

UNIDAD 2. TERMODINÁMICA QUÍMICA.

1. CONCEPTOS PREVIOS.

La **energía** es la capacidad que tiene un cuerpo o un sistema para producir trabajo o transferir calor. Luego **calor (q)** y **trabajo (w)** son dos mecanismos de transferencia de la energía.

- **El trabajo (w)** lo definimos como el mecanismo de transferencia de energía basado en el empleo de una fuerza. Nos interesa el trabajo de expansión-compresión asociado a los cambios de volumen que experimenta un sistema.

Se obtiene mediante la expresión: $W = -p \cdot \Delta V$

- **El calor (q)** es la energía térmica que se transfiere de forma natural o espontánea entre dos cuerpos que se encuentran a diferente temperatura, del cuerpo con temperatura superior al cuerpo con la inferior hasta que se alcanza el equilibrio térmico. $q = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$ donde "C" es la capacidad calorífica del cuerpo, "m" su masa y "c" el calor específico.

En el Sistema Internacional, la unidad tanto de energía, trabajo y calor es el **Julio**. $1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$.

Aunque a veces también se trabaje en calorías. $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Hacemos una pequeña mención al **principio de conservación de la energía**: "*La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*" y a los diferentes tipos de energía (cinética, potencial...) pero la que realmente nos interesa es la **energía química**: "*Energía debida a las uniones entre los átomos, iones y moléculas que forman cada sustancia*".

La termodinámica elige una parte del universo sobre la que centra su estudio denominada **Sistema**, y al resto de universo lo denomina **Entorno**. La frontera que separa un sistema de su entorno vamos a llamarla **pared**.

Pared Adiabática: No permite el paso de calor.

Pared Conductora: Permite el paso del calor.

Pared rígida: Mantiene constante el volumen del sistema.

Sistemas abiertos: Capaces de intercambiar tanto materia como energía (trabajo o calor) con su entorno.

Sistemas cerrados: Capaces de intercambiar energía con su entorno pero no materia

Sistemas aislados: No pueden intercambiar ni materia ni energía con su entorno.

La termodinámica clásica estudia las transformaciones entre sistemas en estado de equilibrio. Estudia cuánto cambian las variables de ese sistema entre dos estados de equilibrio, uno inicial y otro final, pero no se ocupa de cómo ha sido el proceso seguido para pasar de uno a otro.

Dentro de las variables termodinámicas nos encontramos:

Variables intensivas (cuyo valor no depende del tamaño del sistema, por ejemplo: temperatura, concentración...) y *variables extensivas* (dependen del tamaño del sistema, por ejemplo: masa, energía...) pero un tipo de variables termodinámicas de interés son *las funciones de estado*: Aquellas cuyo valor depende solo de los estados iniciales y finales del sistema pero no del camino que se haya seguido entre ambos. Un ejemplo de ello es la *energía interna (U)*

¿Qué es la energía interna?

Es la suma de todas las energías (cinética, potencial) de todas las partículas que componen el sistema. Como ya hemos dicho es una función de estado: depende del estado inicial y final, con independencia del camino seguido para pasar de uno a otro. Es decir, que con lo que vamos a trabajar es con la *variación de energía interna (ΔU)*. De esta manera ya podemos enunciar el primer principio de la termodinámica, que relaciona el calor (q), el trabajo (w) y esta nueva magnitud termodinámica, la energía interna (U).

2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Todo sistema posee una propiedad termodinámica, la *energía interna (U)*, que toma un valor característico para cada estado y que aumenta cuando el sistema absorbe calor o soporta un trabajo.

$$\Delta U = q + w$$

- A **Volumen constante** ($\Delta V = 0$) teniendo en cuenta que

$$\Delta U = q + w \rightarrow \Delta U = q - p \cdot \Delta V \rightarrow \Delta U = q_v$$

Luego la energía interna es la energía absorbida o desprendida en un proceso a volumen constante.

- A **Presión constante** ($\Delta p = 0$) definimos otra magnitud termodinámica, la entalpía (H): $H = U + P \cdot V$

Como *función de estado* podemos conocer sus variaciones, así que tomando incrementos de esta ecuación:

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

$$\Delta U = q + w = q - p \cdot \Delta V$$

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

$$q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = q + V \cdot \Delta p \quad (\Delta p = 0) \rightarrow \Delta H = q_p$$

$\Delta H > 0$ Endotérmico \rightarrow absorbe energía

$\Delta H < 0$ Exotérmico \rightarrow desprende energía

Luego la Variación de entalpía es la energía absorbida o desprendida en un proceso a presión constante.

