

## TEMA N° 5

# ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

Energía de las Reacciones químicas

[http://www.ejemplode.com/38-quimica/606-la\\_energia\\_y\\_las\\_reacciones\\_quimicas.html](http://www.ejemplode.com/38-quimica/606-la_energia_y_las_reacciones_quimicas.html)

Energía de las reacciones químicas (Importante)

[http://www.natureduca.com/quim\\_indice\\_eneyrea01.php](http://www.natureduca.com/quim_indice_eneyrea01.php)

Funcionamiento de una Central Nuclear

<http://www.angelfire.com/sc/energianuclear/completo.html>

Video: Funcionamiento de una central nuclear

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

### Contenido Temático

- 1.- Termodinámica
- 2.- Definición y tipos de Sistemas
- 3.- Cambios de Energía en las Reacciones Químicas
- 4.- Calor y Trabajo
- 5.- Primer Principio de la Termodinámica
- 6.- Entalpía
  - 6.1.- Entalpía Cero
  - 6.2.- Entalpía de Formación
- 7.- Leyes de Hess

## 8.- Energías de Enlace

## 9.- Espontaneidad de las Reacciones Químicas

## 10.- Energía Libre de Formación

### 1.- Termodinámica

Las reacciones químicas son procesos de transformación o cambio de unas sustancias en otras. En ciertas ocasiones, el interés de este tipo de procesos se centra en la obtención de nuevos productos útiles para la medicina o para la industria; en otras, se persigue la obtención de energía; tal es el caso, por ejemplo, de la combustión de la gasolina o del carbón. En general, las reacciones químicas llevan consigo cambios materiales y también cambios energéticos.

Veamos un ejemplo de una transformación química (Reacción Química) de la Materia en donde existe una relación entre materia y energía.

Existen dos principios o leyes muy importantes en Física y en Química:

1.- Ley de Conservación e la Masa.- En un Sistema químico aislado la masa permanece constante.

2.- La energía ni se crea ni se destruye, simplemente se transforma.

Hoy día se dice: En un Sistema químico, el conjunto masa - energía permanece constante.

### Ejemplo resuelto

Calcular el calor desprendido en la combustión de 2,9 Kg de Butano,  $C_4H_{10}$ , según el proceso:



DATOS:

$$Q_{\text{COMBUSTIÓN BUTANO}} = -2907,8 \text{ Kj/mol.}$$

Masas atómicas: C = 12 u ; H = 1 u

### Resolución

Lo primero que tenemos que analizar es el significado del dato:

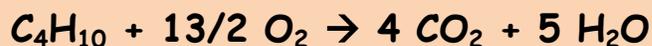
$$Q_{C_4H_{10}} = -2907,8 \text{ Kj/mol.}$$

Como veremos más adelante, el signo negativo nos indica que en la combustión del butano **Se libera energía en forma de Calor**:

Tenemos que comprobar que la reacción está ajustada, si no es así, tendremos que hacerlo:



**No está Ajustada.** Para su ajuste utilizaremos el método de **Coefficientes Indeterminados**:



Reacción ajustada.

Según proceso químico:

**1 Mol  $C_4H_{10}$  / Libera 2907,8 Kj (1)**

Nuestra muestra de Butano es de 2,9 Kg. Calculemos los moles existentes en estos 2,9 Kg:

$$\begin{array}{l} \text{Mm } C_4H_{10} \left\{ \begin{array}{l} C: 4 \cdot 12 \text{ u} = 48 \text{ u} \\ H: 10 \cdot 1 \text{ u} = 10 \text{ u} \\ \hline 58 \text{ u} \end{array} \right. \end{array}$$

58 u ; 1 mol  $C_4H_{10}$  / 58 g de  $C_4H_{10}$

La proporción (1) quedaría:

**58 g  $C_4H_{10}$  / Liberan 2907,8 Kj**

Los moles de  $C_4H_{10}$  existentes en 2,9 Kg de  $C_4H_{10}$  son:

$$\begin{aligned} \text{moles}_{C_4H_{10}} &= 2,9 \text{ Kg} \cdot \frac{1000 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ Kg } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} = \\ &= 50 \text{ mol } C_4H_{10} \end{aligned}$$

Para el cálculo de la energía liberada podemos plantear el Factor de Conversión:

$$50 \text{ moles } C_4H_{10} \cdot \frac{\text{Liberan } 2907,8 \text{ Kj}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} = 14390 \text{ Kj (liberados)}$$

Partimos de una **Masa** y obtenemos una **Energía**.

El estudio de los procesos químicos requiere, por tanto, algo más que cálculos sobre cuánta cantidad de productos se forma a partir de una cantidad dada de reactivos. **La determinación de la Cantidad de Energía puesta en juego en una reacción o la Explicación de su carácter Espontáneo constituyen algunas de las cuestiones o aspectos energéticos de las reacciones químicas.**

Las reacciones químicas van siempre acompañadas de una **Emisión o Absorción** de energía manifestada en **forma de Calor**.

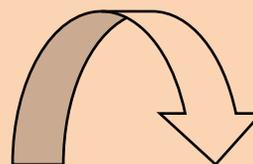
La rama de la Química que tiene como función el **Estudio del Balance Energético** de las reacciones químicas se conoce con el nombre de **Termodinámica**.

El **objetivo** de la **Termodinámica** es por tanto doble:

- a) Por una parte el estudio del **balance energético** asociado a la reacción química.
- b) Basándonos, también en aspectos energéticos, **determinar la espontaneidad de una reacción química**

## 2.- Definición y tipos de Sistemas

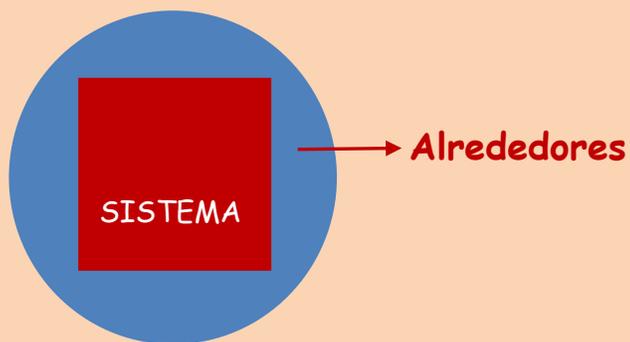
Para poder acceder al primer objetivo de la Termodinámica debemos definir en primer lugar el concepto de **Sistema**.



# ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

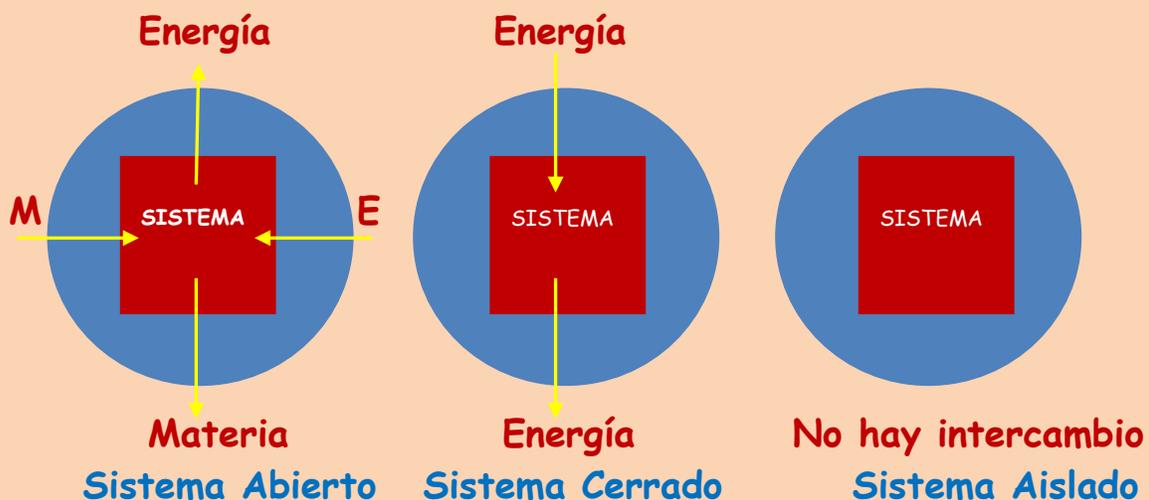
AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

Un sistema (reacción química) es una parte concreta del Universo separada de todo lo que le rodea (medio ambiente o alrededores) por superficies reales o imaginarias.



Los **Sistemas Termodinámicos** los podemos clasificar en:

- a) **Abiertos.** - Pueden intercambiar materia y energía con el exterior
- b) **Cerrados.** - Solo intercambian energía
- c) **Aislados.** - No intercambian ni materia ni energía



Los Sistemas se describen por valores que adquieren algunas de sus propiedades. En Termodinámica nos interesan las **propiedades macroscópicas** (cuando interviene un número elevado de partículas, recordar el número de Avogadro). A estas propiedades se les conoce como **Variables Termodinámicas**, siendo las más importantes:

- a) **Composición de los componentes del sistema.**
- b) **Concentración de los componentes del sistema.**
- c) **La presión.**
- d) **El volumen.**
- e) **La temperatura.**

Algunas de estas **variables tienen un valor definido para cada estado del sistema**, sin depender de los procesos que éste haya experimentado para alcanzarlo. Tales variables reciben el nombre de **Funciones de estado**.

**Las funciones de estado dependen solamente del estado inicial y final del sistema, siendo independientes de las etapas intermedias que éste haya experimentado para alcanzarlo.**

Son de funciones de estado:

- a) La **energía interna**
- b) La **presión**
- c) La **temperatura**
- d) La **entalpía**
- e) La **entropía**
- f) La **energía libre o potencial de Gibbs.**

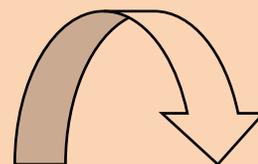
Las **variables termodinámicas** pueden clasificarse en:

- **Extensivas**: que dependen de la cantidad de materia, ej. el **volumen**.
- **Intensivas**: que son independientes de la cantidad de materia, ej: **Presión, Temperatura, Densidad**.

Los sistemas pueden ser a su vez:

- **Homogéneos**: las propiedades termodinámicas tiene los mismos valores en todos los puntos del sistema. El sistema está constituido por **una sola fase** (fase es el estado de la materia en que se encuentran sus componentes, ya sea **líquido, sólido o gas**. Cada fase que forma un estado de la materia mantiene sus propiedades y composición química en condiciones de temperatura y presión específicas)
- **Heterogéneos**: las propiedades termodinámicas no son las mismas en todos los puntos del sistema. El sistema está constituidos por **varias fases**.

Se debe distinguir entre **fase y estado de agregación de la materia**. Por ejemplo, el grafito y el diamante son dos formas **alotrópicas del carbono** (Todos los materialesde carbón están compuestos de átomos de carbono. Sin embargo, dependiendo de la organización que presenten estos átomos de carbono, los materiales de carbono pueden ser muy diferentes unos de otros) son, por lo tanto, **fases distintas**, pero ambas pertenecen al mismo **estado de agregación** (sólido).



### 3.- Cambios de Energía en las Reacciones Químicas. Energía Interna.

El contenido energético de un sistema viene dado por la **Energía Interna (U)** del mismo.

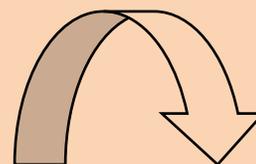
En el campo de la Química la **Energía Interna del Sistema** estará en función de:

- a) **Masa del sistema**
- b) **Enlaces que unen los átomos** para formar las moléculas
- c) Tipo de **átomos**
- d) Tipo de **moléculas**
- e) **Energías nucleares**
- f) **Energías de vibración de las partículas**

Dicho de otra forma:

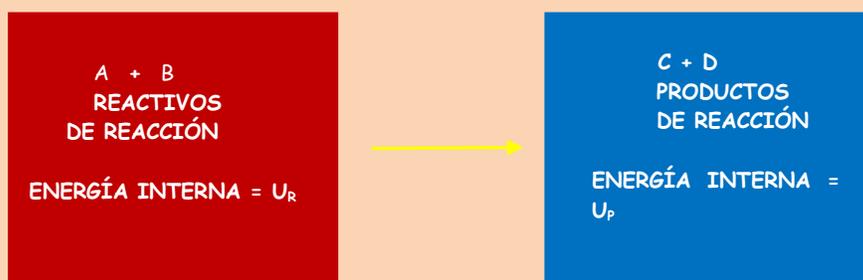
La **energía interna (U)** es la energía total almacenada dentro del sistema

En una reacción química, los **reactivos de reacción** pueden constituir un sistema con una **energía interna determinada**. Los **productos de reacción** pueden constituir otro sistema con una **energía interna** diferente a la de los productos.



## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)



Podemos establecer como **ecuación** de la variación de **Energía Interna**:

$$\Delta U = U_P - U_R$$

Se manifiesta mediante una **absorción** ( $\Delta U > 0$ ) o **desprendimiento** ( $\Delta U < 0$ ) de calor.

A este **balance energético** ( $\Delta U$ ) se le conoce como **Calor de Reacción**.

Según el **calor de reacción**, podemos clasificar las **reacciones químicas** en:

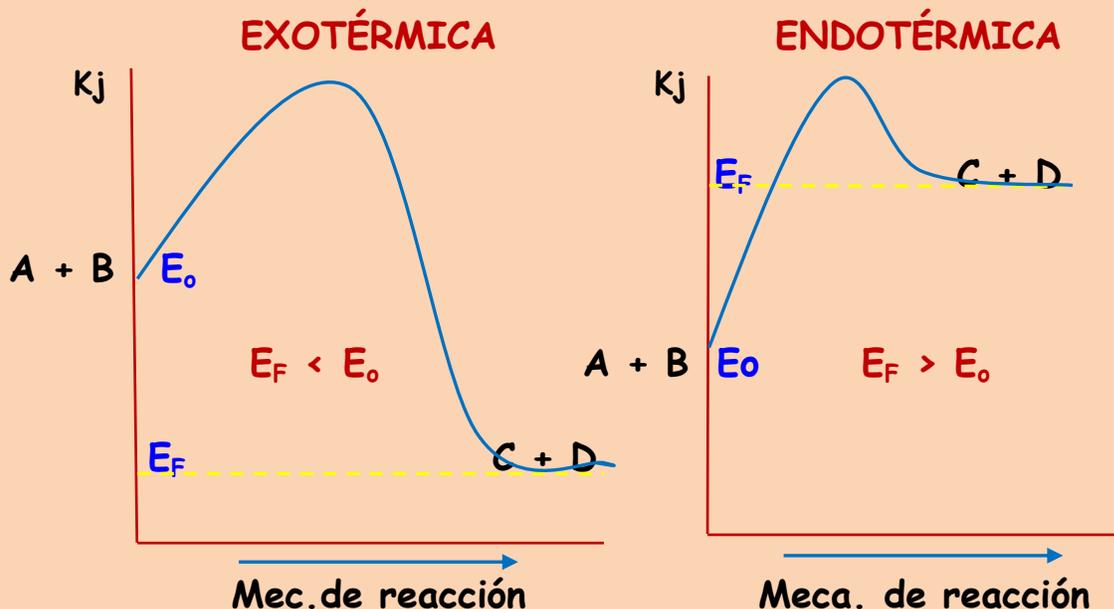
- a) **Reacciones Exotérmicas**. - Desprendimiento de calor cuando se han realizado:



- b) **Reacciones endotérmicas**. - Necesitan aporte de energía, en forma de calor, para poder realizarse:



Gráficamente:



El calor de reacción se relaciona o corresponde con el **número de moles que se ponen en juego** en el proceso químico. Dicho de otra forma, es **directamente proporcional a la cantidad de sustancia** que interviene en la reacción química.

