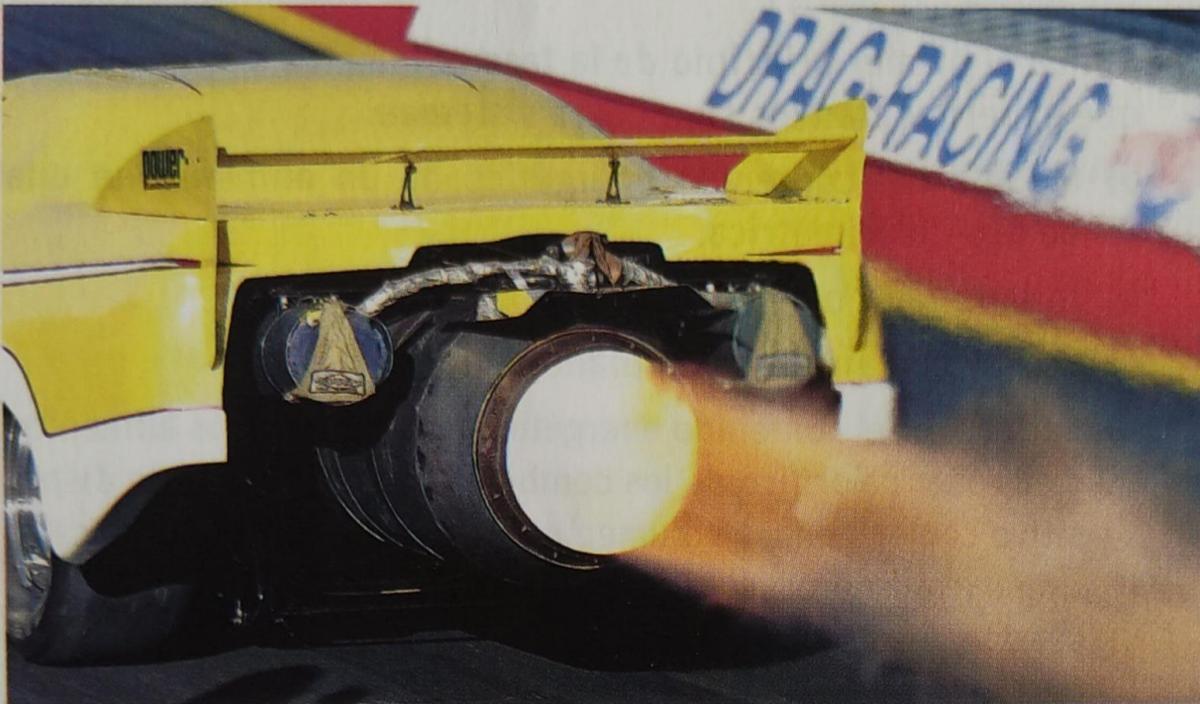
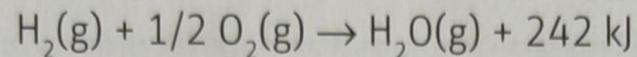
Esta expresión indica que la combustión de 1 mol de propano (44 g) desprende 2218 kJ.

El calor de reacción, Q, es la energía que se desprende o se absorbe en una reacción química.

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Calor de reacción

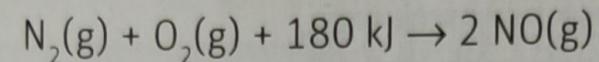
Pueden darse dos situaciones diferentes desde el punto de vista energético.

En la reacción entre 1 mol de hidrógeno y 0,5 mol de oxígeno para formar 1 mol de agua se desprenden 242 kJ de energía:



En esta reacción se **desprende energía**. La combustión del hidrógeno solo produce vapor de agua y su uso puede frenar en el futuro la emisión de CO_2 a la atmósfera. Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía ya que no existe libre en la naturaleza.

Para que reaccione 1 mol de nitrógeno con 1 mol de oxígeno, y formar 2 mol de óxido de nitrógeno(II), es necesario aportar 180 kJ:



En esta reacción se **absorbe energía**. Este óxido indeseado se produce en el interior de los motores diésel y de gasolina, y en las centrales térmicas, debido a las altas temperaturas que se alcanzan. Es un contaminante atmosférico.

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Calor de reacción

Las reacciones **exotérmicas** son las reacciones que se producen con desprendimiento de energía.

Las reacciones **endotérmicas** son las reacciones que requieren un aporte de energía para producirse.

1. A partir de la reacción de combustión del propano expresada anteriormente, determina la energía que se puede obtener mediante la combustión completa de una botella de propano de uso doméstico que contiene 11 kg de propano. Nota: $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \text{ g mol}^{-1}$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

Muchas reacciones químicas ocurren a presión constante, que suele ser la presión atmosférica; por ejemplo, en los laboratorios, muchos procesos se realizan en recipientes abiertos y, por tanto, a presión atmosférica.

Para medir la energía intercambiada durante un proceso a **presión constante**, se utiliza una magnitud termoquímica denominada **entalpía, H**. Como no se puede determinar la entalpía de una sustancia, se mide su variación entre dos estados: los reactivos y los productos.

La **variación de la entalpía, ΔH** , en una reacción química es el calor de la reacción a presión constante, Q_p :

$$\Delta H = Q_p$$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

Podemos escribir el primer principio como:

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$$

en donde Q_p representa el calor a presión constante. Si despejamos este calor, nos queda:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1)$$

Ahora podemos definir una nueva función de estado llamada entalpía, que se define como:

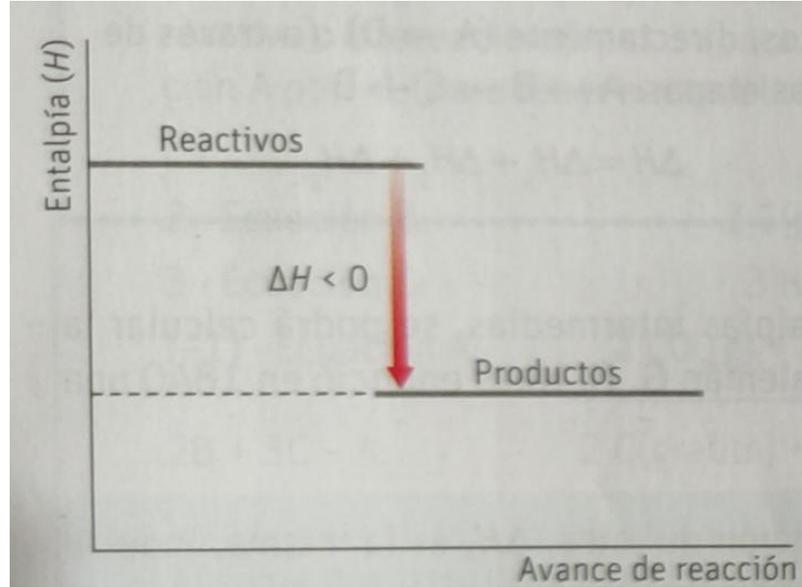
$$H = U + p \cdot V$$

Y, por cierto, la entalpía es una función de estado puesto que U , p y V también lo son. Para un proceso a presión constante, la variación de entalpía se puede expresar como:

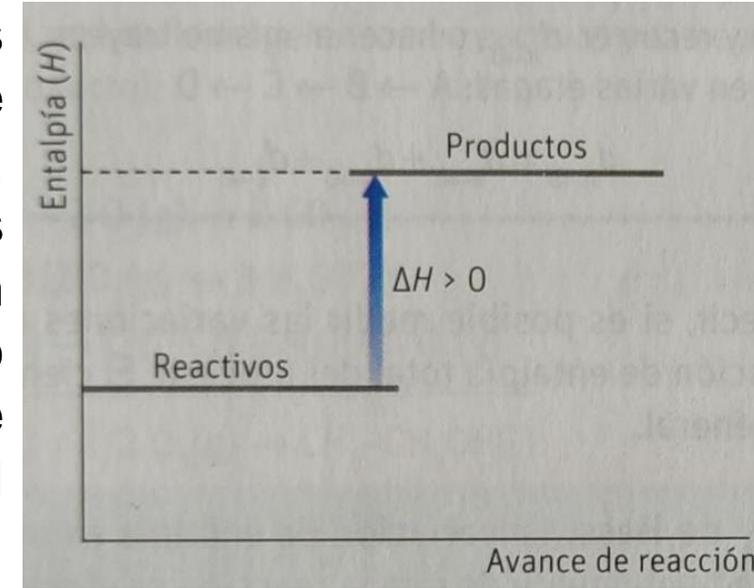
$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

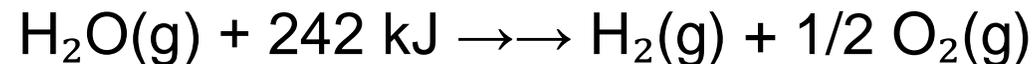
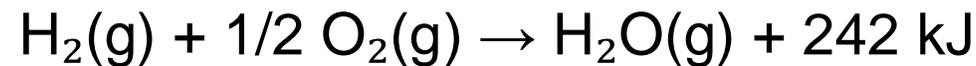
En las reacciones exotérmicas se libera energía, por tanto, los productos tienen menor contenido energético que los reactivos y $\Delta H < 0$.



En las reacciones endotérmicas se absorbe energía, por tanto, los productos tienen mayor contenido energético que los reactivos y $\Delta H > 0$.



La energía desprendida en un proceso exotérmico es la misma que la energía absorbida en el proceso inverso, y viceversa. Por ejemplo, para formar 1 mol de H_2O a partir de sus elementos se desprenden 242 kJ, y para descomponer 1 mol de agua, se absorben 242 kJ:

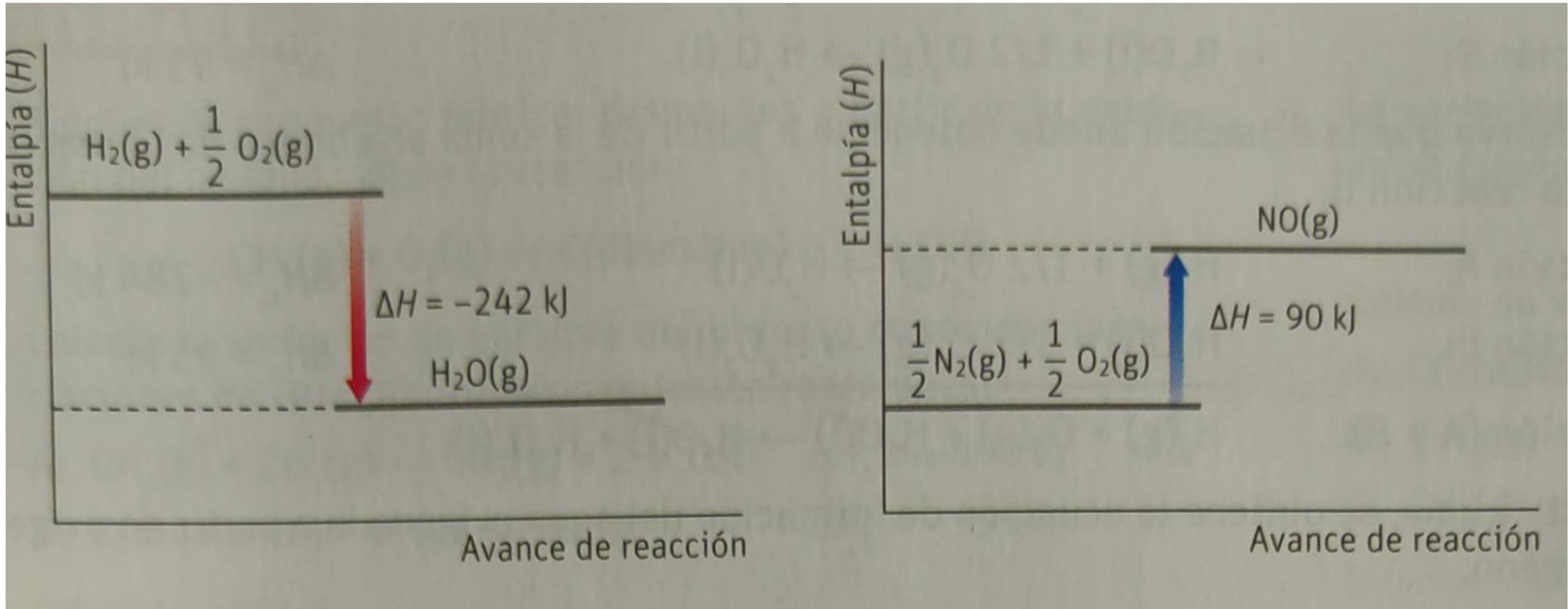


4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

Dibuja los diagramas entálpicos de las reacciones de combustión del hidrógeno y de formación del óxido de nitrógeno (II) utilizando los datos de las ecuaciones termoquímicas dadas en las dispositivos anteriores.

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

Dibuja los diagramas entálpicos de las reacciones de combustión del hidrógeno y de formación del óxido de nitrógeno (II) utilizando los datos de las ecuaciones termoquímicas dadas en las dispositivos anteriores.



4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpía de reacción

Utilizando los datos del ejercicio anterior, calcula la variación de entalpía en la formación de las siguientes sustancias:

- a) 180 g de agua en estado gaseoso.
- b) 300 g de óxido de nitrógeno (II) gaseoso.

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess

A veces, la entalpía de una reacción no puede determinarse directamente, bien porque es una reacción muy lenta o bien porque inevitablemente se producen reacciones secundarias que lo impiden. Un ejemplo lo constituye la entalpía de la reacción de formación del agua oxigenada a partir de hidrógeno y oxígeno:



La entalpía no se puede medir directamente porque no se puede evitar que se produzcan agua oxigenada (H_2O_2) y agua (H_2O) a la vez. ¿Cómo se puede determinar?