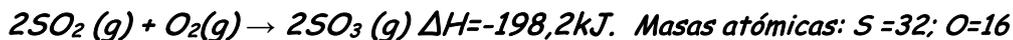
Ambas magnitudes, ΔH (q_p) y ΔU (q_v), relacionadas por la siguiente ecuación:

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

Donde Δn es la variación de moles gaseosos y $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ejemplo:

Calcula la cantidad de energía desprendida en la oxidación a 400 °C de 60,2 g de SO₂ para formar SO₃ según:



a) Cuando la reacción se realiza a presión constante.

Como nos piden la energía desprendida a presión constante nos están preguntando por el concepto de entalpía (variación de entalpía). La entalpía que aparece arriba está referida a cada uno de los coeficientes estequiométricos, de manera que se desprenden 198,2 kJ por cada 2 moles de SO₂ que se oxidan.

Ahora queremos calcularlo para 60,2 g de SO₂ :

$$60,2 \text{ g } SO_2 \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_2}{64 \text{ g } SO_2} \cdot \frac{-198,2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol } SO_2} = -93,21 \text{ kJ}$$

Energía desprendida a **presión constante**

b) Cuando la reacción se realiza a volumen constante:

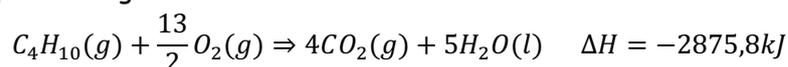
A Volumen constante nos están preguntado por el concepto de energía interna. Aplicamos la ecuación:

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

Energía desprendida a **volumen constante**

$$\Delta U = -93,21 \text{ kJ} - \left(-1 \text{ mol} \cdot 0,00831 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 673 \text{ K} \right) = -87,61 \text{ kJ}$$

Ejercicio 1: Para la siguiente reacción:



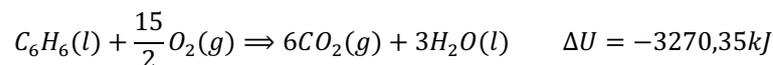
Calcula la cantidad de energía desprendida a 25°C al emplearse 50g de O₂ en esa reacción:

a) Cuando el proceso se realiza a presión constante.

b) Cuando el proceso se realiza a volumen constante.

DATOS: R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹ ; masas atómicas: O=16

Ejercicio 2: Calcula los gramos de oxígeno necesarios para desprender 1000kJ a presión constante y a 25°C, teniendo en cuenta la siguiente reacción y su energía interna (ΔU) correspondiente:



DATOS: R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹ ; masas atómicas: O=16

3. CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE UNA REACCIÓN.

- A partir de las entalpías de formación:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Donde \sum significa "la suma de" y n son los coeficientes estequiométricos.

La entalpía de formación es la energía que se absorbe o desprende en la formación de un mol de sustancia en estado estándar a partir de sus elementos componentes, igualmente en sus estados estándares (la temperatura habitual suele ser 25°C). Como está referida a un mol de una sustancia sus unidades son *kJ/mol*.

Por convenio, a los elementos químicos puros en su forma más estable en condiciones estándar, se le asigna el valor 0. C(s), O₂(g), N₂(g), H₂(g) $\Delta H_f = 0$

Ejemplo:

A partir de las entalpías de formación, calcula la entalpía de la siguiente reacción:



Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$: CH₄(g) = -74,9; CCl₄(g) = -106,6; HCl(g) = -92,3

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H = (4 \cdot \Delta H_f \text{ HCl} + 1 \cdot \Delta H_f \text{ CCl}_4) - (1 \cdot \Delta H_f \text{ CH}_4 + 4 \cdot \Delta H_f \text{ Cl}_2)$$

Cl₂ es un elemento puro, por tanto su $\Delta H_f = 0$

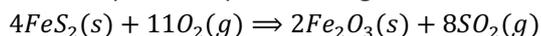
$$\begin{aligned} \Delta H &= [4 \text{ mol} \cdot (-92,3 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-106,6 \text{ kJ/mol})] - 1 \text{ mol} \cdot (-74,9 \text{ kJ/mol}) \\ &= -400,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ejercicio 3: Dada la reacción: $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

- Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción.
- Calcula los gramos de Fe necesarios para desprender 4,508 kJ en la reacción anterior.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$: H₂O(g)=-241,8; FeO(s)=-267. Masa atómica: Fe=55,9

Ejercicio 4. La tostación de la pirita se produce según:



- Calcula la entalpía de reacción estándar.
- Calcula la cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 25g de pirita del 90% de riqueza en peso.