### Ejercicio resuelto

La reacción química entre el óxido de calcio y el agua (apagado de la cal viva) es una reacción exotérmica que lleva consigo el desprendimiento de 20 Kcal por mol de CaO puestos en juego. La reacción química que tiene lugar es:



Determinar el calor que se desprende cuando reaccionan 300 Kg de cal viva.

DATOS: Masas atómicas: Ca = 40 u ; O = 16 u



$$300 \text{ Kg CaO} \cdot \frac{1000 \text{ g CaO}}{1 \text{ Kg CaO}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} =$$

$$= 5357,14 \text{ moles CaO}$$

$$5357,14 \text{ mol CaO} \cdot \frac{\text{Despren. } 20 \text{ Kcal}}{1 \text{ mol CaO}} \cdot \frac{1000 \text{ cal}}{1 \text{ Kcal}} \cdot \frac{1 \text{ J}}{0,24 \text{ cal}}$$

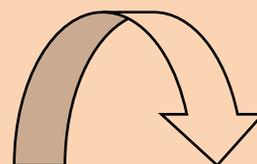
$$= 44648333,33 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ Kj}}{1000 \text{ J}} = 44648,33 \text{ Kj}$$

Se desprenden 44648,33 Kj en forma de calor. La reacción se puede clasificar como **Exotérmica**.

#### 4.- Trabajo y Calor

Un **Sistema Cerrado** intercambia energía con el exterior de dos maneras diferentes:

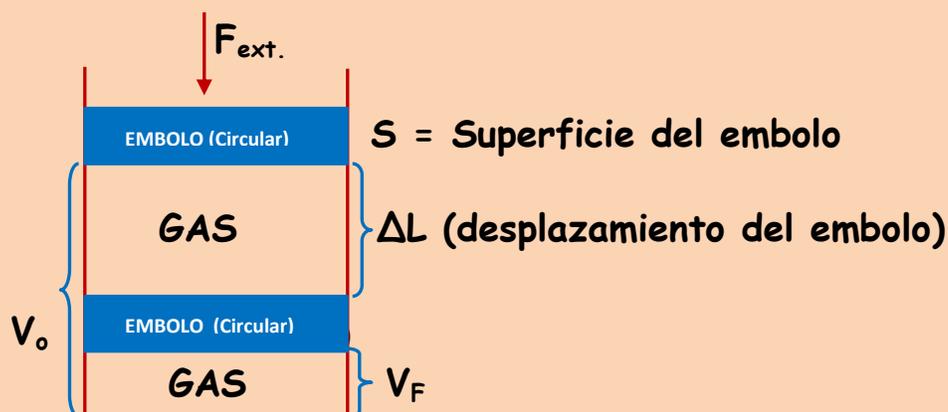
- En **FORMA DE TRABAJO**, cuando todo el sistema o una parte de él se desplaza por la acción de una fuerza.
- En **FORMA DE CALOR**, cuando existe una diferencia de temperatura.



a)

### Intercambio de energía en forma de Trabajo

El trabajo es la **cantidad de energía transferida de un sistema a otro mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento**. Vamos a particularizar la expresión general del **trabajo** para un sistema termodinámico concreto: un **gas encerrado en un recipiente** por un embolo, que puede moverse sin rozamiento.



El trabajo realizado por la  $F_{ext.}$ :

$$W = F_{ext.} \cdot \Delta L \quad (1)$$

Sabemos que sobre el émbolo, al actuar la fuerza exterior se está ejerciendo una presión:

$$P = F_{ext.} / S$$

$$F_{ext.} = P \cdot S \quad \text{que llevada a (1)}$$

$$W = P \cdot S \cdot \Delta L$$

$$S \cdot \Delta L = \Delta V \rightarrow$$

$$W = P \cdot \Delta V \quad (2)$$

### Cuestión resuelta

Si la presión se mide en atm y el volumen en L, la unidad de la ecuación anterior sería **atm · L**. ¿Es ésta una unidad de trabajo?

Dato: 1 atm = 101300 N/m<sup>2</sup>.

### Resolución

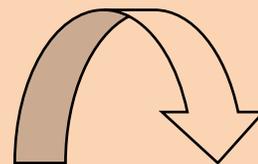
La unidad de Trabajo en el S.I. es el Julio

$$1 \text{ atm} \cdot \cancel{\text{L}} \cdot \frac{101300 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \cancel{\text{ dm}^3}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{ dm}^3}}{1 \cancel{\text{ L}}} =$$
$$= 101,3 \cancel{\text{ N/m}^2} \cdot \text{m}^3 = 101,3 \text{ N} \cdot \text{m} = 1,013 \cdot 10^2 \text{ J}$$

Llegamos a la conclusión:

$$1 \text{ atm} \cdot \text{L} = 1,013 \cdot 10^2 \text{ J}$$

Si es una unidad de Trabajo



En la experiencia anterior el trabajo se realizó por una fuerza exterior que **actúa sobre el sistema disminuyendo el volumen del mismo**:

$$V_F < V_o \rightarrow \Delta V = V_F - V_o \rightarrow \Delta V < 0$$

Si llevamos esta conclusión a la ecuación (2):

$$W = P \cdot \Delta V < 0$$

Cuando el trabajo se realiza sobre el sistema (**Se produce una Compresión**) este es **NEGATIVO**.

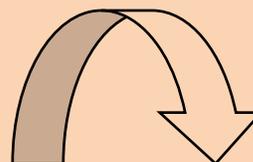
Si en estas condiciones **calentamos el gas ideal a presión constante** (el émbolo puede subir y bajar, la presión es la atmosférica). Al calentar el gas **suministramos energía al sistema**. Esta energía pasa a las moléculas del gas, aumentan su energía cinética y los choques con el émbolo son mayores y esto hace que pasemos de un  $V_F$  a un  $V_o$ , cumpliéndose que  $V_o > V_F$ :

$$V_o > V_F \rightarrow \Delta V = V_o - V_F > 0 \rightarrow \Delta V > 0$$

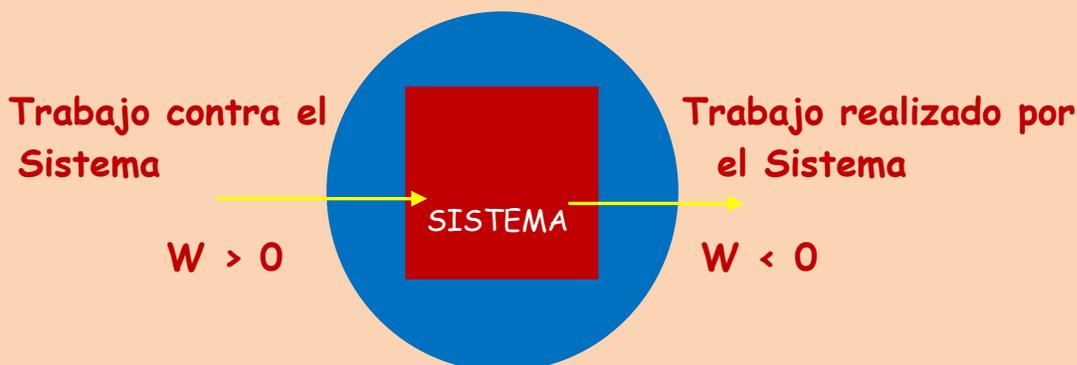
Llevada esta conclusión a la ecuación (2):

$$W = P \cdot \Delta V > 0$$

Cuando el trabajo lo realiza el sistema (**Se produce una Expansión**) este es **POSITIVO**.



Se establece, gráficamente, un criterio de signos:



El criterio de signos **NO** está de acuerdo con la demostración Matemática anterior. Pero si nos basamos en Energías, todos sabemos que cuando sobre un cuerpo se ejerce un trabajo, dicho trabajo queda almacenado en forma de energía (el Sistema gana energía), dentro del cuerpo. Cuando un cuerpo realiza un trabajo lo debe hacer en base a la energía que posee (el Sistema debe utilizar su energía) y por lo tanto **pierde parte o toda la energía que posee**. Esta es la razón del criterio de signos.

El Trabajo realizado por el **SISTEMA** se considera **NEGATIVO**.  
El Trabajo realizado contra el **SISTEMA** es **POSITIVO**.

Sabemos que en los gases:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P_0 \cdot V_0 = n_0 \cdot R \cdot T$$

$$P_F \cdot V_F = n_F \cdot R \cdot T$$

Como  $P_F = P_o$  puesto que trabajamos a  $P = \text{const.}$

$$V = n \cdot R \cdot T / P$$

$$V_F = n_F \cdot R \cdot T / P$$

$$V_o \cdot P_o = n_o \cdot R \cdot T$$

$$V_o = n_o \cdot R \cdot T / P$$

Como  $\Delta V = V_F - V_o$

Volviendo a (2):

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

$$\begin{aligned} W &= P \cdot (V_F - V_o) = P \cdot (n_F \cdot R \cdot T / P - n_o \cdot R \cdot T / P) = \\ &= P \cdot [(n_F - n_o) \cdot R \cdot T / P] = (n_F - n_o) \cdot R \cdot T = \Delta n \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

Obtenemos otra ecuación para el Trabajo:

$$W = \Delta n \cdot R \cdot T$$

En donde  $\Delta n$  pertenece a la variación en el número de moles de las sustancias del sistema en estado gas.

$$R = \text{Const.General de los gases Perfectos} = 0,082 \text{ atm.L/mol.K}$$

$$T = \text{Temperatura Kelvin (K)} ; \quad T = 273 + ^\circ\text{C}$$

Es importante resaltar el hecho de que la Constante General de los Gases perfectos puede tener unidades distintas, pero equivalentes. Vamos a verlo:

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K} \quad (\text{en } P \cdot V = n \cdot R \cdot T)$$

Cuando estamos trabajando con una ecuación energética,  $R$  cambia de unidades:

$$0,082 \cdot \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{101300 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} =$$

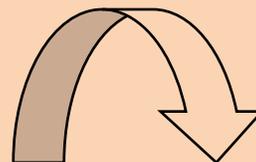
$$8,31 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K} = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ KJ} / \text{mol} \cdot \text{K} = R$$

### Ejercicio resuelto

Al vaporizarse 1 mol de agua líquida a temperatura de ebullición y a presión constante de 1 atm el sistema realiza trabajo sobre la atmósfera que le rodea, a causa de la variación de volumen que tiene lugar cuando el agua pasa de líquido a vapor. Calcular el trabajo realizado por 1 mol de agua líquida sabiendo que su volumen a 373 K es de 0,019 L.

### Resolución

La transformación que tiene lugar es:



## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

El volumen que ocupa el agua gas a 373 K es:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \text{ atm} \cdot V = 1 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 373 \text{ K}$$

$$V = 30,586 \text{ L}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 30,586 - 0,019 = 30,567 \text{ L}$$

$$\Delta n = 1 - 0 = 1 \text{ mol}$$

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

$$W = 1 \cdot 30,567 = 30,567 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot 1,013 \cdot 10^2 \text{ J} / 1 \text{ atm} \cdot \text{L} = \\ = 3096 \text{ J}$$

Si utilizamos la ecuación  $W = \Delta n \cdot R \cdot T$  :

$$R = 8,3 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

Luego:

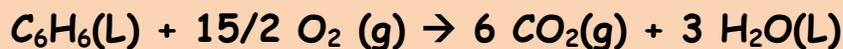
$$W = 1 \text{ mol} \cdot (8,3 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 373 \text{ K} = 3095,9 \text{ J}$$

### Ejercicio resuelto

Calcular el trabajo que se realiza cuando el benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , entra en combustión a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### Resolución

Reacción química:



$$W = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta n = 6 - 15/2 = - 1,5$  moles. (solo intervienen en  $\Delta n$  las sustancias en estado gas)

$$W = ( - 1,5 \text{ mol}) \cdot 8,3 \text{ J/mol.K} \cdot (273+25) \text{ K} = - 3710,1 \text{ Julios}$$

Según el criterio de signos, el **Trabajo lo realizaría el Sistema**, es decir, la reacción Química.

La **segunda forma** de que un **Sistema Cerrado** intercambiara energía con el exterior era en forma de **Calor**.

El **calor** (representado con la letra Q) es la **energía transferida de un sistema a otro (o de un sistema a sus alrededores)** debido en general a una **diferencia de temperatura entre ellos**.

**Dos o más cuerpos** en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el **Equilibrio Térmico** (misma temperatura). Este hecho se conoce como **Principio Cero de la Termodinámica**.

Un aspecto del calor que conviene resaltar es que los **cuerpos no almacenan calor sino energía interna**. El calor es por tanto la **transferencia de parte de dicha energía interna de un sistema a otro**, con la condición de que ambos estén a diferente temperatura.

Las **unidad de calor** (Energía) en el **Sistema Internacional** es el **Julios (J)**.

Más comúnmente se utiliza la **Caloría (cal)** o **Kilocaloría (Kcal)**.  
Se cumple que:

$$1 \text{ Julio} / 0,24 \text{ cal}$$

La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa "**m**" de una cierta sustancia con la variación de temperatura  $\Delta t$  que experimenta es:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta t$$

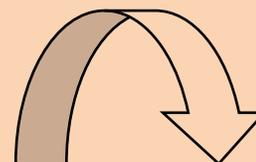
Donde "**C<sub>e</sub>**" es el calor específico de la sustancia.