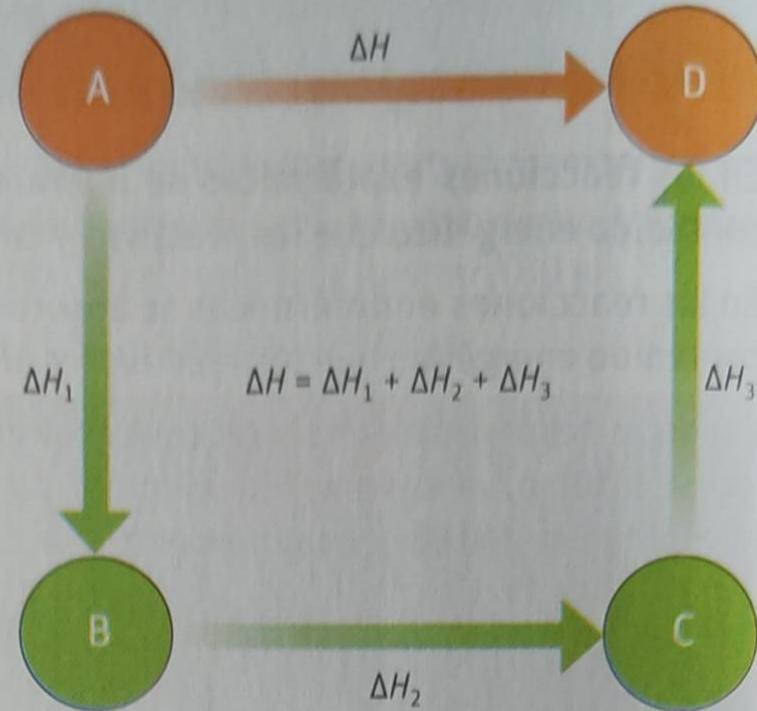
4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess

En una carrera ciclista entre las ciudades A y D, la distancia puede recorrerse en una o en varias etapas. Las reacciones químicas también pueden efectuarse en una o varias etapas, cada una de ellas con su propia entalpía.



El ciclista puede ir de A a D en una sola etapa y recorrer $d_{A \rightarrow D}$, o hacer el mismo trayecto en varias etapas: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

$$d_{A \rightarrow D} = d_{A \rightarrow B} + d_{B \rightarrow C} + d_{C \rightarrow D}$$



Los reactivos pueden transformarse en productos, directamente ($A \rightarrow D$) o a través de varias etapas: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

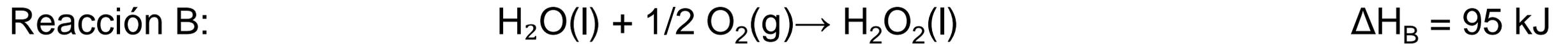
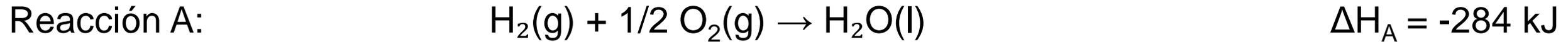
Es decir, si es posible medir las variaciones de entalpías intermedias, se podrá calcular la variación de entalpía total del proceso.

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess

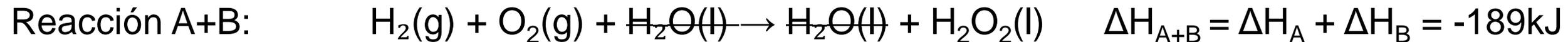
Ley de Hess. La variación de entalpía en una reacción química, ΔH , es la misma, independientemente de que la reacción se efectúe en una o varias etapas.

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots$$

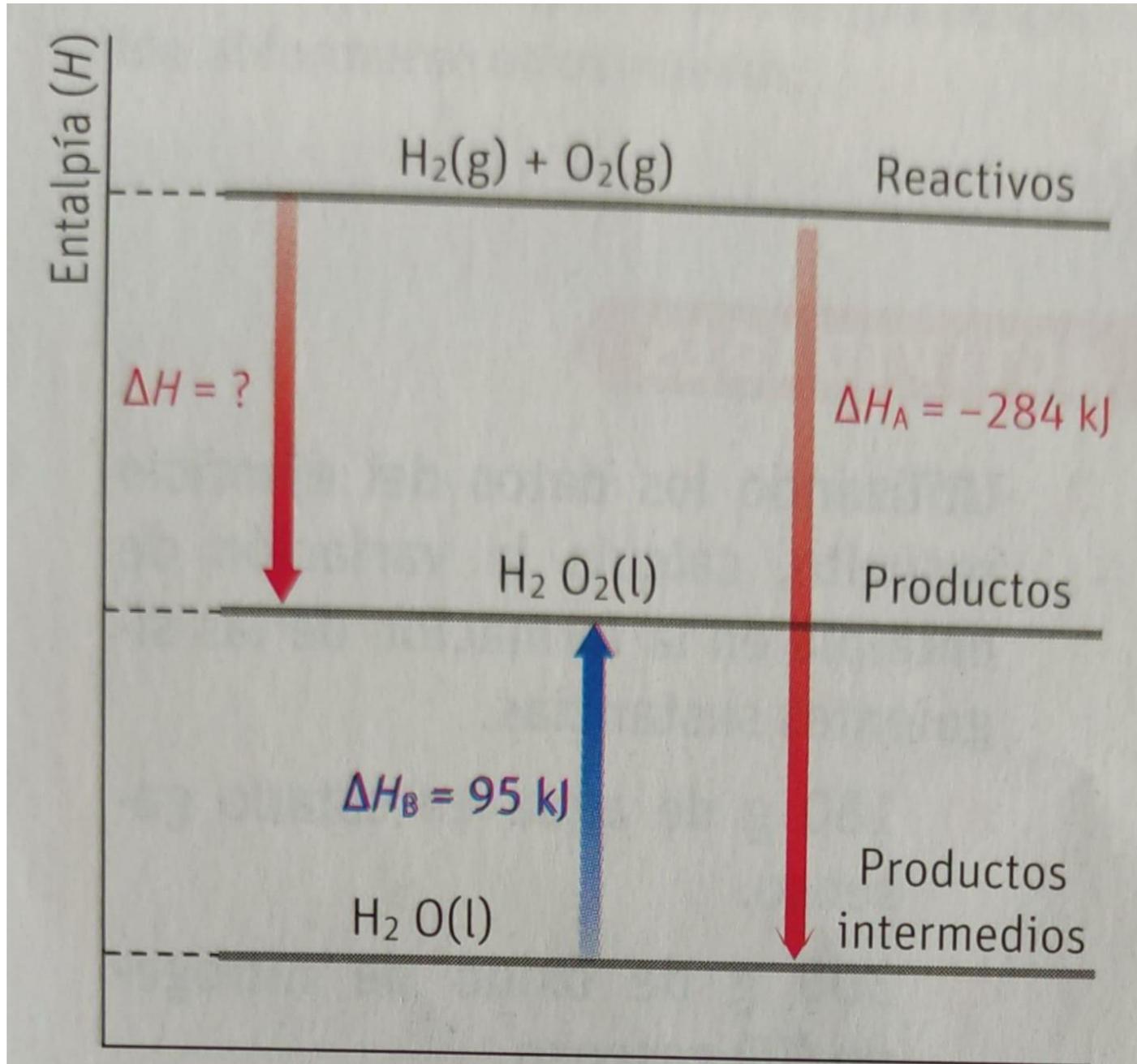
Así, es posible medir indirectamente la variación de entalpía de formación del agua oxigenada a partir de las variaciones de entalpías de formación del agua (reacción A) y de la formación del agua oxigenada a partir del agua y del oxígeno (reacción B):



Se observa que la reacción de formación del agua oxigenada puede obtenerse a partir de la suma algebraica de la reacción A más la reacción B:



4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess



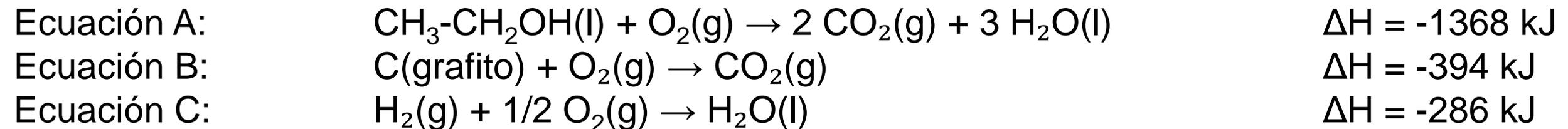
4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess. Resolución de problemas

En general, la reacción global no se obtiene sumando directamente las ecuaciones que representan las etapas individuales. En muchos casos, es preciso multiplicar algunas o todas las ecuaciones por los coeficientes adecuados para simplificar las sustancias que no intervienen en el proceso global y, así, lograr que en la suma solo queden las sustancias deseadas. Las entalpías de la reacción serán también multiplicadas por el mismo coeficiente. Además, a veces es necesario invertir la reacción química, lo que implicará un cambio de signo en la entalpía de la reacción.