DATOS: $\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$: FeS₂(s)=-177,5; Fe₂O₃(s)=-822,2; SO₂(g)=-296,8.

Masas atómicas: Fe=55,9; S=32

- A partir de las entalpías de enlace:

$$\Delta H = \sum (\text{Energía de los enlaces rotos}) - \sum (\text{Energía de los enlaces formados})$$

La energía de enlace es la energía que se *necesita* para romper un mol de enlace. Por lo tanto las unidades de las *entalpías de enlace* son kJ/mol y su signo es positivo. Vamos a ver el mismo ejemplo anterior pero aplicando esto último:

Ejemplo:

Calcula la entalpía de la reacción mediante las siguientes entalpías de enlace:



Datos:

Entalpías de enlace en kJ/mol: (C-H) = 415; (Cl-Cl)=244; (C-Cl) =330; (H-Cl)=430

$$\Delta H = \sum (\text{Energía de los enlaces rotos}) - \sum (\text{Energía de los enlaces formados})$$

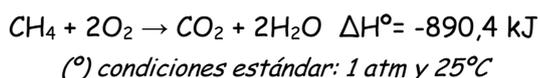
$$\Delta H = (1\text{mol} \cdot 4 \cdot 415\text{kJ/mol} + 4\text{mol} \cdot 1 \cdot 244\text{kJ/mol}) - (1\text{mol} \cdot 4 \cdot 330\text{kJ/mol} + 4\text{mol} \cdot 1 \cdot 430\text{kJ/mol}) = -404\text{kJ}$$

Ejercicio 5. A partir de las entalpías de enlace, calcula la variación de entalpía para la reacción: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
DATOS: Entalpías de enlace (kJ/mol): C=O (707); O=O (498); H-O(464); C-H(414)

Ejercicio 6. A partir de las entalpías de enlace, calcula la variación de entalpía para la reacción: $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH} + 2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
DATOS: Entalpías de enlace (kJ/mol): (C-C)=347; (C≡C)=830; (C-H)=415; (H-H)=436

4. ECUACIONES TERMOQUÍMICAS.

Una ecuación termoquímica es una ecuación química ajustada en la que se refleja a la derecha los parámetros termodinámicos, generalmente la entalpía de la reacción.



En esta ecuación, esa **energía desprendida (890,4 kJ)** está referido a cada uno de los **coeficientes estequiométricos** de tal forma que por cada mol de metano, se depende esa cantidad de energía. Ese dato nos permitiría poder resolver muchos ejercicios del tipo:

- Calcula la cantidad de energía liberada por 64g de metano:

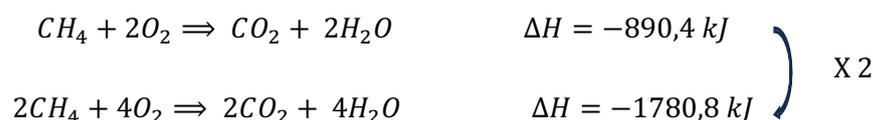
$$64 \text{ g } CH_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16 \text{ g } CH_4} \cdot \frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4} = -3561,6 \text{ kJ}$$

Por convenio: *energía liberada:* - *energía absorbida:* +

- ¿Qué cantidad de metano sería necesario para desprender 2000kJ?

$$-2000 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{-890,4 \text{ kJ}} \cdot \frac{16 \text{ g } CH_4}{1 \text{ mol } CH_4} = 35,94 \text{ g}$$

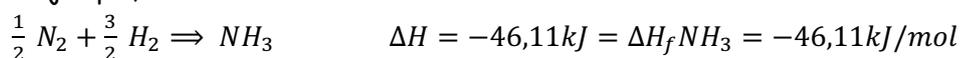
Es posible "jugar" con las ecuaciones termoquímicas para resolver multitud de problemas. Para ello debes saber manejarlas sabiendo que los cambios que hagas en la reacción afectan también a su entalpía. Al invertir la reacción (poner productos donde reactivos y viceversa) el valor de la entalpía cambia de signo (pero conserva su valor numérico) y al multiplicar toda la reacción por un mismo número, el valor de la entalpía varía en el mismo sentido.