El **calor específico, C<sub>e</sub>**, es la **energía necesaria para elevar en UN grado la temperatura de 1 Kg de masa**. Su unidad, en el S.I, es **J / (Kg . K)**

Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del **número de moles "n"**. En este caso, el calor específico se denomina **Capacidad Calorífica Molar, "C"**. El calor intercambiado viene entonces dado por:

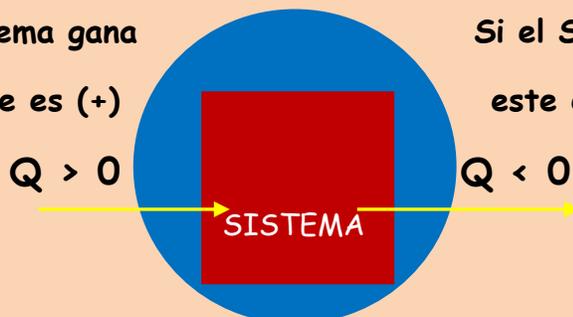
$$Q = n \cdot C \cdot \Delta t$$

En el Sistema Internacional, la **unidad de la capacidad calorífica molar** es **J/mol.K**



### Criterio de signos:

Si el Sistema gana  
calor, este es (+)



Si el Sistema pierde calor  
este es negativo

Para un gas ideal se definen dos capacidades caloríficas molares: a volumen constante ( $C_V$ ), y a presión constante ( $C_p$ ).

$C_V$ : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isócara ( En una transformación isócara el volumen permanece constante).

$C_p$ : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isóbara ( En una transformación isóbara la presión permanece constante).

El calor siempre se transfiere del cuerpo con temperatura superior al cuerpo con temperatura inferior. El flujo de energía térmica persiste hasta que se alcanza el equilibrio térmico, es decir, hasta que se igualan las temperaturas de los dos cuerpos (Visto anteriormente).

Según lo dicho nos encontramos con dos tipos de calores:

- a) **Calor cedido.**
- b) **Calor ganado.**

Cuando se alcanza el equilibrio térmico se cumple:

$$Q_{\text{cedido}} + Q_{\text{ganado}} = 0$$

De donde:

$$- Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{ganado}} \quad (4)$$

Estando de acuerdo con el criterio de signos:

$$Q_{\text{cedido}}(t_1) = m_1 \cdot c_{e1} \cdot \Delta t$$

$$Q_{\text{ganado}}(t_2) = m_2 \cdot c_{e2} \cdot \Delta t$$

Cuando se alcance el equilibrio térmico, los dos cuerpos tienen la misma temperatura, a la que llamaremos "te". Se cumple que:

$$t_1 > t_e > t_2$$

Luego yendo a (4):

$$- [ m_1 \cdot c_{e1} \cdot ( t_e - t_1 ) ] = m_2 \cdot c_{e2} \cdot ( t_2 - t_e )$$

Ecuación que nos permite conocer gran cantidad de variables del sistema.

Si trabajamos con **Capacidades Caloríficas Molares** nos encontramos con dos calores:

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot (t_2 - t_1)$$

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot (t_2 - t_1)$$

En donde:

$Q_v$  = Calor a  $V = \text{const.}$

$Q_p$  = Calor a  $P = \text{const.}$

$C_v$  = Capacidad Calorífica Molar a volumen constante.

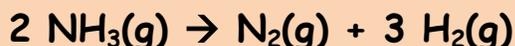
$C_p$  = Capacidad calorífica Molar a presión constante.

$n$  = Número de moles.

Se cumple que:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Para una misma reacción  $Q_p$  y  $Q_v$  pueden ser diferentes. Sea por ejemplo la reacción:



Para la cual  $Q_p = 92,2 \text{ KJ}$  y  $Q_v = 87,3 \text{ KJ}$

La razón de este hecho la encontramos en que al trabajar a presión constante,  $Q_p$ , se consume energía para realizar el **trabajo de expansión del gas** (aumento de volumen), puesto que pasamos de **2 Volúmenes** (izquierda reacción) a **4 Volúmenes**

(derecha de la reacción). Recordar que al trabajar en una reacción química en donde todas las especies químicas que intervienen se encuentran en estado gas, el número de moles es igual al número de volúmenes (2 moles = 2 litros, por ejemplo).

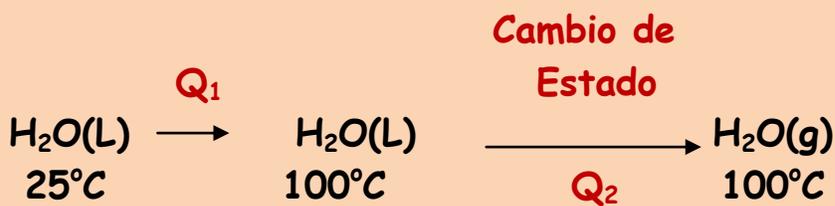
### Ejercicio resuelto

Con el calor procedente de la combustión de 1 m<sup>3</sup> de etileno, H<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub>, medido en condiciones normales, ¿qué masa de agua inicialmente a 25°C, se puede convertir en vapor de agua a 100°C? El calor latente de vaporización del agua a 10°C es 539,5 cal/g.

DATO: Q<sub>COMUSTIÓNETILENO</sub> = 1411,3 KJ/mol ( Se desprenden)

### Resolución

El proceso que va a tener lugar es el siguiente:



El calor total del proceso será:

$$Q_T = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 = m \cdot C_e \cdot \Delta t$$

$$Q_2 = m \cdot L_v \text{ (Calor asociado a un cambio de estado, } T = \text{const.)}$$

$$Q_T = m \cdot C_e \cdot \Delta t + m \cdot L_v$$

# ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

$$C_{e_{H_2O}} = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{c}$$

Combustión del etileno:



Calculemos el número de moles de etileno existentes en  $1 \text{ m}^3$  del mismo en condiciones normales:

1 mol  $C_2H_4$  (C.N) / 22,4 L de  $C_2H_4$

$$1 \text{ m}^3 C_2H_4 = 1000 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ L de } C_2H_4$$

$$1000 \text{ L } C_2H_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_2H_4 \text{ (C.N)}}{22,4 \text{ L } C_2H_4} = 44,64 \text{ mol } C_2H_4$$

$$Q_{\text{combustión etileno}} = 1411,3 \text{ Kj/mol}$$

$$44,64 \text{ mol } C_2H_4 \cdot \frac{1411,3 \text{ Kj}}{1 \text{ mol } C_2H_4} = 63000,43 \text{ Kj}$$

Estos 63000,43 Kj son los que se utilizarán para que se produzca el proceso:

$$Q_T = m \cdot C_e \cdot \Delta t + m \cdot L_f \quad (1)$$

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

$$C_e = 1 \cdot \frac{\cancel{\text{cal}}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{J}}}{0,24 \cancel{\text{cal}}} \cdot \frac{1 \text{Kj}}{1000 \cancel{\text{J}}} \cdot \frac{1000 \cancel{\text{g}}}{1 \text{Kg}} =$$
$$= 4,16 \text{Kj}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$L_f = 539,5 \cdot \frac{\cancel{\text{cal}}}{\cancel{\text{g}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{J}}}{0,24 \cancel{\text{cal}}} \cdot \frac{1 \text{Kj}}{1000 \cancel{\text{J}}} \cdot \frac{1000 \cancel{\text{g}}}{1 \text{Kg}} =$$
$$= 2247,92 \text{Kj}/\text{Kg}$$

Si nos vamos a (1):

$$63000,43 \text{Kj} = m \cdot 4,16 \text{Kj}/\text{Kg} \cdot (100 - 25)^\circ\text{C} + m \cdot 2247,92 \text{Kj}/\text{Kg}$$

$$63000,43 \text{Kj} = 312 m \text{Kj}/\text{Kg} + 2247,92 m \text{Kj}/\text{Kg}$$

$$63000,43 \text{Kj} = 2559,92 m \text{Kj}/\text{Kg}$$

$$m = 63000,43 \cancel{\text{Kj}} / 2559,92 \cancel{\text{Kj}/\text{Kg}} = 24,6 \text{Kg}$$

### Ejercicio resuelto

Calcula la diferencia entre  $Q_p$  y  $Q_v$  para la combustión de la glucosa a  $18^\circ\text{C}$  según la reacción:



### Resolución

El  $Q_p$  y  $Q_v$  se relacionan mediante la ecuación:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Lo que nos pide el problema es:  $Q_p - Q_v$

De la ecuación (1):

$$Q_p - Q_v = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Calculemos  $\Delta n$ :

$$\Delta n = \text{moles finales(g)} - \text{moles iniciales(g)} = 6 - 6 = 0.$$

Por lo que:

$$Q_p - Q_v = 0 \cdot R \cdot T$$

$$Q_p - Q_v = 0 \rightarrow Q_p = Q_v$$

En este proceso químico no se realiza **TRABAJO**.

### Ejercicio resuelto

En una bomba calorimétrica, a volumen constante, entran en combustión 50 gramos de Butano,  $C_4H_{10}$ , desprendiéndose a  $25^\circ C$  35520 cal. Calcular el calor de combustión del Butano a presión constante y a esa misma temperatura.

DATOS: Masas atómicas: C = 12 u ; H = 1 u

### Resolución

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Esta última ecuación requiere que  $Q_v$  tenga como unidades Energía/mol.

Pasaremos los gramos de Butano a moles:

$$\text{Mm } C_4H_{10} \left\{ \begin{array}{l} C: 4 \cdot 12 \text{ u} = 48 \text{ u} \\ H: 10 \cdot 1 \text{ u} = 10 \text{ u} \\ \hline 58 \text{ u} \end{array} \right. ; \quad 1 \text{ mol } C_4H_{10} / 58 \text{ g}$$

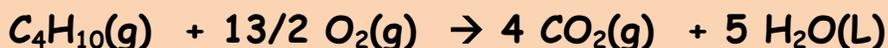
$$\cancel{50 \text{ g } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_4H_{10}}{\cancel{58 \text{ g } C_4H_{10}}} = 0,86 \text{ moles } C_4H_{10}$$

0,86 mol  $C_4H_{10}$  / desprenden 35520 cal

$$1 \text{ mol } C_4H_{10} \cdot \frac{35520 \cancel{\text{ cal}}}{0,86 \text{ mol } C_4H_{10}} \cdot \frac{1 \text{ J}}{0,24 \cancel{\text{ cal}}} = 17242,18 \text{ J}$$

Luego  $Q_v = - 17242,18 \text{ J/mol}$  ( el valor negativo es debido al desprendimiento de calor)

La reacción que tiene lugar es:



$$\Delta n = \text{moles finales (gas)} - \text{moles iniciales (g)} = \\ = 4 - (1 + 13/2) = 4 - 15/2 = -7/2 \text{ moles}$$

$$R = 8,3 \text{ J/mol.K}$$

Luego:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$Q_p = -17242,18 \text{ J} + (-7/2) \text{ mol} \cdot 8,3 \text{ J/mol.K} (273 + 25) \text{ K} = \\ = -17242,18 \text{ J} - 8656,9 \text{ J} = -25899,08 \text{ J} \text{ (negativo se desprenden)}$$

## 5.- Primer Principio de la Termodinámica.

Primer Principio de la Termodinámica

[http://www.fisicanet.com.ar/fisica/termodinamica/ap04\\_primer\\_principio.php](http://www.fisicanet.com.ar/fisica/termodinamica/ap04_primer_principio.php)

Primer Principio de la Termodinámica

<https://www.fisicalab.com/apartado/primer-principio-termo>

Primer Principio de la Termodinámica

[http://laplace.us.es/wiki/index.php/Primer\\_Principio\\_de\\_la\\_Termodin%C3%A1mica](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Primer_Principio_de_la_Termodin%C3%A1mica)

Primer Principio de la Termodinámica

<https://bioprofe.com/teoria-primer-principio-la-termodinamica/>

### Primer Principio de la Termodinámica

<http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/estadistica/termo/Termo.html>

El **Primer Principio de la Termodinámica** es equivalente al **Principio de Conservación de la Energía**.

Lo podemos enunciar de la forma:

La **Energía Interna** de un sistema aumenta cuando el sistema absorbe calor o soporta un trabajo.

La expresión matemática del **Primer Principio de la Termodinámica** es de la forma:

$$\Delta U = Q + W$$

**Q** = Cantidad de calor

**W** = Trabajo

**$\Delta U$**  = Variación de energía interna

En base al **1º Principio de la Termodinámica** podemos obtener las siguientes conclusiones:

- a) Si el Sistema **recibe calor del medio y realiza trabajo** la diferencia entre ambos se invierte en producir una **variación de la energía interna del sistema**. Si el calor recibido es mayor que el trabajo realizado la **energía interna del sistema aumenta**. Si el sistema realiza un trabajo superior al calor recibido tendrá que hacer uso de

su propia energía y por tanto la **Energía Interna** del Sistema **disminuye**.

b) Si el sistema evoluciona de tal manera que su estado final ( $U_F$ ) coincide con su estado inicial ( $U_o$ ):

$$U_F = U_o \quad \rightarrow \quad \Delta U = U_F - U_o = 0$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$0 = Q + W$$

$$Q = - W$$

Dicho de otra forma: **Es imposible producir trabajo sin consumir una cantidad equivalente de energía.**

O como yo digo: **De donde no hay no se puede sacar**

c) Si en un sistema trabajamos con la condición de mantener el **volumen constante**:

$$V_2 = V_1$$

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

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q$$

El calor absorbido por el sistema se invierte en producir una variación de la U. La U del Sistema **AUMENTA**.

### Ejercicio resuelto

Un sistema realiza un trabajo de 150 J sobre el entorno absorbe 80 J de calor. Halla la variación de energía interna del sistema.

### Resolución

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 80 \text{ J} + (-150 \text{ J}) = -70 \text{ J}$$

El sistema **disminuye** su energía interna en **70 J**.

### Ejercicio resuelto

La combustión de la gasolina en un motor de un coche lleva consigo liberación de 220 KJ. El trabajo realizado por los gases de la combustión de la gasolina es de 150 KJ. Cálculo el valor de la variación de la energía interna del sistema.

### Resolución

$$Q = - 220 \text{ Kj (los libera el sistema)}$$

$$W = -150 \text{ Kj (lo realiza el sistema)}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = -220 \text{ Kj} + (-150 \text{ Kj}) = - 370 \text{ Kj}$$

### Ejercicio resuelto

Introducimos dos gases en un recipiente a presión constante. Al producirse la reacción entre ambos se liberan 185 kJ, al tiempo que se realiza un trabajo del entorno sobre el sistema de 100 kJ. ¿Cuánto variará la energía interna.

### Resolución

$$Q = -185 \text{ Kj}$$

$$W = 100 \text{ Kj}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = -185 \text{ Kj} + 100 \text{ Kj} = - 85 \text{ Kj}$$

### Ejercicio resuelto

Considere un sistema que contiene un mol de un gas monoatómico retenido por un pistón. ¿Cuál es el cambio de energía interna del gas, si recibe del exterior energía en forma de calor equivalente a 50.0 J y realiza un trabajo de  $w = 100.0 \text{ J}$ ?