La reacción de formación del etanol, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$, a partir de sus elementos, no puede realizarse directamente, por tanto, no es posible medir experimentalmente su variación de entalpía:



Calcula el valor de la variación de la entalpía del proceso a partir de las siguientes ecuaciones:



4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess. Resolución de problemas

En primer lugar, se escribe ajustada la ecuación de formación del etanol, cuya de entalpia se desea calcular:



Se deben combinar las tres ecuaciones del enunciado de forma que al sumarlas algebraicamente se obtenga:

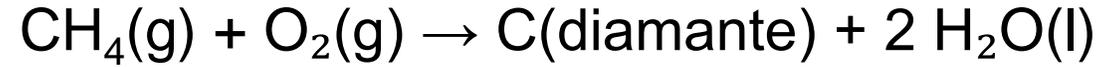
- En los reactivos: 2 mol de carbono, 3 mol de hidrógeno y 0,5 mol de oxígeno.
- En los productos: 1 mol de etanol.

Esto se consigue multiplicando la ecuación B por 2 (así tenemos 2 mol de carbono como reactivo), la ecuación C por 3 (para tener 3 mol de hidrógeno como reactivo) y la ecuación A por -1, es decir, invertirla (para tener el etanol como producto).

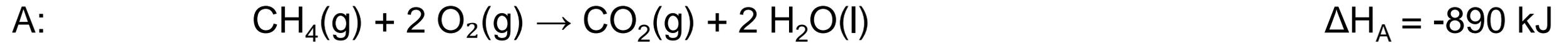
Representa el proceso y obtén la entalpía tu mismo...

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess. Resolución de problemas

1. Alguien ha propuesto fabricar diamantes a partir de la oxidación del metano, según la reacción:

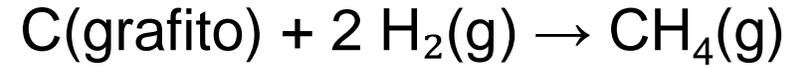


Calcula la variación de entalpía del proceso conocidas las variaciones de entalpías de las siguientes reacciones:

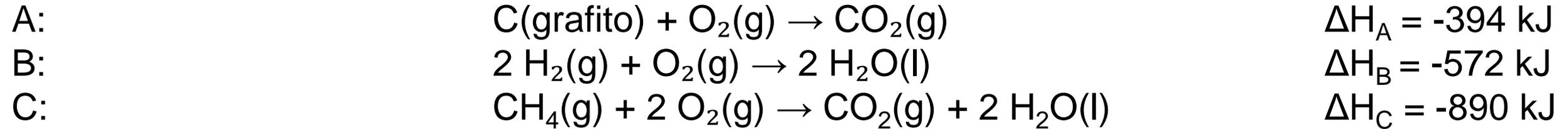


4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Ley de Hess. Resolución de problemas

2. La variación de entalpía de la reacción de síntesis del metano no se puede calcular directamente:



Calcula su valor a partir de las siguientes reacciones:



4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpías de formación y de enlace.

La entalpía de una reacción química se puede calcular directamente a partir de la entalpía de formación de los compuestos, estableciéndose como referencia la entalpía de los elementos en su estado más estable, que se considera cero.

La **entalpía de formación**, ΔH_f , es la variación de entalpía de la reacción donde se produce un mol de compuesto a partir de sus elementos. Si se realiza en condiciones estándar (1 atm y 25 °C), se denomina **entalpía de formación estándar**, ΔH_f^0 .

Los elementos químicos en su forma más estable, como $O_2(g)$, $N_2(g)$ o C(grafito), tienen una entalpía de referencia nula.

- En los procesos exotérmicos, tiene valor negativo ($\Delta H_f^0 < 0$):



- En los procesos endotérmicos, tiene valor positivo ($\Delta H_f^0 > 0$):



El compuesto NO_2 , por tanto, es más inestable que sus elementos.

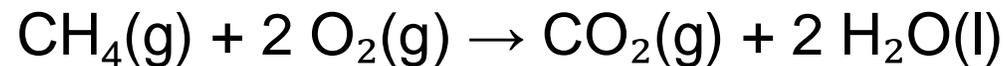
4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpías de formación y de enlace.

Con los datos de la entalpía de formación es posible obtener la entalpía de la mayoría de reacciones químicas (combustión, neutralización, descomposición, etc.).

La **entalpía de una reacción**, ΔH , es la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y las de los reactivos, multiplicadas ambas por los moles que indica la estequiometría de la reacción:

$$\Delta H^0 = \sum (n_p \Delta H_{f,p}^0) - \sum (n_r \Delta H_{f,r}^0)$$

Por ejemplo, en la combustión del metano:



$$\Delta H^0 = \sum (n_p \Delta H_{f,p}^0) - \sum (n_r \Delta H_{f,r}^0) = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CO}_2}^0 + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_{f,\text{CH}_4}^0$$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpías de formación y de enlace.

En ocasiones, no es posible determinar la entalpía de reacción por los métodos anteriores. En estos casos, se utiliza un método aproximado, basado en los enlaces que se forman y rompen dentro de la estructura molecular de cada sustancia. Así, se define una nueva magnitud, la entalpía de enlace

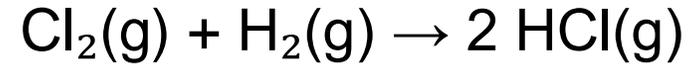
La **entalpía o energía de enlace** es la variación de entalpía que tiene lugar cuando, en condiciones estándar y en estado gaseoso, un mol de enlaces de un determinado tipo se disocia en sus átomos. Su valor es igual, pero de signo contrario, a la variación de entalpía producida en la formación del enlace.

Como en una reacción se rompen unos enlaces y se forman otros nuevos, la entalpía de la reacción se calcula como:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{rotos} - \sum \Delta H_{formados}$$

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpías de formación y de enlace.

1. Determina la entalpía de la reacción de formación del ácido clorhídrico:



A partir de los datos de las entalpías de enlace de la tabla.

Enlace	$E_{\text{enlace}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
O=O	494
C-C	347
C=C	610
C≡C	830
C=O (en CO ₂)	802
C=O	743
N≡N	946
Cl-Cl	244
I-I	150
H-Cl	430
Cl-Cl	244
H-S	338

4. Intercambios energéticos en las reacciones químicas. Entalpías de formación y de enlace.

2. Calcula la entalpía de combustión del gas metano, cuando los productos son gases, a partir de las energías de enlace.

Enlace	E_{enlace} (kJ mol ⁻¹)
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
O=O	494
C-C	347
C=C	610
C≡C	830
C=O (en CO ₂)	802
C=O	743
N≡N	946
Cl-Cl	244
I-I	150
H-Cl	430
Cl-Cl	244
H-S	338

5. Segundo principio de la termodinámica: desorden y entropía

En la naturaleza, los procesos que se producen de forma espontánea son irreversibles, es decir, no pueden retornar a su estado inicial también de forma espontánea. Este hecho está relacionado con el orden y el desorden.