5. DESARROLLO DE REACCIONES DE FORMACIÓN.

Ya hemos definido la entalpía de formación como la energía que se absorbe o desprende en la formación de un mol de sustancia en estado estándar a partir de sus elementos componentes, igualmente en sus estados estándares. Ahora hay que saber desarrollar una ecuación termoquímica que se ajuste a esa definición.

Por ejemplo, desarrolla la reacción de formación del amoníaco:



Vamos a analizarla detenidamente. ¿Por qué la llamamos reacción de formación del NH₃?

Primero decir que la entalpía (la energía desprendida) está referida a cada uno de los coeficientes estequiométricos de la reacción como en cualquier ecuación termoquímica PERO ADEMÁS podemos afirmar que la **entalpía de esa reacción es equivalente a la entalpía de formación del NH₃**... ¿Por qué? Porque la hemos desarrollado atendiendo a la definición exacta de entalpía de formación, es decir, **la formación de 1 mol de sustancia** (en este caso NH₃, por eso la hemos ajustado dejándole el coeficiente 1) **a partir de sus elementos componentes** (en este caso H₂ y N₂). Por lo tanto llegamos a la conclusión que la entalpía general de esa reacción es -46,11 kJ pero ADEMÁS es la entalpía de formación del NH₃ PERO en kJ/*mol* porque está referida a un mol de NH₃.

6. DESARROLLO DE REACCIONES DE COMBUSTIÓN.

La entalpía de combustión es la energía intercambiada en la combustión (reacción con oxígeno) de un mol de compuesto. En el caso de los Hidrocarburos (compuestos con carbono e hidrogeno) los productos son CO_2 y H_2O . Teniendo esto en cuenta esto y todo lo anterior...

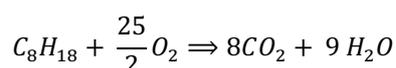
Ejemplo: Desarrolla la reacción de combustión del octano y calcula su entalpía de combustión a partir:

$$\Delta H_{\text{formación } C_8H_{18}} = -264 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación } CO_2} = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación } H_2O} = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

Sabemos que el octano reaccionará con O_2 para formar H_2O y CO_2 pero la vamos a desarrollar para 1 mol de octano y de esa manera se ajusta perfectamente a la definición de combustión. Así podemos llamarla **reacción de combustión del C_8H_{18}** .



Truco para ajustar reacciones de combustión: Ajusta primero el C del CO_2 (le damos un 8), luego el H del H_2O (le damos un 9) y luego vemos cuantos O nos ha quedado a la derecha (25) y compensamos a la izquierda (25/2).

Luego podemos aplicar la ya estudiada fórmula:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H = (8 \cdot \Delta H_f CO_2 + 9 \cdot \Delta H_f H_2O) - (1 \cdot \Delta H_f C_8H_{18})$$

$$\Delta H = [8 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 9 \text{ mol} \cdot (-285,8 \text{ kJ/mol})] - 1 \text{ mol} \cdot (-264 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H = -5456,2 \text{ kJ}$$

Esa es la entalpía general para esa reacción en concreto (por eso está expresada en kJ) y también es la entalpía de combustión del C_8H_{18}

$$\Delta H = -5456,2 \text{ kJ} = \Delta H_c C_8H_{18} = -5456,2 \text{ kJ/mol}$$

No olvides expresarla en kJ/ mol puesto que las entalpías de formación, combustión..,están referidas para 1 mol de ese compuesto en concreto. Y por último respondemos a la cuestión:

Determina la energía liberada en la combustión de 1 gramo de octano:

$$1\text{g } C_8H_{18} \cdot \frac{1\text{ mol } C_8H_{18}}{114\text{ g } C_8H_{18}} \cdot \frac{-5456,2\text{ kJ}}{1\text{ mol } C_8H_{18}} = -47,86\text{ kJ}$$

Esa es la energía que liberaría la combustión de 1 gramo de C_8H_{18} , evidentemente mucho menor que la liberada por 1 mol (- 5456,2 kJ) ya que 1 mol C_8H_{18} equivale a 114g C_8H_{18} .

Ejercicio 7: Sabiendo que la entalpía de formación del $CCl_4(l)$ es -135,4 kJ/mol, calcula la energía liberada cuando se emplean 50 gramos de Cl_2 en la formación de CCl_4
DATOS: Masa atómica Cl=35,5.