### Resolución

$$Q = 50,0 \text{ J}$$

$$W = - 100,0 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 50,0 \text{ J} + (- 100,0 \text{ J}) = - 50 \text{ J}$$

### Ejercicio resuelto

Si en un proceso dado, el cambio neto ó total de energía interna de un sistema es de 100.0 cal, y el mismo realizó un trabajo de  $w = 100.0 \text{ cal}$ , determine el calor transferido al sistema en KJ.

### Resolución

$$\Delta U = 100,0 \text{ cal}$$

$$W = - 100,0 \text{ cal}$$

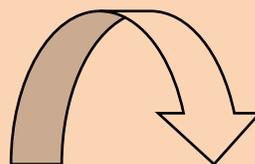
$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = 100,0 \text{ cal} - (- 100,0 \text{ cal}) = 200 \text{ cal}$$

$$1 \text{ J} / 0,24 \text{ cal}$$

$$200 \text{ cal} \cdot \frac{1 \text{ Julio}}{0,24 \text{ cal}} = 833,33 \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ Kj}}{1000 \text{ J}} = 0,83 \text{ Kj}$$



### Ejercicio resuelto

¿Cuál será el valor de  $Q$  si el cambio en energía interna de un gas ideal, durante un proceso dado fue de  $\Delta U = 0,0$  y el trabajo realizado fue de  $100,0$  cal?.

### Resolución

$$\Delta U = 0,0$$

$$W = - 100,0 \text{ cal}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = 0,0 - ( - 100,0 \text{ cal}) = 100 \text{ cal}$$

### Ejercicio propuesto

¿Cuál será el trabajo realizado, al ocurrir un cambio de estado en un sistema, si  $q = 0$  y  $\Delta U = 545$  cal/mol?.

Solución: - 545 cal/mol

## 6.- Entalpía

Entalpía

<http://www.monografias.com/trabajos17/calorimetria/calorimetria.shtml>

Entalpía

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_1\\_princ.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_1_princ.htm)

## Entalpía

<http://www.textoscientificos.com/quimica/termodinamica/entalpia>

## Entalpía

<http://www.educaplus.org/play-41-Variaci%C3%B3n-de-la-Entalp%C3%ADa.html>

Muchos procesos químicos se realizan en vasos abiertos, quedando el sistema sometido a una presión constante, la presión atmosférica ( $P = 1 \text{ atm}$ ). Supongamos que el sistema realiza un trabajo de expansión ( $W < 0$ ), con lo que:

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$W < 0$$

$$\Delta U = Q_p + (-W)$$

$$\Delta U = Q_p - W$$

Despejando  $Q_p$ :

$$Q_p = \Delta U + W$$

De esta última expresión y recordando que  $W = P \cdot \Delta V$ :

$$Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot (V_2 - V_1) \quad (5)$$

Vamos a llamar a la suma (  $U + P \cdot V$  ) **ENTALPÍA** (H) (Función de Estado) :

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

Volviendo a (5):

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1$$

Agrupamos términos:

$$Q_p = U_2 + P \cdot V_2 - U_1 - P \cdot V_1$$

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

$$H_2 = U_2 + P \cdot V_2$$

$$H_1 = U_1 + P \cdot V_1$$

Por lo tanto:

$$Q_p = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

En un proceso a presión constante el calor de reacción es igual a la variación de **ENTALPÍA**.

La **Entalpía** es una **Función de Estado** que tiene como unidad una unidad de **Energía** ( J/mol; Kj/mol; cal/mol; Kcal/mol).

Por tanto, si:

$$Q_p = \Delta U + W$$

Hemos determinado que:

$$Q_p = \Delta H$$

nos queda:

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Es importante la siguiente observación. En la última ecuación, en el sumando:

$$\Delta n \cdot R \cdot T$$

$\Delta n$  = moles finales (productos de reacción en estado GAS) - moles iniciales(reactivos de reacción en estado GAS).

$R$  tiene una unidad del tipo Energía/mol.K

$T$  = temperatura absoluta (Kelvin)

En el momento de realizar un problema ponemos las unidades de R en Energía/mol.K y la temperatura la ponemos en grados Centígrados. Esto podemos hacerlo porque existe una operación matemática escondida pero que vamos a demostrar que podemos hacerlo: Supongamos que un sistema pasa de 25°C a 100°C. Al trabajar con  $\Delta T$ , lo debemos hacer en temperaturas absolutas, es decir:

$$t_o = 25^{\circ}\text{C}$$

$$t_f = 100^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t = t_f - t_o = 100^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C} = 75^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T = [(273+100) - (273+25)] = (273 + 100 - 273 - 25) = 75^{\circ}\text{C}$$

Observar como el resultado es el mismo, luego en la ecuación anterior:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Podemos poner R en Energía/mol.K y la T en grados Centígrados.

### Cuestión resuelta

Decide si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

- En cualquier reacción química  $\Delta U < \Delta H$ .
- El trabajo es una función de estado.
- El valor de  $\Delta H$  de un proceso depende de si éste se realiza a presión o a volumen constante.
- U y H son funciones de estado.

### Resolución

- a) Verdadera
- b) Falsa
- c) Verdadera
- d) Verdadera

### Ejercicio resuelto

Quemamos 25 g de octano a volumen constante desprendiéndose 1200 kJ. ¿Cuál será  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en la combustión de 3 moles de octano a 25 °C?

### Resolución

Si trabajamos a  $V = \text{Const.} \rightarrow V_f = V_o \rightarrow \Delta V = 0$

Como  $W = P \cdot \Delta V \rightarrow W = 0$

Sabiendo por el primer principio de la termodinámica que:

$$\Delta U = Q + W ; W = 0 \rightarrow \Delta U = Q_v$$

El n° de moles de octano puestos en juego son:

Mm  $C_8H_{18} = 114 \text{ u}$  (Calcular)

1 mol  $C_8H_{18} / 114 \text{ g } C_8H_{18}$

$$25 \cancel{\text{ g } C_8H_{18}} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_8H_{18}}{114 \cancel{\text{ g } C_8H_{18}}} = 0,22 \text{ moles } C_8H_{18}$$

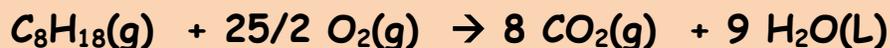
0,22 moles  $C_8H_{18}$  / - 1200 Kj

Para 3 moles:

$$3 \text{ moles } C_8H_{18} \cdot \frac{-1200 \text{ Kj}}{0,22 \text{ moles } C_8H_{18}} = - 16363,63 \text{ Kj}$$

Luego:  $\Delta U = - 16363,63 \text{ Kj}$

La reacción de combustión del octano:

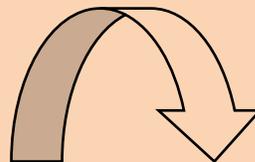


Recordemos que:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{moles finales(gas)} - \text{moles iniciales(g)} = 8 - (1 + 25/2) = \\ &= 8 - 27/2 = 16 - 27/2 = - 11/2 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= - 16363,63 \text{ Kj} + (-11/2) \text{ mol} \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/mol.K} \cdot (273 + 25) \text{ K} = \\ &= - 16363,63 \text{ Kj} - 13,6 \text{ Kj} = - 16377,23 \text{ Kj} \end{aligned}$$



### Ejercicio resuelto

Para la reacción:

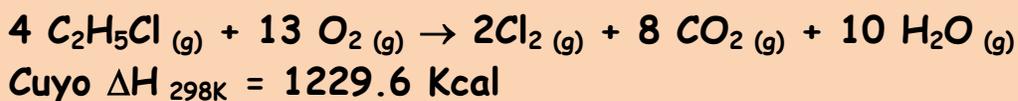


Se tiene la siguiente información:

$$\Delta H_{\text{comb}} \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) = -341 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_f \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -57.8 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_f \text{HCl} (\text{g}) = 21.0 \text{ Kcal/mol}$$

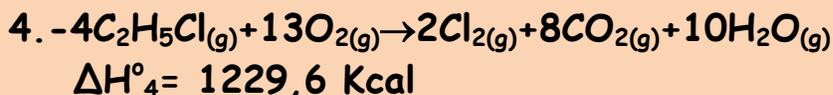
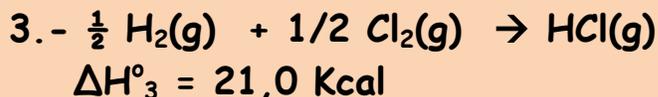
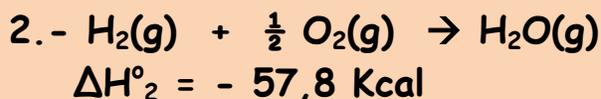
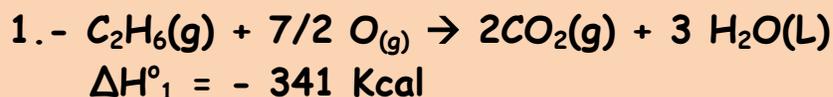


### Resolución

Reacción problema:



Reacciones datos:



Calcula el  $\Delta H_{298\text{K}}$  y  $\Delta U$  para la reacción problema.

Divido la 4 por 4 y le doy la vuelta:



$$\Delta H^\circ_4 = \frac{1}{4} \cdot (-1229,6 \text{ Kcal})$$

La 3ª la deajo igual:



La primera la deajo igual:



$$\Delta H^\circ_1 = -341 \text{ Kcal}$$

La 2ª le doy la vuelta y divido por 2:



Si sumamos todos los cambios realizados obtenemos la reacción:

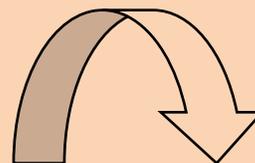


$$\Delta H_r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H_r = -341 \text{ Kcal} + \frac{1}{2} \cdot 57,8 \text{ Kcal} + 21,0 \text{ Kcal} + 1/4 \cdot (-1229,6 \text{ Kcal})$$

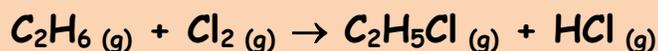
$$= -341 \text{ Kcal} + 28,9 \text{ Kcal} + 21,0 \text{ Kcal} - 307,4 \text{ Kcal} =$$

$$= 49 \text{ Kcal} - 648,4 \text{ Kcal} = -599,4 \text{ Kcal}$$



En lo referente a  $\Delta U$ , recordemos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$



$$\Delta n = (1+1) - (1+1) = 0$$

$$\Delta n \cdot R \cdot T = 0 \cdot R \cdot T = 0$$

$$\Delta H = \Delta U = - 599,4 \text{ Kcal}$$

## 6.1.- Entalpía Cero

En los procesos químicos se produce siempre una **absorción o cesión de energía** lo que nos demuestra que las **sustancias químicas** (reactivos y productos) tienen un **contenido energético** que al trabajar a presión constante será un **contenido entálpico**.

Consideremos la reacción:



Si llamamos  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$  y  $H_D$  a las entalpías por mol (contenidos energéticos) de los reactivos **A** y **B** y de los productos **C** y **D**. Podemos establecer la **Ecuación del Calor de Reacción a Presión Constante**:

$$Q_p = \Delta H = \sum (cH_C + dH_D) - \sum (aH_A + bH_B)$$

Generalizando:

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

El cálculo de  $Q_p$  sería directo si pudiéramos conocer el valor de las entalpías de los productos y de los reactivos. Esto **no es posible** puesto que la **entalpía está definida en función de la energía interna** y de esta magnitud termodinámica sólo se pueden conocer **variaciones de la misma** por el primer principio de la Termodinámica (  $\Delta U = Q + W$  ). No tenemos valores absolutos de  $U$  y por lo tanto tampoco de  $H$ .

Se puede establecer una escala de valores relativos de las entalpías, estableciendo una **Entalpía Cero**.

Se toma como **Cero de Entalpía** la que corresponde a los **elementos en su forma más estable a 25°C y 1 atm de presión**.

Como ejemplo diremos que la entalpía del  $H_2$  a la presión de una atm y a 25°C es **cero** puesto que el  $H_2$  es estable en estas condiciones.

La entalpía del grafito en estas condiciones, **llamadas estándar**, es cero puesto que es la forma más estable del carbono. Cosa que no podemos decir del diamante puesto que no es la forma más estable del carbono en las condiciones estándar.

El contenido **entálpico** (energético) de los productos y reactivos de reacción depende de su **estado de agregación** (sólido, líquido

o gas). En las reacciones termoquímicas debe quedar reflejado el estado físico del compuesto químico.

Según la ecuación.

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

Las reacciones químicas se pueden clasificar en:

- a) Reacción **Exotérmica**:  $\Delta H < 0$
- b) Reacción **Endotérmica**:  $\Delta H > 0$

## 6.2. - Entalpía de Formación

Podemos definir **Entalpía de Formación** ( $\Delta H_f$ ):

Es el aumento de entalpía que corresponde a la formación de un mol de una sustancia (compuesto químico) a partir de sus elementos integrantes en un estado cero de referencia (25°C y 1 atm) ( $\Delta H^{\circ f}$ , el °f representa las condiciones estándar).

Para el caso del agua:



Para el caso del ácido acético:



Los calores de formación quedan reflejados en **tablas** que tendremos que utilizar para resolver los ejercicios.

Tabla de Entalpías o Calores de Formación

<http://thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0276-02/tabla1.htm>

Las **Entalpías de formación** de los compuestos químicos constituyen una medida de **su estabilidad**. Los compuestos con  **$\Delta H^{\circ}f$  negativos** son más **estables que los elementos químicos a partir de los que se forman**. Un compuesto será tanto más estable cuanto mayor sea el **valor negativo de su calor de formación**. Cuanto más negativo es el valor de la Entalpía de formación mayor carácter exotémico tiene la reacción. A mayor energía liberada mayor estabilidad para el compuesto químico formado.

Conocidos los calores relativos de formación de los compuestos podemos calcular el calor de reacción de un proceso químico.

Para la reacción:



$$\Delta H^{\circ}r = (c \Delta H^{\circ}f_c + d \Delta H^{\circ}f_d) - (a \Delta H^{\circ}f_a + b \Delta H^{\circ}f_b)$$

## 7.- Leyes de Hess

Ley de Hees

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_1\\_princ.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_1_princ.htm)

### Ley de Hees

<http://www.hiru.com/quimica/termoquimica-primer-principio-energia-interna-entalpia-y-ley-de-hess>

### Ley de Hees

<http://quimica3m.blogspot.com/2009/03/ley-de-hess.html>

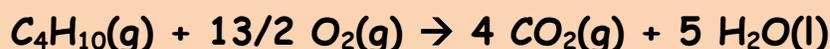
Hees estableció las leyes que llevan su nombre:

**1ª Ley:** El calor de reacción de un proceso químico depende de sus estados inicial y final y no de las etapas intermedias de la reacción.

