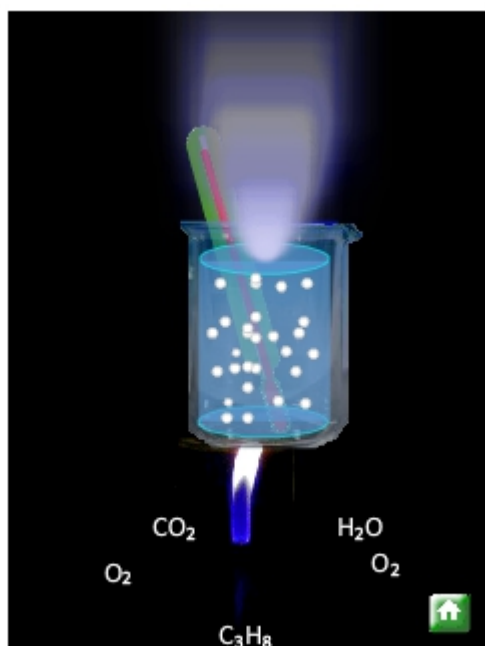


## 2º de Bachillerato. Termoquímica.



### Preámbulo



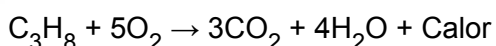
El propano está formado por moléculas constituidas por átomos de carbono y de hidrógeno.

Como sabemos, la combustión completa de un hidrocarburo produce dióxido de carbono y agua. Pero se produce algo más: calor.

Llamamos calor a la transferencia de energía entre los sistemas que se encuentran a diferentes temperaturas. Los sistemas pueden intercambiar energía realizando trabajo (W) o mediante la transferencia de energía térmica (calor, Q).

Es del todo necesario insistir en este punto que los sistemas no tienen calor (del mismo modo que no tienen trabajo), los sistemas poseen energía que puede ser transferida en forma de calor o de trabajo.

Podemos utilizar este calor para obtener agua caliente en un calentador para la ducha, para la calefacción o para cocinar.






La termoquímica es la parte de la química que estudia y cuantifica el calor desprendido o absorbido en las reacciones químicas, así como el trabajo que éstas pueden llegar a realizar.

## Preámbulo

Otro aspecto importante que estudia la termoquímica es la predicción de la evolución que un sistema químico seguirá a partir de sus condiciones iniciales .

**NOTA:** A lo largo del tema se representará con esferas de colores los diferentes átomos e iones.

Representación	Nombre	Fórmula	Representación	Nombre	Fórmula
	Hidrógeno	H		Pentacloruro de fósforo	PCl <sub>5</sub>
	Molécula de hidrógeno	H <sub>2</sub>		Metano	CH <sub>4</sub>
	Molécula de oxígeno	O <sub>2</sub>		Monóxido de carbono	CO
	Oxígeno	O		Agua	H <sub>2</sub> O
	Nitrógeno	N		Hidronio	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
	Azufre	S		Hidroxilo	OH <sup>-</sup>
	Cloro, flúor, yodo	Cl, F, I		Trióxido de azufre	SO <sub>3</sub>
	Sodio	Na		Agua 3D	H <sub>2</sub> O
	Carbono	C		Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>

## Objetivos

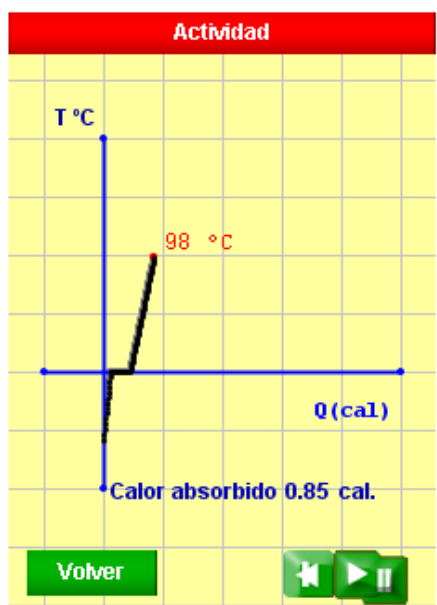
- x Identificar en un conjunto de variables las que son funciones de estado.
- x Fijar el criterio de signos de los diferentes parámetros termodinámicos y saber aplicarlo a los procesos físicos y químicos.
- x Entender que en toda reacción química hay asociado un cambio energético: absorción o desprendimiento de energía.
- x Saber utilizar las diferentes magnitudes termodinámicas, así como su relación mediante el primer principio de la termodinámica.
- x Determinar la entalpía de reacción a partir de la combinación de las entalpías de formación estándar.
- x Calcular calores de reacción aplicando la ley de Hess.
- x Comprender los aspectos fundamentales del segundo principio de la termodinámica y asociarlos al concepto de entropía o grado de desorden de un sistema
- x Conocer y saber utilizar los factores de los que depende la espontaneidad de una reacción química.



## Introducción

La termodinámica es la parte de la ciencia que estudia los intercambios de energía asociados a los procesos físicos y a los químicos (reacciones). Una reacción puede liberar o absorber energía, y un cambio físico puede hacer lo mismo (por ejemplo, la fusión del hielo o la ebullición del agua). La termoquímica se centra en los intercambios de energía entre el sistema en estudio y su entorno. La termoquímica es útil para predecir la evolución de un sistema según la energía intercambiada en combinación con las determinaciones de la entropía, que también se utiliza para predecir si una reacción es espontánea o no espontánea.