Si una pieza de cerámica cae al suelo y se rompe en múltiples pedazos, aumenta el desorden con respecto a la situación inicial en la que la pieza estaba entera.



El proceso inverso, de ordenación de los pedacitos para reconstituir el plato, no se produce de forma natural o espontánea.

Al quemar un trozo de papel, se forman cenizas, dióxido de carbono y agua. También el estado final está más desordenado que el inicial, cuando el papel estaba intacto.

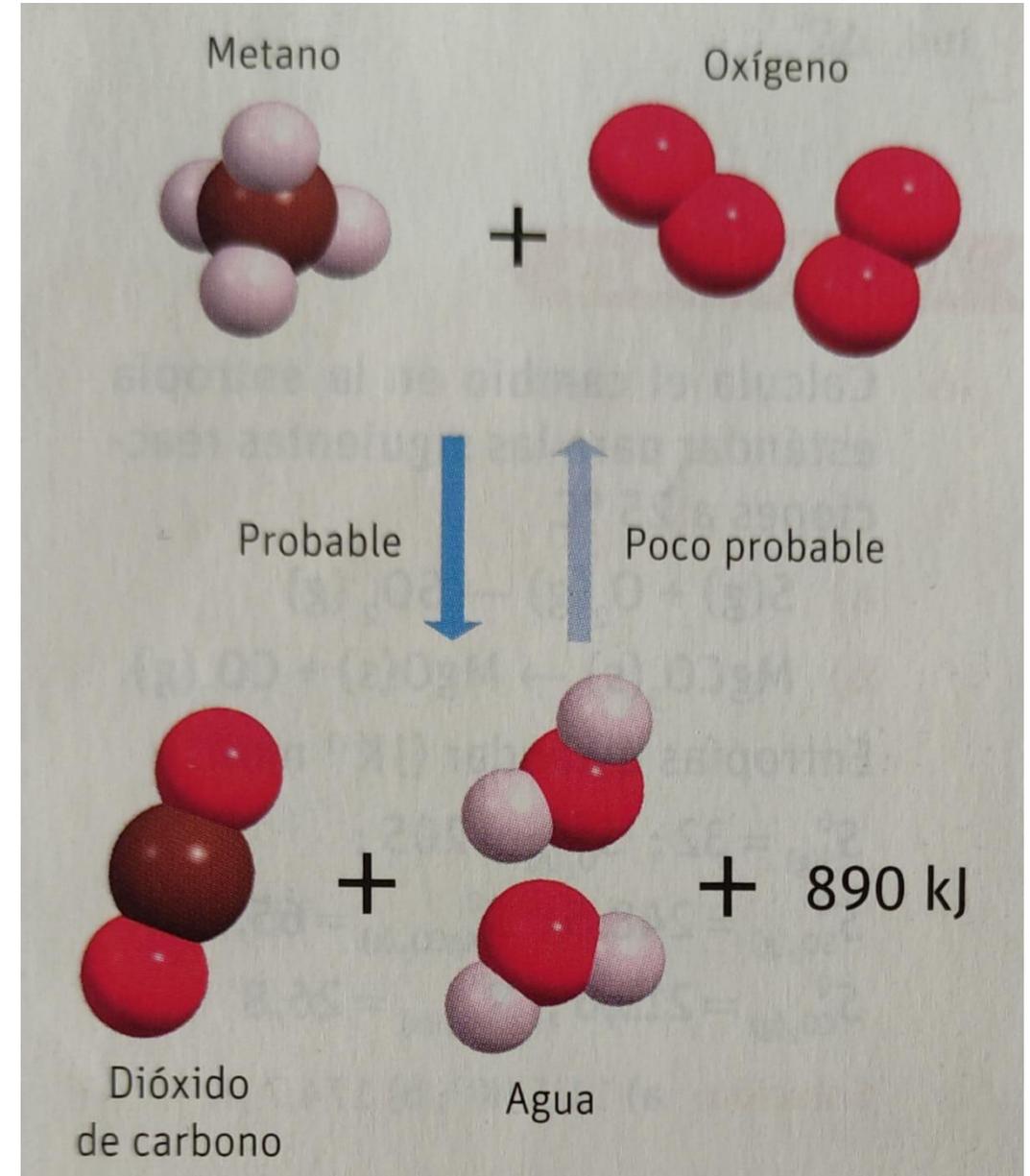


Es prácticamente imposible que los productos de la combustión reaccionen para recomponer el trozo de papel.

5. Segundo principio de la termodinámica: desorden y entropía

El primer principio de la termodinámica afirma que en todo proceso, químico o físico, la energía se transforma manteniendo constante su valor. Sin embargo, no indica nada sobre la posibilidad de que un proceso se produzca o no se produzca.

Por ejemplo, en la combustión de un hidrocarburo como el metano se produce dióxido de carbono y agua, liberándose 890 kJ de energía (ver figura). Según el primer principio, aportando 890 kJ de energía, el CO_2 y el H_2O se podrían recombinar de forma espontánea para formar CH_4 . Pero esto nunca sucede porque es un proceso irreversible.



5. Segundo principio de la termodinámica: desorden y entropía

Para evaluar la posibilidad de que un proceso se produzca, se define la entropía.

La **entropía**, **S**, mide el grado de desorden en que las partículas (átomos, moléculas, iones...) de un sistema físico se distribuyen en un volumen determinado: cuanto mayor sea el desorden de un sistema, mayor será su entropía y viceversa.

Para cualquier sustancia, las partículas en estado sólido están más ordenadas que cuando se encuentran en estado líquido y éstas, más ordenadas que en estado gaseoso, donde ocupan un volumen mucho mayor, cumpliéndose la relación: $S_{\text{gas}} \gg S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$

Por ejemplo, en la sublimación de una bola de naftalina, $C_{10}H_8$, dentro de un armario, al pasar la sustancia de sólido a gas hay un aumento de desorden y, por tanto, de la entropía de la sustancia. El naftaleno gaseoso impregna a los tejidos y, como resultado, la ropa queda protegida del ataque de las polillas.

La entropía, al igual que la energía y la entalpía, es una función de estado, ya que su variación solo depende de su valor en los estados inicial y final del sistema, y no del camino seguido para pasar de uno a otro.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

5. Segundo principio de la termodinámica. Entropía estándar de una reacción

La entropía de una sustancia química se determina en relación a un valor de referencia. Max Planck propuso que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto de temperatura ($T = 0 \text{ K}$). En consecuencia, las entropías de todas las sustancias químicas son siempre positivas.

La **entropía normal o estándar**, S° , de una sustancia es su entropía medida a 1 atm de presión y 25 °C de temperatura.

En sustancias distintas que se encuentran en el mismo estado termodinámico, la entropía es menor en las estructuras más ordenadas y aumenta con la masa molar. Así, por ejemplo:

- El agua líquida tiene menor entropía que el vapor de agua, porque un mol de agua ocupa un volumen mucho menor cuando se encuentra en estado líquido, estando las moléculas más ordenadas al ocupar menos espacio.
- El hidrógeno y el oxígeno son gases diatómicos. En estados termodinámicos iguales, el oxígeno tiene mayor entropía porque su masa molar es mayor.