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{reactivos}}$$

### Ejercicio resuelto

Calcular el calor desprendido en la combustión de 2,5 Kg de butano,  $C_4H_{10}$ , que reacciona según el esquema:



DATOS:  $M_a C = 12 \text{ u}$ ;  $M_a H = 1 \text{ u}$ .

$$\Delta H^{\circ}_f_{H_2O(l)} = -241,83 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f_{C_4H_{10}(g)} = 124,65 \text{ Kj/mol.}$$

$$\Delta H^{\circ}_f_{CO_2(g)} = -393,50 \text{ Kj/mol.}$$

### Resolución

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{reactivos}}$$

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

$$\Delta H^{\circ}r = [4 \text{ mol} \cdot (-393,50 \text{ Kj/mol}) + 5 \text{ mol} \cdot (-241,83 \text{ Kj/mol})] -$$

$$= -[1 \text{ mol} \cdot 124,65 \text{ Kj/mol} + 13/2 \text{ mol} \cdot 0] =$$

$$= (-1574 \text{ Kj} - 1209,15 \text{ Kj}) - 124,65 \text{ Kj} =$$

$= -2907,8 \text{ Kj} = -2907,8 \text{ Kj/mol}$  ( se trata de la combustión de un mol de butano, luego a pesar de que matemáticamente los moles se marchaban podemos ponerlos en el resultado final)

Entran en combustión 2,9 Kg de Butano = 2900 g de Butano

Mm  $C_4H_{10}$  = 58 u (Calcular)

**1 mol  $C_4H_{10}$  / 58 g de  $C_4H_{10}$**

Según el resultado:  $\Delta H^{\circ}r = -2907,8 \text{ Kj/mol}$

Este resultado nos dice:

1 mol  $C_4H_{10}$  / Libera 2907,8 Kj

**58 g  $C_4H_{10}$  / Liberan 2907,8 Kj**

Para nuestra cantidad en juego, 2900 g  $C_4H_{10}$ :

$$2900 \text{ g } C_4H_{10} \cdot \frac{-2907,8 \text{ Kj}}{58 \text{ g } C_4H_{10}} = -145390 \text{ Kj}$$

El valor de  $\Delta H^{\circ}_r$  (para nuestra reacción) = **-145390 KJ**

### Ejercicio resuelto

Sabiendo que para la reacción:



y que la entalpía de formación del AgCl(s) es -127,2 KJ/mol, hallar la entalpía estándar de formación del PbCl<sub>2</sub>(s).

### Resolución:

DATOS:  $\Delta H_r = -105,0 \text{ KJ}$  ;  $\Delta H^{\circ}_f_{\text{AgCl}} = -127,2 \text{ KJ/mol}$

$\Delta H^{\circ}_f_{\text{PbCl}_2} = ?$

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}_f_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

¿Qué ocurre con el  $\Delta H^{\circ}_f_{\text{Pb}}$  y  $\Delta H^{\circ}_f_{\text{Ag}}$ ? Recordar que la entalpía de formación de un compuesto químico estable en condiciones estándar es igual a cero. Por lo que:

$$\Delta H^{\circ}_f_{\text{Pb}} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_f_{\text{Ag}} = 0$$

Si nos remiten a una tabla de **entalpías de formación** aparecerá el valor cero o incluso no encontraréis el dato que estáis buscando. Cundo **No nos remiten a una Tabla y el enunciado No proporciona una Entalpía de Formación** de un compuesto determinado es porque **su valor es igual a cero**. Dicho esto podemos irnos a la fórmula (1):

$$-105,0 \text{ KJ} = \Delta H^{\circ}_f_{\text{PbCl}_2} - \Delta H^{\circ}_f_{\text{AgCl}}$$

$$\Delta H^{\circ}_f_{\text{PbCl}_2} = -105,0 \text{ KJ} + \Delta H^{\circ}_f_{\text{AgCl}}$$

$$\Delta H^{\circ}f_{\text{PbCl}_2} = - 105,0 \text{ Kj} + 2 \text{ moles} \cdot (- 127,2 \text{ Kj/mol}) =$$
$$= - 105,0 \text{ Kj} - 254,4 \text{ Kj} = - 359,4 \text{ Kj}$$

## 2ª Ley de Hess

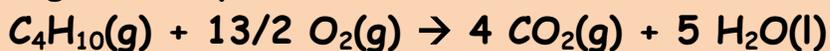
El calor de reacción es la suma de los calores de reacción de los procesos intermedios.

Una conclusión válida para las leyes de Hess sería:

La entalpía de reacción sólo depende de las sustancias iniciales y finales, y su valor es el mismo si el proceso transcurre en varias etapas.

### Ejercicio resuelto

Calcular el calor desprendido y la variación de energía interna en la combustión de 2,5 Kg de butano,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , que reacciona según el esquema:



DATOS:  $M_a \text{ C} = 12 \text{ u}$ ;  $M_a \text{ H} = 1 \text{ u}$

$$\Delta H^{\circ}f_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -241,83 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}f_{\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})} = 124,65 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}f_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,50 \text{ Kj/mol}$$

### Resolución

El calor desprendido en el proceso lo podemos calcular de dos formas:

a) **Primera ley de Hess:**

$$\Delta H^{\circ}r = \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^{\circ}f_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^{\circ}r = [4 \text{ mol.}(-393,50 \text{ Kj/mol})+5 \text{ mol.}(-241,83 \text{ Kj/mol})] -$$

$$-[ \cancel{1 \text{ mol}} \cdot \cancel{124,65 \text{ Kj/mol}} + 13/2 \text{ mol} \cdot 0 ] =$$

$$= (- 1574 \text{ Kj} - 1209,15 \text{ Kj}) - 124,65 \text{ Kj} =$$

= - 2907,8 Kj = - 2907,8 Kj/mol ( se trata de la combustión de un mol de butano, luego a pesar de que matemáticamente los moles se marchaban podemos ponerlos en el resultado final)

Entran en combustión 2,9 Kg de Butano = 2900 g de Butano

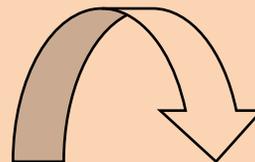
Mm  $C_4H_{10}$  = 58 u ; 1 mol  $C_4H_{10}$  / 58 g de  $C_4H_{10}$

Según el resultado:  $\Delta H^{\circ}r = - 2907,8 \text{ Kj/mol}$

Este resultado nos dice:

1 mol  $C_4H_{10}$  / Libera 2907,8 Kj

58 g  $C_4H_{10}$  / Liberan 2907,8 Kj



Para nuestra cantidad en juego, 2900 g C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:

$$2900 \cancel{\text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{-2907,8 \text{ Kj}}{58 \cancel{\text{ g C}_4\text{H}_{10}}} = -145390 \text{ Kj}$$

El valor de  $\Delta H^{\circ}r$  (para nuestra reacción) = **-145390 Kj**

b) **Segunda ley de Hess:**

Planteamos el problema de la siguiente forma:

Reacción problema:

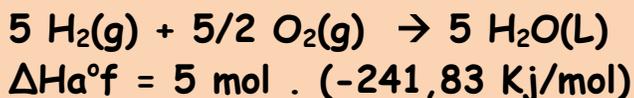


Los datos sobre las entalpías de formación de reactivos y productos los convertimos en **Reacciones Dato:**

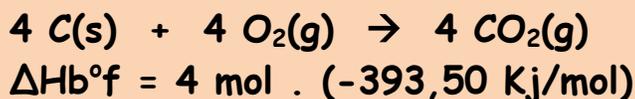


**Trabajando con las Reacciones Dato tenemos que buscar la Reacción Problema. Obtendremos un  $\Delta H$  igual al obtenido mediante la Primera Ley de Hess.**

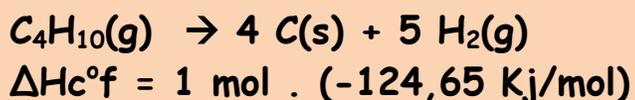
La a) la multiplicamos por 5:



La b) por 4:

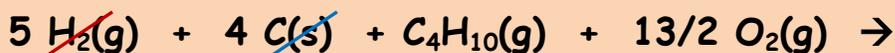


La c) la multiplicaré por 1 y le daré la vuelta:



Al dar la vuelta a una reacción cambiamos el signo de su entalpía.

Sumemos las tres nuevas reacciones, miembro a miembro:



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ + \Delta H_c^\circ =$$

$$= 5 \cancel{\text{ mol}} \cdot (-241,83 \text{ KJ}/\cancel{\text{ mol}}) + 4 \cancel{\text{ mol}} \cdot (-393,50 \text{ KJ}/\cancel{\text{ mol}}) +$$

$$+ 1 \cancel{\text{ mol}} \cdot (-124,65 \text{ KJ}/\cancel{\text{ mol}}) =$$

$$= - 1209,15 \text{ KJ} - 1574 \text{ KJ} - 124,65 \text{ KJ} = - 2907,8 \text{ KJ}$$

Observar como con los dos mecanismos obtenemos la misma solución.

En lo referente a la variación de la energía interna recordar:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = \Delta H^{\circ} - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = 4 - (1 + 13/2) = 4 - 15/2 = - 7/2 \text{ moles}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/mol.K}$$

$$T = 273 + 25^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= -145390 \text{ Kj} - (- 7/2 \text{ mol}) 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/(mol.K)} \cdot 298 \text{ K} = \\ &= -145390 \text{ Kj} + 8,67 \text{ Kj} = -145381,33 \text{ Kj} \end{aligned}$$

### Ejercicio resuelto

Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25°C y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, vale -2219,8 kJ.

### Resolución:



$$\Delta H = -2219,8 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{reactivos}} = 1 + 5 = 6 ; n_{\text{productos}} = 3 \text{ (sólo moles de gases)}$$

$$\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}} = 3 - 6 = - 3$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T = -2219 \text{ kJ} + 3 \text{ mol} \cdot (8,3 \text{ J./mol.K}) \cdot 298 \text{ K} =$$

$$= - 2214 \text{ KJ.}$$

### Ejercicio resuelto

Estimar el valor de  $\Delta U^\circ_f$  para el amoniaco a partir de su entalpía estándar de formación,

$$\Delta H^\circ_f = -46,1 \text{ KJ/mol}$$

### Resolución



Recordemos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = - 46,1 \text{ KJ} - [ 1 - ( \frac{1}{2} + 3/2 ) ] \text{ mol} \cdot 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ KJ/mol.K} \cdot 298 \text{ K} =$$

$$= - 46,1 \text{ KJ} + 8,3 \text{ KJ} \cdot 10^{-3} \cdot 298 = - 46,1 \text{ KJ} + 2,47 \text{ KJ} =$$

$$= - 43,6 \text{ KJ.}$$

### Ejercicio resuelto

Una reacción química en una mezcla gaseosa a 300 °C disminuye el número de moles de especies gaseosas en 0.35 moles. Si el cambio en energía interna es de 5.70 Kcal, calcule el cambio de entalpía. Asuma que los gases se comportan idealmente.

### Resolución

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = - 0,35 \text{ moles}$$

$$R = 1,986 \text{ cal/mol.K}$$

$$T = 273,15 + 300 = 573,15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 5700 \text{ cal} + (- 0,35 \text{ moles}) \cdot 1,986 \text{ cal/mol.K} \cdot 573,15 \text{ K} = \\ &= 5301,603 \text{ cal} \end{aligned}$$

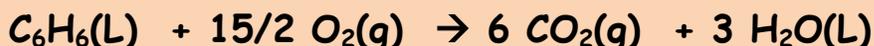
### Ejercicio resuelto

En la reacción de combustión de 0,532 g de benceno ( $C_6H_6$  (l));  $M_m = 78 \text{ u}$ ) a  $25^\circ C$  y en un sistema a volumen constante, se desprendieron 5,33 Kcal. Los productos de la combustión son  $CO_2$  (g) y  $H_2O$  (l).

- Para este proceso de combustión calcule:  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  por mol de benceno.
- Cuánto vale el calor de reacción?

### Resolución:

Reacción de combustión del Benceno:



**W?**. Como trabajamos a  $V = \text{constante} \rightarrow \Delta V = 0$   
 $\rightarrow W = P \cdot \Delta V = 0 \rightarrow W = 0$

**q?**. El sistema desprende calor, luego este tiene que tener valor

negativo.  $Q = - 5,33 \text{ Kcal}$

Por el Primer Principio de la Termodinámica sabemos:

$$\Delta U = q + w \quad ; \quad w = 0 \rightarrow \Delta U = q$$

$$\Delta U = - 5,33 \text{ Kcal} = - 5330 \text{ cal}$$

Recordemos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = 6 - 15/2 = - 3/2 \text{ moles}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= - 5330 \text{ cal} + (-3/2 \text{ mol}) \cdot 1,987 \text{ cal/mol.K} \cdot 298 \text{ K} = \\ &= - 6218,19 \text{ cal} \end{aligned}$$

La cuestión nos pide el calor de reacción por mol de compuesto.

Sabemos que 0,532 g de  $C_6H_6$  desprenden 5,33 Kcal = 5330 cal.

$$\text{Mm } C_6H_6 = 78 \text{ u} \quad ; \quad 1 \text{ mol } C_6H_6 / 78 \text{ g de } C_6H_6$$

Los moles de  $C_6H_6$  puestos en juego son:

$$0,532 \text{ g } C_6H_6 \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_6}{78 \text{ g } C_6H_6} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ moles } C_6H_6$$

Podemos escribir la proporción:

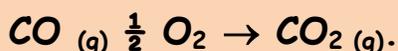
$$6,8 \cdot 10^{-3} \text{ moles } C_6H_6 / - 5330 \text{ cal}$$

Luego:

$$1 \cancel{\text{ mol } C_6H_6} \cdot \frac{-5330 \text{ cal}}{6,8 \cdot 10^{-3} \cancel{\text{ mol } C_6H_6}} = - 783,82 \text{ cal/mol}$$

### Ejercicio resuelto

La combustión del CO gaseoso, a 25 °C, tiene un  $\Delta U = -67,33$  Kcal. Calcule el cambio de entalpía para el proceso:



**Resolución:**



Recordemos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = - 67,33 \text{ Kcal} = - 67330 \text{ cal}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta n = 1 - ( 1 + \frac{1}{2} ) = 1 - 3/2 = - \frac{1}{2} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= - 67330 \text{ cal} + (-1/2 \text{ mol}) \cdot 1,987 \text{ cal/mol.K} \cdot 298 \text{ K} = \\ &= - 67626,1 \text{ cal} \end{aligned}$$

### Ejercicio resuelto

Calcule el  $\Delta H$  y  $\Delta E$  a 25 °C para la siguiente reacción:



Dados los siguientes datos:

$$\Delta H_f H_2O_{(g)} = -57,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f CH_4_{(g)} = -17,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{comb} CH_4_{(g)} = -192,0 \text{ Kcal/mol}$$

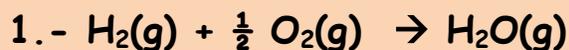
### Resolución

Supondremos que trabajamos a  $P = \text{const}$  para que  $Q_R = \Delta H$

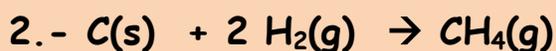
Reacción Problema:



Reacciones Dato:



$$\Delta H^{\circ}_1 = - 57,8 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H^{\circ}_2 = - 17,9 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H_c = - 192,0 \text{ Kcal/mol}$$

Con las reacciones dato debemos buscar la reacción problema.