Ejercicio 8: En la reacción del oxígeno molecular gaseoso con el cobre para formar óxido de cobre(II) se desprenden 2,30kJ por cada gramo de cobre que reacciona. Desarrolla y calcula la entalpía de formación del óxido de cobre(II).
DATOS: Masa atómica Cu=63,5

Ejercicio 9: Sabiendo que la entalpía de combustión del $C_6H_{14}(l)$ es -4192 kJ/mol, calcula los gramos de oxígeno consumidos en la combustión de C_6H_{14} cuando se han liberado 30kJ.
DATOS: Masa atómica O=16

Ejercicio 10: En la combustión de 1g de ácido acético (o etanoico), CH_3COOH se desprenden 14,5kJ. Desarrolla y calcula la entalpía de combustión del ácido acético.
DATOS: Masas atómicas: O=16; C=12; H=1

7. LEY DE HESS Y SU APLICACIÓN.

"La entalpía de una reacción química depende solo de los estados iniciales y finales, y su valor es el mismo independiente de que la reacción transcurra en una o varias etapas".

A partir de esta ley podemos afirmar que cuando una reacción química puede expresarse como suma algebraica de otras, su entalpía de reacción es igual a la suma algebraica de las entalpías de las reacciones parciales.

Ejemplo:

Calcula la variación de entalpía de la siguiente reacción a partir de los siguientes datos: $3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8$ $\Delta H=?$

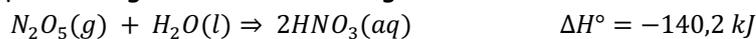
$$\Delta H_{\text{combustión}} C_3H_8 = -2219,9\text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación}} CO_2 = -393,5\text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación}} H_2O = -285,8\text{ kJ/mol}$$

Ejercicio 11.

- a) Determina la entalpía de la reacción en la que se forma 1 mol $N_2O_5(g)$ a partir de los elementos que lo integran utilizando los siguientes datos:



- b) ¿Qué energía se desprende cuando se forman 10g de HNO_3 a partir de sus elementos?

DATOS: Masas atómicas: H=1; N=14; O=16

Ejercicio 12. Las entalpías estándar de combustión a $25^\circ C$ del C (grafito), y del CO gaseoso son respectivamente -393 kJ/mol y -283 kJ/mol .

- a) Calcula la entalpía estándar, a $25^\circ C$, de formación del CO gaseoso.
b) Si se hace reaccionar a presión constante 140 g de CO con exceso de O_2 para formar CO_2 gaseoso, ¿qué cantidad de calor se desprenderá en esa reacción?

DATOS: Masas atómicas: C=12; O=16

8. ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS QUÍMICOS. ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G).

¿Qué es un proceso espontáneo?

Es aquel que transcurre de forma natural, es decir por sí mismo, sin intervención externa. Sin embargo que un proceso sea no espontáneo no significa que sea imposible, ya que puede producirse con la ayuda de agentes externos, como la descomposición de NaCl por electrólisis.

Es un hecho contrastado que numerosos procesos exotérmicos son espontáneos, sin embargo algunos endotérmicos como la fusión de hielo a temperatura ambiente son espontáneos también, luego debe haber algún otro aspecto a considerar. Para justificarlo, introducimos una nueva función de estado llamada **entropía (S)** que se interpreta como una medida del grado de desorden molecular del sistema. Cuanto mayor sea el orden interno de un sistema, más baja será su entropía (sus unidades son J/k). Podemos predecir el signo que tendrá la variación de entropía ΔS : **Si aumenta la entropía (desorden a lo largo del proceso) ΔS será + y si disminuye, ΔS será -.**

Ejemplo:

Determina el signo de ΔS a lo largo de los siguientes procesos químicos:



La fusión del agua es un proceso en el que mediante un aumento de la temperatura se rompe la ordenación de las moléculas permitiendo mayor grado de libertad. En consecuencia la entropía del sistema aumenta, pues pasa a un estado más desordenado. $\Delta S = +$



La disolución de una sal en agua es un proceso en el que se rompe, por acción del agua, la estructura de la red iónica ordenada. Los iones hidratados quedan libres en disolución y aumenta la entropía del sistema, pues pasa a un estado más desordenado. $\Delta S = +$