5. Segundo principio de la termodinámica. Entropía estándar de una reacción

Se pueden establecer algunas reglas generales para predecir si una reacción va acompañada de un aumento o de una disminución en la entropía.

- En reacciones donde intervienen gases:
 - Si hay un aumento en los moles gaseosos, la entropía aumenta. ($\Delta S > 0$).
 - Si los moles de gases disminuyen, la entropía disminuye ($\Delta S < 0$).
 - Si no hay cambio en los moles de sustancias gaseosas, la entropía puede aumentar o disminuir dependiendo del número de moléculas totales.
- En reacciones donde intervienen líquidos y sólidos, la entropía aumenta ($\Delta S > 0$) si hay un aumento en los moles totales del sistema.

En una reacción química, la variación de entropía estándar es la diferencia entre las entropías de los productos y las de los reactivos, medidos a 1 atm y 25 °C.

$$\Delta S^0 = S_{final}^0 - S_{inicial}^0 = \sum (n_p \cdot S_{productos}^0) - \sum (n_r \cdot S_{reactivos}^0)$$

5. Segundo principio de la termodinámica. Entropía estándar de una reacción

Ten en cuenta

Dado que se ha establecido un valor de referencia nulo para las entropías de las distintas sustancias, los valores de entropía estándar tabulados, S° , se consideran que son valores absolutos y no variaciones de la magnitud, ΔS° .

Sustancia	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ (g)	130,7
O ₂ (g)	205,0
Cl ₂ (g)	222,9
I ₂ (g)	260,6
I ₂ (s)	116,7
N ₂ (g)	191,5
H ₂ O(g)	188,8
H ₂ O(l)	69,9
CO ₂ (g)	213,6
NH ₃ (g)	192,5
HCl(g)	186,9
NO ₂ (g)	240,1
CaO(s)	39,7
CaCO ₃ (s)	92,9
CH ₄ (g)	186,3

5. Segundo principio de la termodinámica. Entropía estándar de una reacción

1. Calcula la variación de entropía en la síntesis del amoníaco, a partir de nitrógeno e hidrógeno, a 25 °C y 1 atm e indica si favorece su espontaneidad. Consulta los valores de entropía estándar en la tabla.
2. Calcula el cambio en la entropía estándar para las siguientes reacciones a 25 °C:



Entropías estándar ($J K^{-1} mol^{-1}$): $S_{S(g)}^0 = 32$; $S_{O_2(g)}^0 = 205$; $S_{SO_2(g)}^0 = 248,5$; $S_{MgCO_3(s)}^0 = 65,7$;
 $S_{CO_2(g)}^0 = 213,6$; $S_{MgO(s)}^0 = 26,8$

3. La variación de entropía estándar de la combustión del metano para formar dióxido de carbono gas y agua líquida es de $-242,8 J K^{-1}$.

a) Escribe la reacción ajustada.

b) Calcula la entropía del meta no a partir de los datos

Entropías estándar ($J K^{-1} mol^{-1}$): $S_{O_2(g)}^0 = 205$; $S_{H_2O(l)}^0 = 69,9$; $S_{CO_2(g)}^0 = 213,6$

5. Segundo principio de la termodinámica.

La relación entre el desorden (entropía) y la espontaneidad de un proceso viene expresada por el segundo principio de la termodinámica.

Segundo principio de la termodinámica. En todos los procesos espontáneos (irreversibles) la entropía total del universo aumenta:

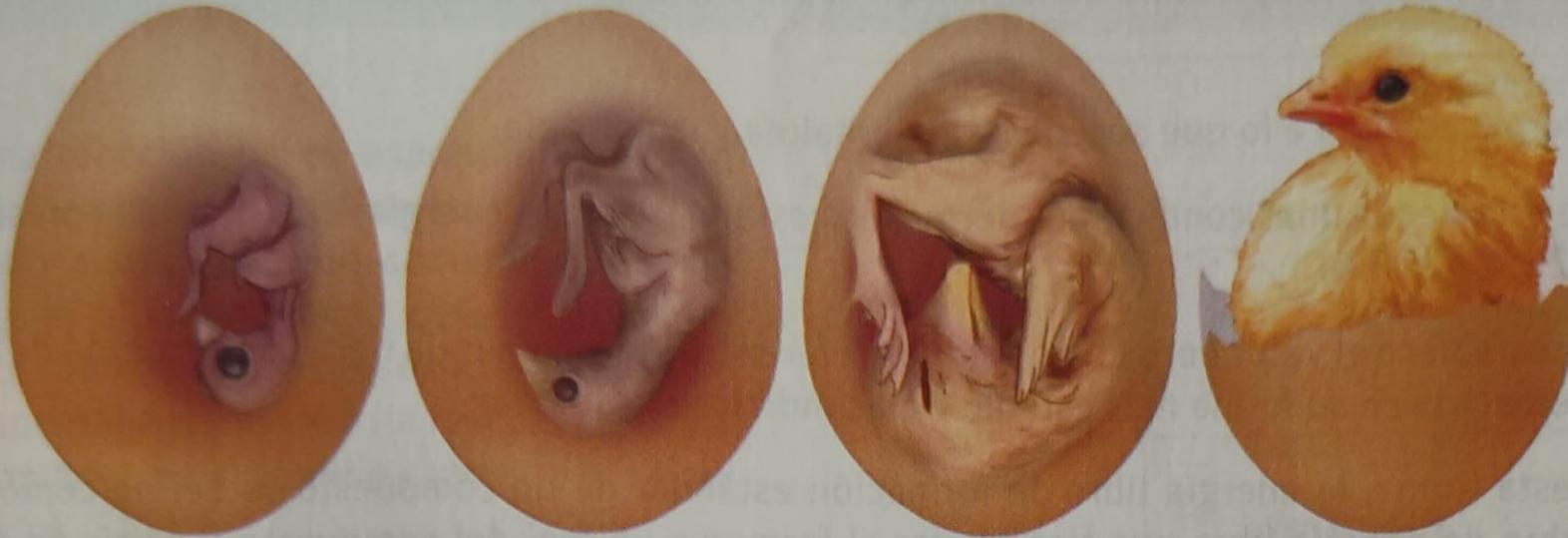
$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0$$

No puede producirse un proceso en el que la energía total disminuya.

La experiencia muestra que, de forma natural, los sistemas físicos tienden a desordenarse. Sin embargo, siempre hay que tener en cuenta el entorno ya que es la entropía total la que aumenta en los procesos espontáneos.

5. Segundo principio de la termodinámica.

Los seres vivos se forman aumentando el orden de sus sistemas. Por ejemplo, en la formación de un pollo a partir de un huevo, se produce una disminución de la entropía al organizarse los elementos en estructuras más ordenadas.