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

A la 1ª le daré la vuelta y la multiplicaré por 4:



$$\Delta H_{01} = 4 \text{ mol} \cdot 57,8 \text{ Kcal/mol}$$

La 2ª la dejaré igual:



La 3ª la dejaré igual:



Esta es la reacción de combustión del  $\text{CH}_4$  pero para poder realizar el problema deberemos suponer que el  $\text{H}_2\text{O}$  obtenido es gas



$$\Delta H^{\circ}_1 = 4 \text{ mol} \cdot 57,8 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H^{\circ}_2 = - 17,9 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H_c = - 192,0 \text{ Kcal/mol}$$



Reduciendo términos:



Luego:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}r &= 4 \text{ mol} \cdot 57,8 \text{ Kcal/mol} + 1 \text{ mol} \cdot (-17,9 \text{ Kcal/mol}) + \\ &+ 1 \text{ mol} \cdot (-192,0 \text{ Kcal/mol}) = 231,2 \text{ Kcal} - 17,9 \text{ Kcal} - 192,0 \text{ Kcal} = \\ &= 21,3 \text{ Kcal}\end{aligned}$$

En el cálculo anterior:

.- Los **4 mol** provienen de la operación inicial, es decir, es lo que hicimos al principio, multiplicar por 4, pero al multiplicar por 4 lo que hemos hecho es calcular el calor de la reacción concreta para 4 moles.

.- Los **1 mol** puestos son debidos a los moles puestos en juego en las reacciones 2 y 3.

### Ejercicio resuelto

Calcula la entalpía estándar de formación de la hidracina líquida,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , a partir de las siguientes reacciones:



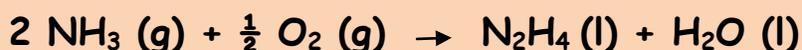
$$\Delta H^{\circ} = -1010 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -317 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -285 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -143 \text{ kJ}$$

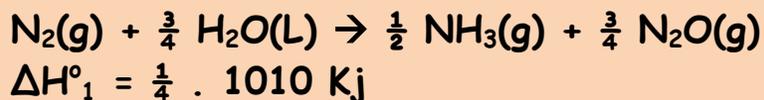
Reacción de formación de la hidracina:



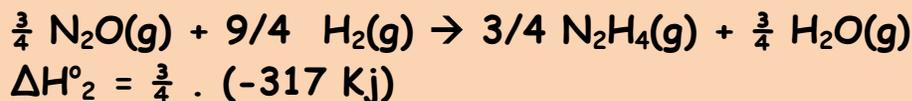
### Resolución

Mediante las reacciones dato debemos buscar la reacción problema:

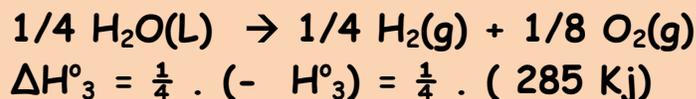
La 1ª le daré la vuelta y la dividiré por 4:



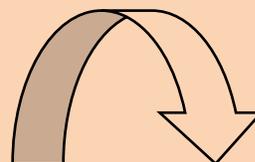
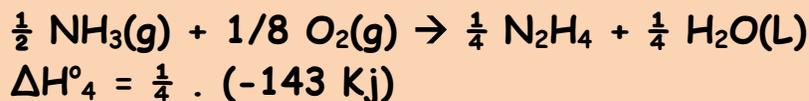
La 2ª la multiplicaré por  $\frac{3}{4}$ :



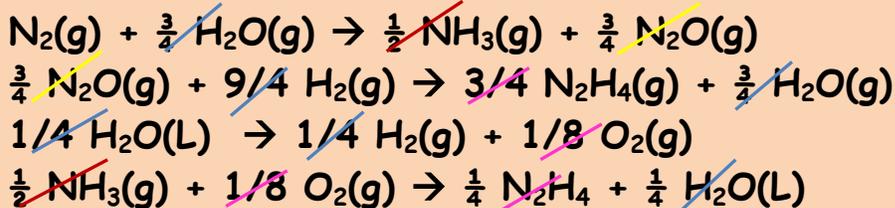
La 3ª le daré la vuelta y multiplicaré por 1/4:



La 4ª la multiplicaré por  $\frac{1}{4}$ :



Unimos las 4 reacciones:



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_r &= \frac{1}{4} \cdot 1010 \text{ KJ} + (-237,75 \text{ KJ}) + 71,25 \text{ KJ} + \frac{1}{4} \cdot (-143 \text{ KJ}) = \\ &= 252,5 \text{ KJ} - 237,75 \text{ KJ} + 71,25 \text{ KJ} - 35,75 \text{ KJ} = \mathbf{50,25 \text{ KJ}} \end{aligned}$$

### Ejercicio resuelto

Calcular la entalpía estándar de combustión del butano (entalpía molar) de la reacción anterior, conocidas las entalpías estándar de formación del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), agua líquida y  $\text{CO}_2$ , cuyos valores son respectivamente  $-124,7$ ,  $-285,8$  y  $-393,5$  kJ/mol.

### Resolución

$$\Delta H^\circ_f_{\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})} = -124,7 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f_{\text{H}_2\text{O}(\text{L})} = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,5 \text{ KJ/mol}$$

Reacción de combustión:



$$\Delta H^\circ_{\text{Comb.}} = \sum \Delta H^\circ_f_{\text{productos}} - \sum \Delta H^\circ_f_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{COM.}} &= [(4 \text{ mol.} \cdot (-393,5 \text{ Kj/mol}) + 5 \text{ mol.} \cdot (-285,8 \text{ Kj/mol})] - \\ &\quad - [1 \text{ mol.} \cdot (-124,7 \text{ Kj/mol}) + 13/2 \cdot 0] = \\ &= -1574 \text{ Kj} - 1429 \text{ Kj} + 124,7 \text{ Kj} = -2878,3 \text{ Kj}\end{aligned}$$

### Ejercicio resuelto

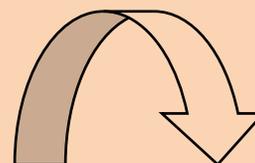
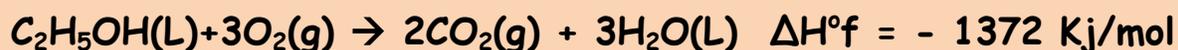
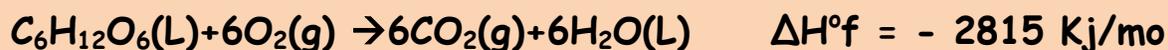
Las entalpías de combustión de la glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) y del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) son  $-2815 \text{ kJ/mol}$  y  $-1372 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. Con estos datos determina la energía intercambiada en la fermentación de un mol de glucosa, reacción en la que se produce etanol y  $\text{CO}_2$ . ¿Es exotérmica la reacción?

### Resolución

Reacción de fermentación de la glucosa ( REACCIÓN PROBLEMA):



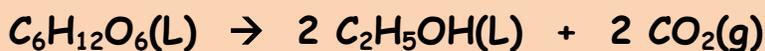
Reacciones dato:



La 1ª la dejaré igual y la 2ª le daré la vuelta y la multiplicaré por 2:



Reduciendo términos semejantes:



$$\Delta H^\circ_{\text{ferm.}} = 1 \text{ mol.} \cdot (-2815 \text{ KJ/mol}) + 2 \text{ mol.} \cdot 1372 \text{ KJ/mol} = -71 \text{ KJ}$$

## EXOTÉRMICA

### Ejercicio propuesto

Conocidas las entalpías estándar de formación del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), agua líquida y  $\text{CO}_2$ , cuyos valores son respectivamente  $-124,7$ ,  $-285,8$  y  $-393,5$  kJ/mol, calcular la entalpía estándar de combustión del butano (entalpía molar).

### Ejercicio resuelto

Dadas las reacciones termoquímicas siguientes:



Hallar la entalpía normal de formación del ácido acético.

## Resolución

Por definición, Entalpía Normal de Formación es la energía asociada a la formación de un mol de compuesto a partir de los elementos químicos que lo integran.

Según esta definición nuestra reacción de formación del ácido acético es:



Que va a constituir nuestra reacción problema y deberemos buscarla trabajando con las reacciones dadas.

Reacciones dadas:



La reacción a) la multiplicaré por 2:



La segunda, b), la multiplicaré por 2:



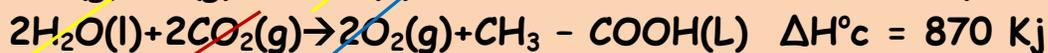
A la reacción c) le daré la vuelta:

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)



Sumaré las tres reacciones:



$$\Delta H^\circ \text{f}_{\text{CH}_3 - \text{COOH}} = \Delta H^\circ \text{a} + \Delta H^\circ \text{b} + \Delta H^\circ \text{c}$$

$$\Delta H^\circ \text{f}_{\text{CH}_3 - \text{COOH}} = 2 \cdot (-393,5 \text{ KJ}) + 2 \cdot (-285,8 \text{ KJ}) + 870 \text{ KJ} =$$

$$= -787 \text{ KJ} - 571,6 \text{ KJ} + 870 \text{ KJ} =$$

$$= -488,6 \text{ KJ/mol.}$$

En la unidad del resultado puedo poner KJ/mol porque lo que se ha formado ha sido 1 mol de ácido acético, a pesar de que matemáticamente los moles no aparecen.

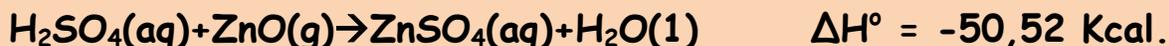
### Ejercicio propuesto

Calcula el calor de formación del ácido metanoico ( $\text{HCOOH}$ ), a partir de los siguientes calores de reacción:



### Ejercicio propuesto

Calcular la entalpía de formación del óxido de cinc,  $\text{ZnO}(g)$ , con los datos siguientes:



### Ejercicio resuelto

Calcular el calor de condensación del agua a 298 K, a partir de las ecuaciones termoquímicas siguientes:



### Resolución

Reacción de condensación y por tanto reacción problema:



Reacciones dato, con las cuales buscaré la reacción problema:



La 1ª la dejaré igual:



## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

A la 2ª le daré la vuelta:



Uniremos las dos reacciones y sumaremos miembro a miembro:



Dividiendo ambos miembros por 2:

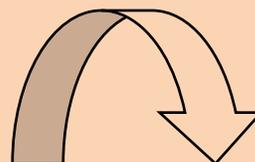


$$\Delta H^\circ_{\text{condens.}} = -136,64 \text{ Kcal} + 115,58 \text{ Kcal} = -21,06 \text{ Kcal}$$

Si hubiéramos puesto **- 21,06 Kcal/mol** también estaría bien puesto que se ha condensado UN mol de agua.

### Ejercicio propuesto

Calcular la entalpía de formación del  $\text{AlCl}_3(\text{s})$ , a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



## 8. - Energías de Enlace.

Energía de Enlace

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_1\\_princ.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_1_princ.htm)

Tabla de Energía de Enlace

<http://www.100ciaquimica.net/temas/tema5/punto7.htm>

Una **reacción química** consiste en un reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar los productos. Esto supone la **ruptura de ciertos enlaces y la formación de otros nuevos**. Si se conociesen las **Energías de estos Enlaces**, se podría calcular fácilmente la **entalpía de reacción**.

Se llama **Energía de Enlace** a la energía necesaria para romper un mol de dichos enlaces.

Así por ejemplo, la energía del enlace H - Cl es la correspondiente a la reacción:



Cuanto más elevada sea la energía de enlace, **más fuerte y más estable** será dicho enlace.

A partir de las energías medias de enlace se pueden calcular, **aproximadamente**, las **entalpías de reacción** entre sustancias gaseosas.

Teniendo en cuenta que para la ruptura de enlaces hay que suministrar energías (+), mientras que al formarse nuevos enlaces se desprende energía (-), podemos utilizar la ecuación:

$$\Delta H_r = \sum \text{Energías de enlaces rotos} - \sum \text{Energías de enlaces formados}$$

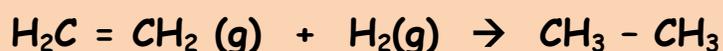
Enlace	$E_e$ (kJ/mol)
H-H	436
C-C	347
C=C	620
C $\equiv$ C	812
O=O	499
Cl-C	243
C-H	413
C-O	315
C=O	745
O-H	460
Cl-H	432
Cl-Cl	243

### Ejercicio resuelto

Partiendo de los datos de la tabla, calcular el valor de  $\Delta H^0$  de la reacción de hidrogenación del eteno.