Reacciones en fase gaseosa son muy preguntadas. Intuitivamente imaginamos que al combinarse los gases el sistema pasa a un estado más ordenado y si nos fijamos en los coeficientes, disminuye el número de moles ($4 \rightarrow 2$), menos desorden. $\Delta S = -$

Si invertimos las reacciones anteriores, cambia el signo de ΔS (por la justificación contraria)

El segundo principio de la termodinámica establece que **en todo proceso espontáneo se produce un aumento de la entropía total del universo**. Matemáticamente expresado como: $\Delta S_{total} = \Delta S_{universo} = (S_{sistema} + S_{entorno}) > 0$

Conviene destacar que este principio no se opone a que la entropía de un sistema disminuya (basta con que "salga calor" de él) pero exige que la variación global de entropía sea positiva.

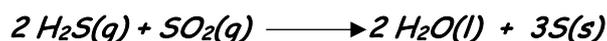
La entropía difiere de la energía interna o de la entalpía en que sí pueden obtenerse valores absolutos de entropía. Afirmación sustentada en el **tercer principio de la termodinámica**: "La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero"

¿Cómo calculamos la variación de entropía en una reacción?

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{reactivos})$$

Ejemplo:

A partir de las entropías calcula la variación de entropía (ΔS) de la siguiente reacción:



Entropías (S°) ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$): $H_2S(g) = 205,8$; $SO_2(g) = 248,2$; $H_2O(l) = 69,9$; $S(s) = 31,8$

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S = (2 \text{ mol} \cdot S^\circ H_2O + 3 \text{ mol} \cdot S^\circ S) - (2 \text{ mol} \cdot S^\circ H_2S + 1 \text{ mol} \cdot S^\circ SO_2)$$

$$\Delta S = (2 \cdot 69,9 + 3 \cdot 31,8) - (2 \cdot 205,8 + 1 \cdot 248,2) \rightarrow \Delta S = -424,6 \text{ J/K} = -0,4246 \text{ kJ/K}$$

Nota: Todos los componentes de la reacción tiene su propia entropía, hasta el azufre que es un elemento puro (y le corresponde una entalpia de formación igual a 0 sin embargo como puedes ver, su entropía sí que se considera), además fíjate que las entropías aparecen con signo positivo, ya que reflejan ese grado de desorden molecular de cada uno de los compuestos.

Energía libre de Gibbs (G)

Es la **función de estado** que simplifica el estudio de la espontaneidad de las reacciones y que nos va a permitir resolver los problemas y cuestiones mediante la siguiente expresión en la que se relacionan tras magnitudes termodinámicas ya estudiadas:

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

A presión y temperatura constante, cuando:

ΔG es negativo (-) el proceso es espontáneo.

ΔG es positivo (+) el proceso no es espontáneo.

$\Delta G = 0$ el proceso está en equilibrio.

Y recordando los conceptos ya estudiados, decíamos que cuando:

ΔH es negativo (-) el proceso es exotérmico (desprende energía).

ΔH es positivo (+) el proceso es endotérmico (absorbe energía).

ΔS es negativo (-) el proceso transcurre con disminución del desorden.

ΔS es positivo (+) el proceso transcurre con aumento de desorden.

Existen **4 casos teóricos sobre espontaneidad:**

1) **Exotérmico con aumento del desorden:** $\Delta H = - / \Delta S = +$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Proceso espontáneo independientemente de la temperatura.

2) **Endotérmico con disminución del desorden:** $\Delta H = + / \Delta S = -$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

Proceso no espontáneo independientemente de la temperatura.

3) **Endotérmico con aumento del desorden:** $\Delta H = + / \Delta S = +$

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

Será **espontáneo** siempre y cuando $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$ ya que de esta manera ΔG será negativo. Esto ocurrirá **por encima de la temperatura de equilibrio.**

4) *Exotérmico con disminución del desorden: $\Delta H = - / \Delta S = -$*

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

Será **espontáneo** siempre y cuando $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ ya que de esta manera ΔG será negativo. Esto ocurrirá por debajo de la temperatura de equilibrio.