Para que se produzca un aumento de la entropía total del universo como indica el 2.º principio, el aumento de entropía en el exterior del huevo, debido a los procesos que permiten mantener una temperatura adecuada en el huevo, debe ser mayor que la disminución de entropía que se produce en el interior:

$$\Delta S_{\text{entorno}} > \Delta S_{\text{sistema}}$$

En el caso ideal de un proceso en equilibrio termodinámico (sistema reversible), la entropía del universo permanece constante:

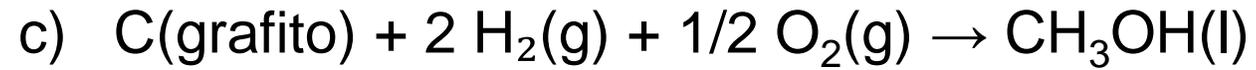
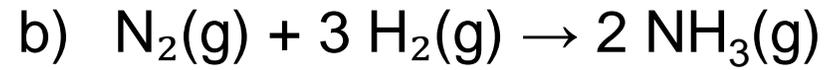
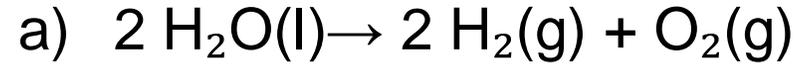
$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$$

En este caso, $\Delta S_{\text{sistema}}$ y $\Delta S_{\text{entorno}}$ deben ser iguales, pero de sentido contrario:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{entorno}}$$

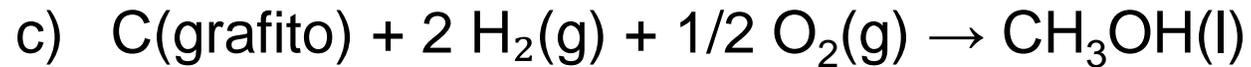
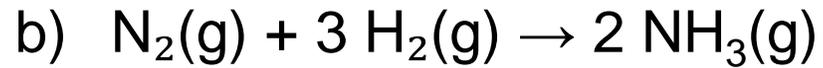
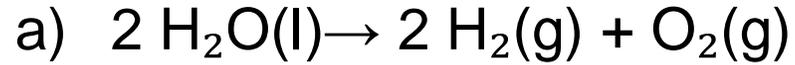
5. Segundo principio de la termodinámica.

Predice el cambio de entropía de las reacciones:



5. Segundo principio de la termodinámica.

Predice el cambio de entropía de las reacciones:



a) El agua líquida se descompone para formar dos gases, luego el cambio de entropía es positivo ($\Delta S > 0$).

b) En la formación del gas amoníaco hay más moles de gas en los reactivos que en el producto, luego el cambio de entropía es negativo ($\Delta S < 0$).

c) El grafito reacciona con el hidrógeno y el oxígeno para formar etanol líquido. El número de moles gaseoso se reduce, luego el cambio de entropía es negativo ($\Delta S < 0$).

6. Energía libre de Gibbs

La tendencia que tiene un proceso en general (y de las reacciones químicas en particular) a producirse de forma espontánea en la naturaleza, viene determinada por los principios de la termodinámica:

- El primer principio afirma que los sistemas tienden a evolucionar hacia estados de menor energía ($\Delta H < 0$).
- El segundo principio afirma que los sistemas tienden a evolucionar hacia estados donde la entropía aumenta ($\Delta S < 0$).

El físico estadounidense Josiah W. Gibbs introdujo una nueva función termodinámica, la energía libre de Gibbs, G , que engloba ambos factores, la entalpía y la entropía, para establecer más fácilmente la espontaneidad de una reacción.

La **variación de la energía libre**, ΔG , para un proceso a temperatura constante, se calcula a partir de la ecuación:

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

Donde T es la temperatura en Kelvin. En el SI, ΔG se expresa en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6. Energía libre de Gibbs

De forma análoga a lo que sucede con la entalpía y la entropía:

- Se establecen unas condiciones normales o estándar para la energía libre, 1 atm de presión y 25 °C (298 K).
- Se establece el valor cero como valor de referencia para la energía libre de formación de los elementos en su forma más estable y en condiciones estándar.

De esta forma, la energía libre de formación estándar de un compuesto se define como el cambio de energía libre que tiene lugar al formarse un mol del compuesto a partir de sus elementos en condiciones normales. Por ser la energía libre de Gibbs una función de estado, solo depende de los estados final e inicial. Esto permite calcular fácilmente su variación.

La **variación de la energía libre estándar** de una reacción química se puede calcular a partir de las energías libres estándar de formación de productos y reactivos, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\Delta G^0 = \sum (n_p \cdot G_{p\text{productos}}^0) - \sum (n_r \cdot G_{r\text{reactivos}}^0)$$

Donde n_p y n_r son los moles de productos y reactivos, respectivamente.

6. Energía libre de Gibbs

Sustancia	ΔG_f° (kJmol ⁻¹)
H ₂ O(l)	-237,1
H ₂ O(g)	-228,6
HCl(g)	-95,3
CO(g)	-137,2
CO ₂ (g)	-394,4
NH ₃ (g)	-16,5
NO(g)	86,6
CH ₄ (g)	-50,8
Br ₂ (g)	3,1
SO ₂ (g)	-370,0
O ₂ (g)	0,0
NaCl(s)	-384,1
C(grafito)	0,0
C(diamante)	2,9
CaO(s)	-604,0
CaCO ₃ (s)	-1128,8

6. Energía libre de Gibbs

1. Una reacción química, que puede representarse mediante la ecuación química ajustada:



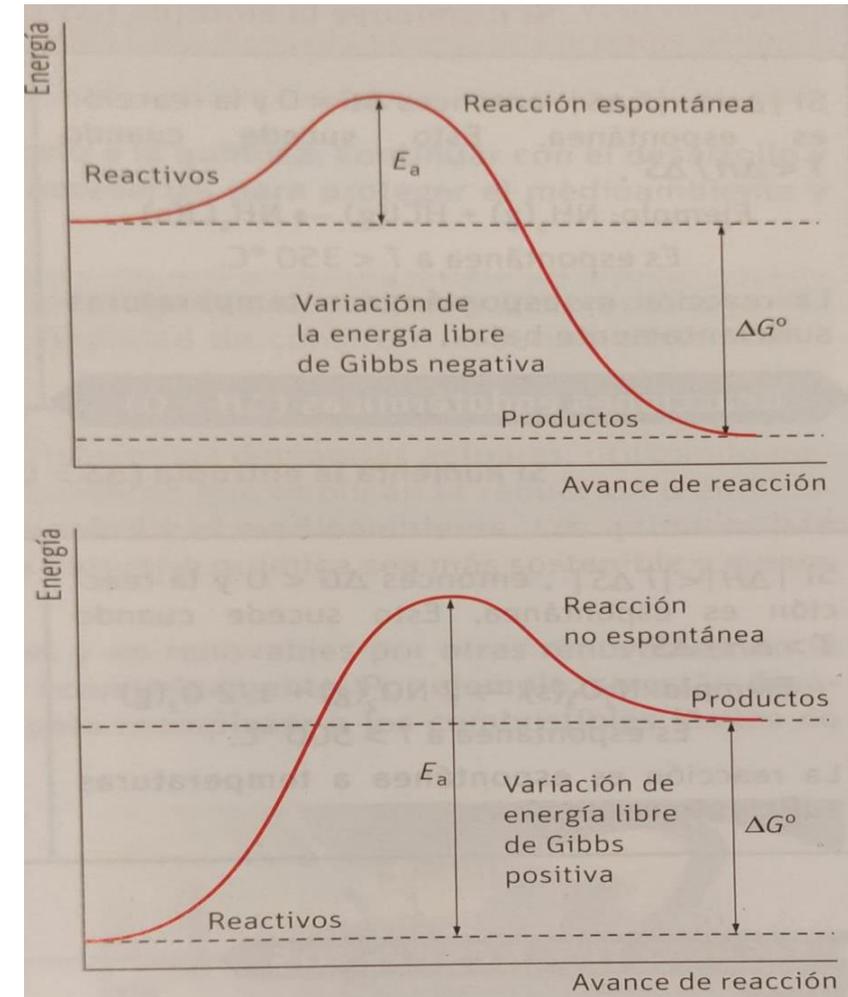
presenta una variación de entalpía de 10 kJ y una variación de entropía de 25 J K⁻¹, a 1 atm y 25 °C.