### Resolución:

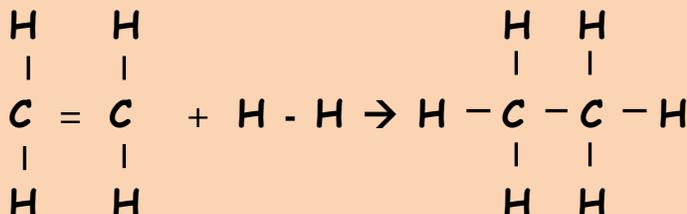
La reacción de hidrogenación del eteno consiste en:



Recordemos:

$$\Delta H_o = \sum E_{\text{ENLACES ROTOS}} - \sum E_{\text{ENLACES FORMADOS}} \quad (1)$$

La reacción nos dará más información si la ponemos de forma desarrollada:



### ENLACES ROTOS

$$1 \text{ C} = \text{C} : 1 \text{ mol} \cdot 620 \text{ Kj/mol} = 620 \text{ Kj}$$

$$4 \text{ C} - \text{H} : 4 \text{ mol} \cdot 413 \text{ Kj/mol} = 1652 \text{ Kj}$$

$$1 \text{ H} - \text{H} : 1 \text{ mol} \cdot 436 \text{ Kj/mol} = 436 \text{ Kj}$$

$$\Sigma E_{\text{ENLACES ROTOS}} = 620 \text{ Kj} + 1652 \text{ Kj} + 436 \text{ Kj} = 2708 \text{ Kj}$$

### ENLACS FORMADOS

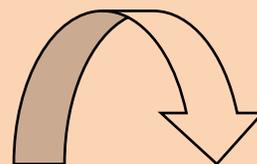
$$1 \text{ C} - \text{C} = 1 \text{ mol} \cdot 347 \text{ Kj/mol} = 347 \text{ Kj}$$

$$6 \text{ C} - \text{H} = 6 \text{ mol} \cdot 413 \text{ Kj/mol} = 2478 \text{ Kj}$$

$$\Sigma E_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 347 \text{ Kj} + 2478 \text{ Kj} = 2825 \text{ Kj}$$

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$\Delta H^{\circ} = 2708 \text{ Kj} - 2825 \text{ Kj} = -177 \text{ Kj}$$



### Ejercicio resuelto

Dada la reacción:



Calcular la energía del enlace  $\text{N} \equiv \text{N}$ .

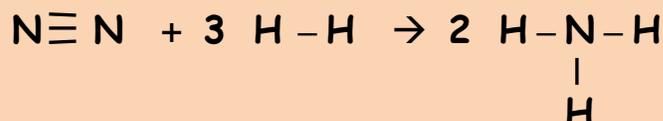
Energías de enlace para H-H y N-H, 436 y 386 kJ/mol respectivamente.

### Resolución



Puesto que se obtienen 2 moles de  $\text{NH}_3$  la energía liberada:

$$\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot (- 66 \text{ KJ/mol}) = - 132 \text{ KJ}$$



### ENLACES ROTOS

$$1 \text{N} \equiv \text{N} = 1 \text{ mol} \cdot E_{\text{N}_2} = E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol}$$

$$3 \text{H} - \text{H} = 3 \text{ moles} \cdot 436 \text{ KJ/mol} = 1308 \text{ KJ}$$

$$\Sigma E_{\text{ROTOS}} = E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol} + 1308 \text{ KJ}$$

### ENLACES FORMADOS

$$6 \text{N} - \text{H} = 6 \text{ mol} \cdot 386 \text{ KJ/mol} = 2316 \text{ KJ}$$

$$\Sigma E_{\text{ENLACESFORMADOS}} = 2316 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ = \sum E_{\text{ROTOS}} - \sum E_{\text{FORMADOS}}$$

$$- 132 \text{ Kj} = (E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol} + 1308 \text{ Kj}) - 2316 \text{ Kj}$$

$$-132 \text{ Kj} = E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol} + 1308 \text{ Kj} - 2316 \text{ Kj}$$

$$E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol} = - 132 \text{ Kj/mol} - 1308 \text{ Kj} + 2316 \text{ Kj}$$

$$E_{\text{N}_2} \cdot \text{mol} = 876 \text{ Kj} \quad ; \quad E_{\text{N}_2} = 876 \text{ Kj/mol}$$

### Ejercicio resuelto

A partir de las entalpías estándar de enlace, determinar la entalpía para la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

### Resolución

Reacción de hidrogenación:



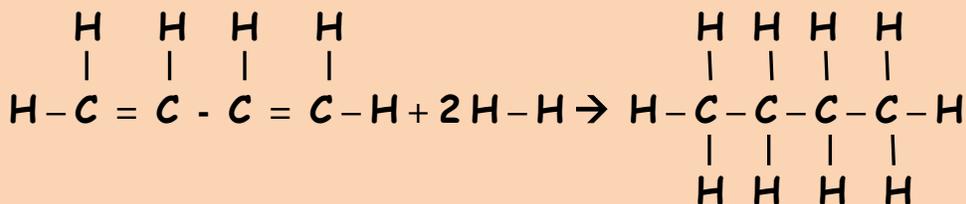
La reacción que nos permitirá calcular  $\Delta H^\circ$  es:

$$\Delta H^\circ_{\text{COMB.}} = \sum E_{\text{ENLACES ROTOS}} - \sum E_{\text{ENLACES FORMADOS}} \quad (1)$$

Para estudiar el número de enlaces rotos y formados pondremos la reacción de hidrogenación de forma DESARROLLADA, en la cual podemos observar los enlaces existentes en los distintos compuestos químicos:

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)



### ENLACES ROTOS

$$2 \text{ C} = \text{C} : 2 \text{ mol} \cdot 620 \text{ Kj/mol} = 1240 \text{ Kj}$$

$$1 \text{ C} - \text{C} : 1 \text{ mol} \cdot 347 \text{ Kj/mol} = 347 \text{ Kj}$$

$$6 \text{ C} - \text{H} : 6 \text{ mol} \cdot 413 \text{ Kj/mol} = 2478 \text{ Kj}$$

$$2 \text{ H} - \text{H} : 2 \text{ mol} \cdot 436 \text{ Kj/mol} = 872 \text{ Kj}$$

---

$$\Sigma E_{\text{ENLACES ROTOS}} = 4937 \text{ Kj}$$

### ENLACES FORMADOS

$$3 \text{ C} - \text{C} : 3 \text{ mol} \cdot 347 \text{ Kj/mol} = 1041 \text{ Kj}$$

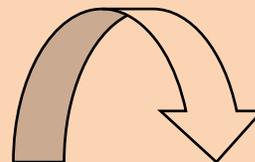
$$10 \text{ C} - \text{H} : 10 \text{ mol} \cdot 413 \text{ Kj/mol} = 4130 \text{ Kj}$$

---

$$\Sigma E_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 5171 \text{ kJ}$$

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$\Delta H^{\circ}_{\text{HIDROGENACIÓN}} = 4937 \text{ Kj} - 5171 \text{ Kj} = - 234 \text{ Kj}$$



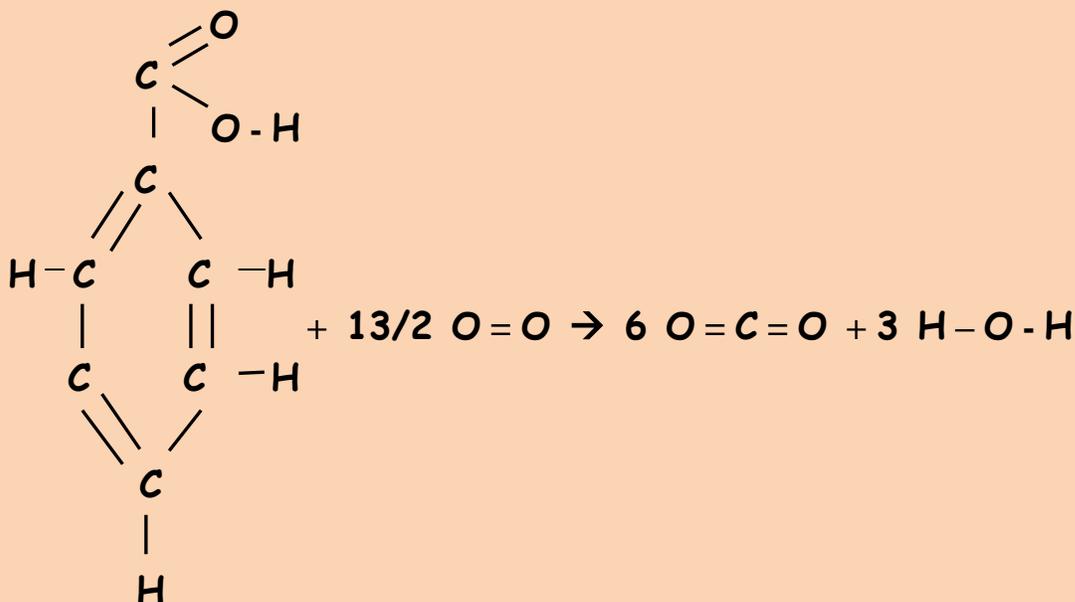
### Ejercicio resuelto

Conocidos los datos de la siguiente tabla, ¿Cual es el calor de combustión del ácido benzoico?

Enlace	$E_e$ (kJ/mol)
H-H	436
C-C	347
C=C	620
C≡C	812
O=O	499
Cl-C	243
C-H	413
C-O	315
C=O	745
O-H	460
Cl-H	432
Cl-Cl	243

### Resolución

Racción de combustión:



### ENLACES ROTOS

$$\begin{aligned} 3 \text{ C} = \text{C} &: 3 \text{ mol} \cdot 620 \text{ Kj/mol} = 1860 \text{ Kj} \\ 4 \text{ C} - \text{C} &: 4 \text{ mol} \cdot 347 \text{ Kj/mol} = 1388 \text{ Kj} \\ 4 \text{ C} - \text{H} &: 4 \text{ mol} \cdot 413 \text{ Kj/mol} = 1652 \text{ Kj} \\ 1 \text{ C} = \text{O} &: 1 \text{ mol} \cdot 745 \text{ Kj/mol} = 745 \text{ Kj} \\ 1 \text{ C} - \text{O} &: 1 \text{ mol} \cdot 315 \text{ Kj/mol} = 315 \text{ Kj} \\ 1 \text{ O} - \text{H} &: 1 \text{ mol} \cdot 460 \text{ Kj/mol} = 460 \text{ Kj} \\ 13/2 \text{ O} = \text{O} &: 13/2 \text{ mol} \cdot 499 \text{ Kj/mol} = 3243,5 \text{ Kj} \end{aligned}$$

---

$$\Sigma E_{\text{ENLACES ROTOS}} = 9663,5 \text{ kJ}$$

### ENLACES FORMADOS

$$\begin{aligned} 12 \text{ C} = \text{O} &: 12 \text{ mol} \cdot 745 \text{ Kj/mol} = 8940 \text{ Kj} \\ 6 \text{ O} - \text{H} &: 6 \text{ mol} \cdot 460 \text{ Kj/mol} = 2760 \text{ Kj} \end{aligned}$$

---

$$\Sigma E_{\text{ENLACES FORMADOS}} = 11700 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{COMB.}} = \Sigma E_{\text{ENLACES ROTOS}} - \Sigma E_{\text{ENLACES FORMADOS}}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{COMB.}} = 9663,5 \text{ Kj} - 11700 \text{ Kj} = - 2036,5 \text{ Kj}$$

## 9.- Espontaneidad de las Reacciones Químicas.

Espontaneidad de las Reacciones Químicas

<http://www.edu.xunta.gal/centros/iesastelleiras/?q=system/files/termoquimica%28II%29.pdf>

Espontaneidad de las Reacciones Químicas

<https://www.liceoagb.es/quimigen/termo15.html>

### Espontaneidad de las Reacciones Químicas

<https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/thermodynamics-ap/gibbs-free-energy-tutorial-ap/a/gibbs-free-energy-and-spontaneity>

### Espontaneidad de las Reacciones Químicas

<https://www.quimicas.net/2015/10/ejemplos-de-reacciones-espontaneas.html>

### Página Web muy buena para ejercicios de espontaneidad

[http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo\\_1\\_princ.htm](http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosHTML/Teo_1_princ.htm)

Entendemos por **Reacción Espontánea** todo aquel proceso químico que en condiciones estándar se desarrolla de modo natural sin intervención por nuestra parte, es decir, sin que lo facilitemos en modo alguno ni suministrándole energía.

Existen muchas reacciones exotérmicas que son **ESPONTÁNEAS**. Como ejemplos podemos citar:

- a) Reacción de un ácido fuerte con una base fuerte.
- b) Reacción de los metales alcalinos con el agua.
- c) Reacciones de oxidación.

También tenemos ejemplos de reacciones endotérmicas que son espontáneas. Ejemplos:





Podemos concluir que: la **Entalpía** por sí sola no decide la **espontaneidad** de una reacción química.

Puede ocurrir que necesitemos una nueva magnitud para decidir la espontaneidad. Es cierto, debemos incorporar una nueva magnitud que se conoce con el nombre de **Entropía** (Función de Estado). Desde el punto de vista microscópico la entropía puede considerarse **como una medida del grado de desorden de un sistema**. La evaporación del agua líquida implica un aumento del desorden (líquido  $\rightarrow$  gas) y por lo tanto **un aumento de entropía**.

Segundo Principio de la Termodinámica

<http://eltamiz.com/elcedazo/2009/12/14/segundo-principio-de-la-termodinamica-i/>

Entropía

<http://www.monografias.com/trabajos/termoyentropia/termoyentropia.shtml>

Entropía

<http://grupoelron.org/fisicaastronomia/entropia.htm>

Entropía

<http://www.profesorenlinea.cl/Ciencias/entropia.htm>

Entropía

<http://www.slideshare.net/naturalito/entropiaentalpia>

En función de la **Entropía** podemos enunciar el **Segundo Principio de la Termodinámica**.

Se puede enunciar de dos formas:

- a) Si un proceso es realizado por vía reversible (Equilibrio) la variación de entropía es cero.
- b) En los procesos irreversibles (todo proceso espontáneo es irreversible) la entropía del Universo aumenta.

Se cumple que:

$$S \geq Q/T$$

Siendo esta ecuación la **expresión matemática del 2º Principio de la Termodinámica**.

Puede afirmarse que todo sistema tiende a pasar **espontáneamente** a un estado de **mínima energía** (entalpía mínima) y **máximo desorden** (entropía máxima).

Llegado a este punto es conveniente enunciar el **3º Principio de la Termodinámica**:

En un cristal perfecto, en el que todas las partículas están perfectamente ordenadas en la red cristalina, y a la temperatura del **CERO ABSOLUTO**, a la que no pueden tener energía térmica de vibración, la Entropía debe ser nula.