Temperatura de equilibrio (inversión): Es la temperatura en la que el proceso está en equilibrio ($\Delta G=0$) y a partir de ella, se determina el cambio de tenencia de la espontaneidad (pasa de espontánea a no espontánea y viceversa). Ocurre cuando ΔH y ΔS compiten entre sí por tener efectos opuestos sobre la espontaneidad (mismo signo). Se calcula:

$$T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

Ejercicio:

Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) *Una reacción exotérmica es siempre espontánea.*

Falso. Una reacción exotérmica ($\Delta H = -$) podría ser no espontánea ($\Delta G = +$) siempre y cuando ΔS sea negativo y la temperatura fuera elevada (por encima de la de equilibrio). Caso 4

b) *En cualquier reacción espontánea ΔS tiene que ser siempre positivo.*

Falso. En una reacción espontánea ($\Delta G = -$), ΔS podría ser negativo siempre y cuando ΔH sea negativo y la temperatura sea baja (por debajo de la del equilibrio). Caso 4.

Ejercicio:

Teniendo en cuenta los valores de entalpía de formación y entropías molares, calcula para la siguiente reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

a) *El valor de ΔH en la reacción.*

b) *El valor de ΔS en la reacción.*

c) *El valor de ΔG y la espontaneidad de la reacción a 100°C .*

d) *La temperatura de equilibrio del proceso (si es que la tiene).*

$\Delta H^\circ_{\text{formación}} (\text{kJ/mol})$: $\text{CH}_4(\text{g})=-74,8$; $\text{CO}_2(\text{g})=-393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})=-285,5$

$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $\text{CH}_4(\text{g})=186,3$; $\text{CO}_2(\text{g})=213,7$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})=69,9$; $\text{O}_2(\text{g})=205,1$

a) Calculamos ΔH a partir de las entalpías de formación de cada compuesto:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta H = (1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}) - (1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^\circ \text{CH}_4)$$

$$\Delta H = [1 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,5)] - 1 \cdot (-74,8) = -889,7 \text{ kJ}$$

b) Calculamos ΔS a partir de las entropías molares de cada compuesto:

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ(\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta S = (1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{CO}_2 + 2 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O}) - (1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{CH}_4 + 2 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{O}_2)$$

$$\Delta S = (1 \cdot 213,7 + 2 \cdot 236,9) - (1 \cdot 186,3 + 2 \cdot 205,1) = -243 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -0,243 \text{ kJ/K}$$

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

$$\Delta G = -889,7 \text{ kJ} - [373 \text{ K} \cdot (-0,243 \text{ kJ/K})]$$

$$\Delta G = -799,06 \text{ kJ}$$

Como ΔG es **negativo**, el **proceso es espontáneo** a **100°C**

d) Estamos en el caso 4 de la página anterior: ($\Delta H = -/\Delta S = -$) en el que la espontaneidad de la reacción depende de la temperatura del proceso. Recordamos entonces, que **sí hay una temperatura de equilibrio (o inversión)** que marca el cambio de espontaneidad. Se calcula:

$$T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|} = \frac{|889,7 \text{ kJ}|}{\left| \frac{0,243 \text{ kJ}}{\text{K}} \right|} = 3661,3 \text{ K}$$

Es decir, **3661,3K es la temperatura que marca el cambio de espontaneidad. A esta temperatura el proceso se encuentra en equilibrio. Por debajo de esta temperatura (como el ejemplo de los 100°C) es espontánea mientras que por encima pasa a ser no espontánea.**

Ejercicio 13 Sin efectuar cálculo alguno justifique, para cada uno de los siguientes procesos, si será siempre espontáneo, si no lo será nunca o si lo será dependiendo de la temperatura:

- a) $H_2(g) + CO(g) \Rightarrow HCHO(g)$ $\Delta H > 0$
- b) $2Fe_2O_3(s) + 3C(s) \Rightarrow 4Fe(s) + 3CO_2(g)$ $\Delta H > 0$
- c) $4NH_3(g) + 3H_2(g) \Rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ $\Delta H < 0$
- d) $N_2(g) + 3H_2(g) \Rightarrow 2NH_3(g)$ $\Delta H < 0$

Ejercicio 14 Dada la reacción: $2H_2S(g) + SO_2(g) \Rightarrow 2H_2O(l) + 3S(s)$ $\Delta H = -233,54kJ$

- a) Calcule la entropía de esta reacción a $25^\circ C$, en condiciones estándar.
- b) A esta temperatura, calcula el valor de la energía libre de Gibbs y si es espontánea.
- c) Determina la temperatura a la cual el proceso estará en equilibrio.

DATOS: $S^\circ(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$: $H_2S(g) = 205,8$; $SO_2(g) = 248,2$; $H_2O(l) = 69,9$; $S(s) = 31,8$