Calcula la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción a 1 atm y 25 °C.

6. Energía libre de Gibbs. Espontaneidad de las reacciones químicas

La energía libre de Gibbs determina el carácter espontáneo de una reacción química. Para que una reacción se produzca, a presión y temperatura constantes, la variación de la energía libre de Gibbs debe ser menor o igual a cero.

- Una reacción es **espontánea** cuando la energía libre del sistema disminuye, siendo su valor en los productos menor que el de los reactivos. Por tanto, en los procesos irreversibles espontáneos, $\Delta G^\circ < 0$. Es importante observar que, aunque la reacción sea espontánea, es preciso aportar una energía inicial, denominada de activación, para que la reacción se produzca.
- Una reacción **no es espontánea** cuando la energía libre del sistema aumenta, debido a que hay que comunicar energía desde el exterior para que se produzca. Por tanto, en los procesos irreversibles no espontáneos, $\Delta G^\circ > 0$ (la reacción será espontánea en el sentido contrario al calculado).

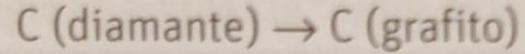


- Una reacción está **en equilibrio** cuando la variación de energía libre del sistema es igual a cero. Así, en los procesos reversibles: $\Delta G^\circ = 0$

6. Energía libre de Gibbs. Espontaneidad de las reacciones químicas

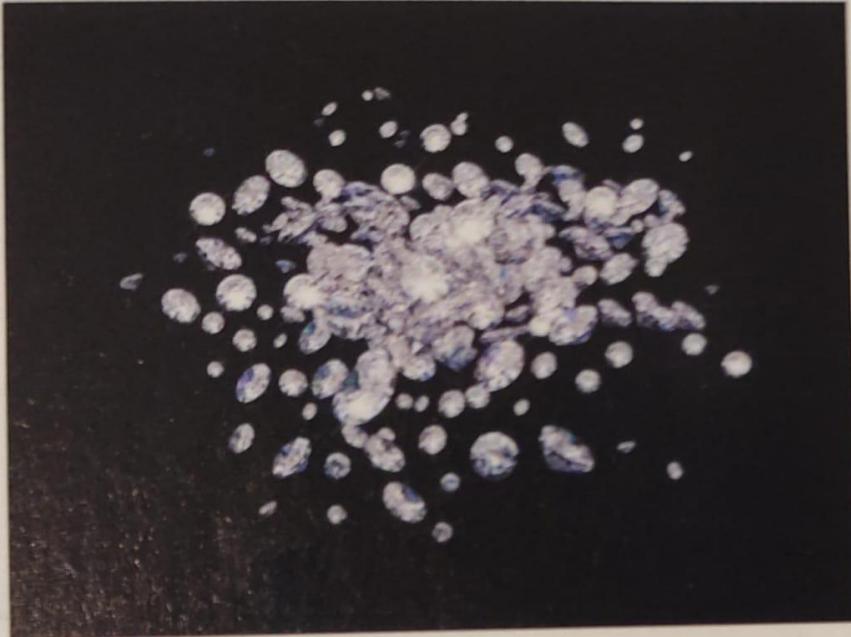
Sabías que

La transformación de diamante en grafito:



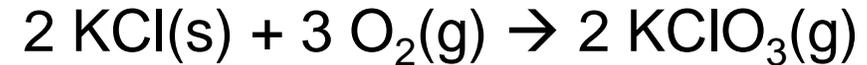
presenta una energía libre de Gibbs negativa, lo que significa que el proceso es espontáneo.

Sin embargo, es tan lento que puede durar millones de años. Así, que se podría decir que un diamante es para siempre.



1. Calcula la variación de energía libre estándar en la combustión del metano, consultando los datos en la tabla correspondiente. ¿Será un proceso espontáneo?

2. Calcula la variación de la energía libre de Gibbs para la reacción indicada. Explica si será espontánea a 25 °C.



Datos:

$$\Delta G_{\text{KCl}(s)}^0 = -408 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{KClO}_3(s)}^0 = -290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{O}_2(g)}^0 = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

6. Energía libre de Gibbs. Factores que afectan a la espontaneidad

Reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$)	
Si aumenta la entropía ($\Delta S > 0$)	Si disminuye la entropía ($\Delta S < 0$) la clave es la temperatura
<p>La variación de la energía libre siempre tendrá signo negativo ($\Delta G < 0$) y este hecho no depende de la temperatura.</p> <p>Ejemplo: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$</p> <p>La reacción es espontánea a cualquier temperatura.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>Si $\Delta H > T \Delta S$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea. Esto sucede cuando $T < \Delta H / \Delta S$.</p> <p>Ejemplo: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ Es espontánea a $T < 350 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>La reacción es espontánea a temperaturas suficientemente bajas.</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>Si $\Delta H < T \Delta S$ entonces $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea. Esto sucede cuando $T > \Delta H / \Delta S$.</p> <p>Ejemplo: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ Es espontánea a $T > 350 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>La reacción es espontánea a temperaturas suficientemente altas.</p> </div> </div>
Reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$)	
Si disminuye la entropía ($\Delta S < 0$)	Si aumenta la entropía ($\Delta S > 0$) la clave es la temperatura
<p>La variación de energía libre de Gibbs siempre será positiva ($\Delta G > 0$), independientemente de la temperatura.</p> <p>Ejemplo: $3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_3(\text{g})$</p> <p>La reacción no es espontánea.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>Si $\Delta H < T \Delta S$, entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea. Esto sucede cuando $T > \Delta H / \Delta S$.</p> <p>Ejemplo: $\text{N}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ Es espontánea a $T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>La reacción es espontánea a temperaturas suficientemente altas.</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>Si $\Delta H > T \Delta S$, entonces $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea. Esto sucede cuando $T < \Delta H / \Delta S$.</p> <p>Ejemplo: $\text{N}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ Es espontánea a $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>La reacción es espontánea a temperaturas suficientemente bajas.</p> </div> </div>

6. Energía libre de Gibbs. Factores que afectan a la espontaneidad

Ten en cuenta

La termodinámica indica si un proceso será o no espontáneo y establece la cantidad de energía implicada. Sin embargo, no dice nada sobre la velocidad a la que ocurren los procesos. La parte de la química llamada cinética química se encarga del estudio de la rapidez o velocidad con la que se produce una reacción.

6. Energía libre de Gibbs. Factores que afectan a la espontaneidad

1. Razona si una reacción será espontánea a 25 °C, conociendo las variaciones de entalpía y de entropía a dicha temperatura: $\Delta H^\circ = -2 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = -3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

2. Determina la variación de energía libre estándar para la reacción de descomposición del carbonato de calcio. Indica a partir de qué temperatura será espontáneo el proceso.

Datos: $\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 161 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$

3. Sabiendo los valores de ΔH° y ΔS° , de las reacciones A y B, razona si serán espontáneas a 25 °C. Si no lo fuesen, ¿a qué temperatura podrían serlo?

a) A: $\Delta H^\circ = 10 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

b) B: $\Delta H^\circ = -2 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = -10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$