En un proceso reversible la **ENTROPÍA** se puede conocer por la ecuación:

$$\Delta S = Q_{\text{reversible}} / T$$

La **Entropía de Reacción** se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Delta S^{\circ}_r = \sum S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

### Ejercicio resuelto

Calcula  $\Delta S^{\circ}$  para las siguientes reacciones químicas:



Datos:  $S^{\circ}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ ):  $\text{H}_2(\text{g}) = 130,6$ ;  $\text{O}_2(\text{g}) = 205$ ;  $\text{N}_2(\text{g}) = 191,5$ ;  $\text{NO}(\text{g}) = 210,7$ ;  $\text{NH}_3(\text{g}) = 192,3$

### Resolución



$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ}_{\text{PRODUCTOS}} - \sum S^{\circ}_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 210,7 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K} - (1 \cancel{\text{mol}} \cdot 191,5 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 205 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}) = \\ &= 421,4 \text{ J/K} - 191,5 \text{ J/K} - 205 \text{ J/K} = \mathbf{24,9 \text{ J/K}} \end{aligned}$$



$$\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ}_{\text{PRODUCTOS}} - \sum S^{\circ}_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 2 \cancel{\text{mol}} \cdot 192,3 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K} - (3 \cancel{\text{mol}} \cdot 130,6 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K} + 1 \cancel{\text{mol}} \cdot 191,5 \text{ J}/\cancel{\text{mol}} \cdot \text{K}) = \\ &= 384,6 \text{ J/K} - 391,8 \text{ J/K} - 191,5 \text{ J/K} = \mathbf{-198,7 \text{ J/K}} \end{aligned}$$

### Ejercicio propuesto

Calcular el incremento de entropía estandar que acompaña a la reacción:



a 25 °C, sabiendo que los valores de entropía convencionales a esa temperatura son:

$$S^\circ (\text{H}_2\text{O} (\text{l}))=69,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^\circ (\text{H}_2 (\text{g}))=130,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$S^\circ (\text{O}_2 (\text{g}))= 205,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$\text{Sol. } \Delta S^\circ = -163,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Existe una magnitud termodinámica que engloba la **ENTALPÍA** y la **ENTROPÍA**. A esta nueva magnitud se le conoce como **Eenergía Libre** o **Potencial de Gibbs** (Función de Estado), representada por "**G**". Se cumple la condición:

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

Dijimos anteriormente que: Todo sistema tiende a pasar **espontáneamente** a un estado de **mínima energía** (entalpía mínima) y máximo **desorden** (entropía máxima). Es decir:

$$\text{Entalpía} < 0$$

$$\text{Entropía} > 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = ( - ) - [ ( T \cdot ( + ) ) ] = ( - ) - ( + ) < 0$$

Podemos concluir: Para que un proceso sea espontáneo  $\Delta G$  ha de ser negativo (  $\Delta G < 0$  ), es decir, la energía libre del sistema debe disminuir.

### Cuestión resuelta

Discutir la posible espontaneidad de un proceso químico en los siguientes casos:

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	ESPONTANEIDAD
< 0	> 0	< 0 (Siempre)	Si a cualquier temp.
< 0	< 0	< 0 a t Bajas	Si a bajas temperat.
		> 0 a t Altas	No a temp. altas
> 0	> 0	> 0 a t. Baja	No a baja temperatura
		< 0 a t. alta	Sí a temperatura alta
>0	<0	>0 (Siempre)	No a cualquier temp.

### Ejercicio resuelto

¿Será o no espontánea la siguiente reacción:



DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol):  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = -187,8$

S (J/molK):  $\text{H}_2\text{O} = 69,9$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 109,6$ ;  $\text{O}_2 = 205,0$ ?

### Resolución

La espontaneidad de una reacción química viene dada por LA ENERGÍA LIBRE o POTENCIAL DE GIIBS ( $\Delta G$ ):

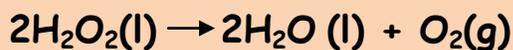
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1)$$

Si  $\Delta G > 0 \rightarrow$  Reacción **NO ESPONTÁNEA**

Si  $\Delta G < 0 \rightarrow$  Reacción **ESPONTÁNEA**

Si  $\Delta G = 0 \rightarrow$  Situación de **EQUILIBRIO QUÍMICO**

Calculo de  $\Delta H^\circ$ :



DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol):  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = -187,8$

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{f, \text{PRODUCTOS}} - \sum \Delta H^\circ_{f, \text{REACTIVOS}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_R &= [2 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot 0] - 2 \text{ mol} \cdot (-187,8 \text{ kJ/mol}) = \\ &= -571,6 \text{ kJ} + 375,6 \text{ kJ} = -196 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ_R = \sum S^\circ_{\text{PRODUCTOS}} - \sum S^\circ_{\text{REACTIVOS}}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_R &= [2 \text{ mol} \cdot 69,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K} + 1 \text{ mol} \cdot 205,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}] - \\ &\quad - 2 \text{ mol} \cdot 109,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K} = \\ &= 139,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} + 205,0 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} - 219,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} = \\ &= 125,6 \cdot 10^{-3} \text{ kJ / K} \end{aligned}$$

El "o" que llevan las magnitudes como exponente nos dice que estamos trabajando en condiciones estándar ( 1 atm de presión y 25°C)

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -196 \text{ Kj} - (273+25) \text{ K} \cdot 125,6 \cdot 10^{-3} \text{ Kj/K} = \\ &= -196 \text{ Kj} - 37,43 \text{ Kj} = \\ &= -233,4 \text{ Kj} \rightarrow \text{REACCIÓN ESPONTÁNEA}\end{aligned}$$

### Ejercicio propuesto

En la reacción  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Calcula  $\Delta G$  y di si tal reacción será o no espontánea en condiciones estándar.

Datos:  $\Delta H_f^{\circ}$  (kJ·mol<sup>-1</sup>):  $\text{NH}_3(\text{g}) = -45,98$

$S^{\circ}$  (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>):  $\text{NH}_3(\text{g}) = 192$ ;  $\text{N}_2(\text{g}) = 191$ ;  $\text{H}_2(\text{g}) = 131$ .

### Ejercicio resuelto

Calcular la temperatura de equilibrio ( $\Delta G^{\circ} = 0$ ) para la reacción:



Datos:  $\Delta H_f^{\circ}$  (kJ/mol):  $\text{SO}_3: -395,8$ ;  $\text{SO}_2: -296,4$ ;  $S^{\circ}$   
(J/mol·K):  $\text{SO}_3(\text{g}): 256,2$ ;  $\text{SO}_2(\text{g}): 248,5$ ;  $\text{O}_2(\text{g}): 204,8$ .

### Resolución

Como dice el enunciado, para que la reacción química se encuentre en situación de equilibrio se debe cumplir:

$$\Delta G = 0$$

Por otra parte sabemos que:

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

$$\Delta G = 0 \rightarrow$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad (1)$$

Calculemos  $\Delta H^{\circ}_R$ :

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum \Delta H^{\circ}_f \text{PRODUCTOS} - \sum \Delta H^{\circ}_f \text{REACTIVOS}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_R &= [2 \text{ mol.}(-296,4 \text{ Kj/mol}) + 1 \text{ mol.} \cdot 0] - [2 \text{ mol.} (-395,8 \text{ Kj/mol})] = \\ &= - 592,8 \text{ Kj} + 791,6 \text{ Kj} = \mathbf{198,8 \text{ Kj}} \end{aligned}$$

Calculemos  $\Delta S^{\circ}_R$ :

$$\Delta S^{\circ}_R = \sum S^{\circ} \text{PRODUCTOS} - \sum S^{\circ} \text{REACTIVOS}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_R &= [2 \text{ mol.} \cdot 248,5 \text{ Kj/mol.K} + 1 \text{ mol.} \cdot 204,8 \text{ Kj/mol.K}] - \\ &\quad -(2 \text{ mol.} \cdot 256,2 \text{ Kj/mol.K}) = 701,8 \text{ Kj/K} - 512,4 \text{ Kj/K} = \\ &= \mathbf{189,4 \text{ Kj/K}} \end{aligned}$$

Si nos vamos a la ecuación (1):

$$198,8 \text{ Kj} - T \cdot 189,4 \text{ Kj/K} = 0$$

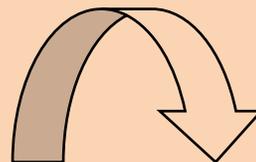
$$- T \cdot 189,4 \text{ Kj/K} = - 198,8 \text{ Kj}$$

$$T = 198,8 \text{ Kj} / 189,4 \text{ (Kj/K)}$$

$$T = \mathbf{1,05 \text{ K}}$$

$$T = 273 + ^{\circ}\text{C}$$

$$^{\circ}\text{C} = 1,05 \text{ K} - 273 \text{ K} = \mathbf{- 271,95^{\circ}\text{C}}$$



### Cuestión propuesta

Una reacción exotérmica con aumento del desorden (entropía) será: a) siempre espontánea; b) no espontánea; c) espontánea en algunos casos dependiendo de la temperatura. Justifica la respuesta.

### Cuestión propuesta

Razona en qué condiciones son espontáneos los siguientes procesos: a)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$ ; b)  $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$ ; c)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ ; d)  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ .

### Cuestión propuesta

¿Todas las reacciones exotérmicas son espontáneas? ¿Puede ser negativa la variación de entropía en una reacción espontánea? ¿Un sistema termodinámico puede tener entropía nula? Razona las respuestas.

### Cuestión propuesta

De las siguientes reacciones, cada una de ellas a 1 atm de presión, decide: a) Las que son espontáneas a todas las temperaturas. b) Las que son espontáneas a bajas temperaturas y no espontáneas a altas temperaturas. c) Las que son espontáneas a altas temperaturas y no espontáneas a bajas temperaturas.

		$\Delta H$ (kJ)	S (kJ/K)
(1)	$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{HI}(\text{g})$	25,94	$34,63 \cdot 10^{-2}$
(2)	$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	-58,16	$-73,77 \cdot 10^{-2}$

(3)	$S(s) + H_2(g) \rightarrow H_2S$	-16,73	$18,19 \cdot 10^{-2}$
-----	----------------------------------	--------	-----------------------

### Cuestión propuesta

Dadas tres reacciones espontáneas cualquiera. Razone: a) Cual es el signo de  $\Delta G$  para cada una. b) Qué datos sería preciso conocer para saber si al producirse las reacciones, aumenta el grado de desorden y cuál de ellas transcurriría a mayor velocidad.

### Ejercicio propuesto

Determine la energía libre de Gibbs a 25°C para la reacción de combustión de 1 mol de monóxido de carbono, e indique si es o no un proceso espontáneo.

	$\Delta H_f^0$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	213,6
CO(g)	-110,5	197,9
O <sub>2</sub> (g)		205,0

### Cuestión propuesta

Consultando una tabla de datos termodinámicos a 298 K, encontramos los siguientes valores: Justifique si para dicha temperatura las siguientes proposiciones son verdaderas o falsas: a) La formación de NO a partir de nitrógeno y oxígeno en condiciones estándar, es un proceso endotérmico. b) El NO es una sustancia más estable que el NO<sub>2</sub>. c) La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es exotérmica.

## ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)

d) La oxidación con oxígeno, en condiciones estándar, de NO a NO<sub>2</sub> es espontánea.

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
NO(g)	90,25	86,57
NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,30

### Ejercicio resuelto

Sabiendo que para el proceso:



DATOS:  $\Delta H = + 10,5$  Kcal/mol y  $\Delta S = + 18$  cal/mol.K

- Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?
- Es espontánea a 27°C?
- Determinar la temperatura en la que la reacción sea espontánea.

### Resolución

- El carácter EXOTÉRMICO lo proporciona  $\Delta H$ . Según su valor se trata de una reacción **ENDOTÉRMICA**.
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$   
 $\Delta G = 10,5$  Kcal/mol - (273 + 27) K · 18 · 10<sup>-3</sup> Kcal/mol.K  
= 10,5 Kcal/mol - 5,4 Kcal/mol = **5,1 Kcal/mol** →  
**→ NO ESPONTÁNEA**
- Para que el proceso sea espontáneo se debe cumplir que  
 **$\Delta G < 0$** .

Como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ (INECUACIÓN)}$$

$$10,5 \text{ Kcal/mol} - T \cdot 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol.K} < 0$$

$$- T \cdot 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol.K} < - 10,5 \text{ Kcal/mol}$$

Al multiplicar por (-1) una inecuación cambia el sentido de la desigualdad:

$$T \cdot 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal/mol.K} > 10,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$T > 10,5 \text{ Kcal/mol} / 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/mol.K)}$$

$$T > 1,94 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Para que la reacción sea espontánea la T debe ser mayor de que  $1,94 \cdot 10^3 \text{ K}$

## 10.- Energía Libre de Formación

Como la **Energía Libre es una Función de Estado**, lo mismo que la **Entalpía**, pueden definirse las **Energías Libres de Formación**, análogas a las **Entalpías Normales de Formación**.

La utilidad de estas **Energías Libres de Formación** es enorme y también del todo semejante a la utilidad de las **Entalpías de Formación**; incluso pueden aplicarse fórmulas análogas. Así la **Energía Libre Normal** de una reacción,  $\Delta G^\circ$ , puede aplicarse la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ productos} - \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ reactivos}$$

Tablas de Funciones de Estado. Energías Libres de Formación  
<http://www.monografias.com/trabajos-pdf4/entalpia-energia-libre-compuestos-inorganicos/entalpia-energia-libre-compuestos-inorganicos.pdf>

Los compuestos para los cuales  $\Delta G^{\circ}_f$  es negativo serán estables con respecto a la descomposición en sus elementos, tanto más estable cuanto mayor sea el valor absoluto de  $\Delta G^{\circ}_f$ . Los compuestos químicos para los cuales  $\Delta G^{\circ}_f$  es positivo, resultan inestables respecto a sus elementos y tenderán a descomponerse espontáneamente en sus elementos.

### Ejercicio resuelto

Indica si la reacción de combustión del acetileno,  $C_2H_2$ , es espontánea a 25 °C. Datos:  $\Delta G^{\circ}_f[C_2H_2(g)] = 209,9$  kJ/mol;  $\Delta G^{\circ}_f[O_2(g)] = 0$  kJ/mol;  $\Delta G^{\circ}_f[CO_2(g)] = -394,4$  kJ/mol;  $\Delta G^{\circ}_f[H_2O(l)] = -237,2$  kJ/mol.

### Resolución

Reacción de combustión:



$$\Delta G^{\circ}_R = \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ PRODUCTOS} - \sum \Delta G^{\circ}_f \text{ REACTIVOS}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_R &= [2 \text{ mol} \cdot (-394,4 \text{ KJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-237,2 \text{ KJ/mol})] - \\ &\quad - 1 \text{ mol} \cdot 209,9 \text{ KJ/mol} + 5/2 \text{ mol} \cdot 0 = \\ &= - 788,8 \text{ KJ} - 237,2 \text{ KJ} - 209,9 \text{ KJ} = - 1235,9 \text{ KJ} \end{aligned}$$

### REACCIÓN ESPONTÁNEA

----- O -----

ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. TERMODINÁMICA

AUTOR: ANTONIO ZARAGOZA LÓPEZ [www.quimiziencia.es](http://www.quimiziencia.es)