Las reacciones endotérmicas absorben calor. Las reacciones exotérmicas liberan calor. La termoquímica funde los conceptos de la termodinámica con el concepto de energía en forma de enlaces químicos. Esto incluye el cálculo de magnitudes tales como la capacidad calorífica, el calor de la combustión, la entalpía, la entropía, la energía libre...



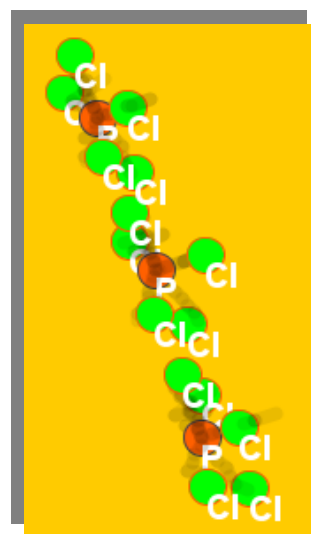
**Actividad.** Pon en marcha la simulación y observa la gráfica del cambio de estado. ¿A qué conclusión llegas?

## Tipos de energía

Habitualmente hablamos de los tipos de energía dependiendo de su origen. Así, por ejemplo, hablamos de energía eólica, solar, nuclear... Pero un análisis pormenorizado de los sistemas en estudio nos obliga a admitir que, en el fondo, los diferentes tipos de energía se deben o bien al movimiento de las partículas de éstos (energía cinética), o bien a las diferentes posiciones que ocupan las partículas del sistema que interaccionan entre sí y (tal vez) con el exterior del mismo (energía potencial).

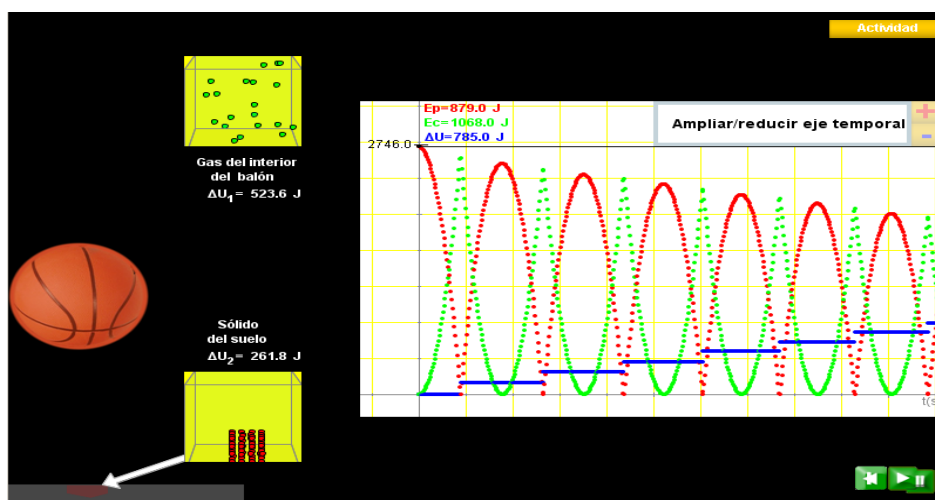
Nosotros, cuando estudiemos un sistema termodinámico usaremos el concepto de energía interna del sistema como la suma de las energías que tienen las partículas de este sistema y distinguiremos esta energía de la que pueda poseer el sistema debido a su movimiento o posición considerado como un todo. Por ejemplo, a una pelota situada a cierta altura sobre la superficie terrestre que está cayendo le asignaremos una energía potencial gravitatoria (debido a la posición y a la interacción con la Tierra), una energía cinética (debido al movimiento de caída de la pelota) y una energía interna (debida al movimiento y posición relativa de las partículas de gas del interior de la pelota).

**Actividad.** La energía interna,  $U$  es la energía total del sistema (cinética y potencial), esto incluye la energía cinética (de traslación de las moléculas, de rotación y de vibración), la energía almacenada en los enlaces químicos, las atracciones intermoleculares y la energía asociada a los electrones de los átomos. La energía interna también incluye la energía asociada a las interacciones de protones y neutrones en los núcleos atómicos, pero esta parte de la energía no varía en las reacciones químicas y, por tanto, la vamos a considerar invariable (en el siguiente applet tenéis tres moléculas de pentacloruro de fósforo). Pon en marcha la simulación e indica qué tipos de energía cinética que contribuyen al cómputo de la energía interna del sistema observas.



**Actividad.** En la simulación puedes ver la interconversión de la energía potencial gravitatoria de la pelota de basket en energía cinética y en energía interna del suelo y del balón (exceptuamos el rozamiento con el aire). ¿Qué ocurre con la velocidad de las partículas del gas a medida que el balón va chocando contra el suelo? ¿Qué ocurre con la amplitud de vibración de las partículas del suelo que reciben el impacto?

**NOTA:** Puedes ampliar el eje temporal para ver mejor la forma de las curvas de las energías.



## Definiciones. Sistemas

Llamamos sistema físico al conjunto de partículas en estudio; es decir, a una porción del universo sobre la que centramos nuestra observación. Al resto del universo lo denominamos ambiente (o exterior, entorno, alrededores...)

En termodinámica clasificamos los sistemas como:

- Sistemas aislados. Son los que no intercambian ni materia ni energía con el entorno. Por tanto, la cantidad total de masa y de energía permanece constante.
- Sistemas cerrados. Son aquellos que no pueden intercambiar masa pero sí energía. La cantidad total de energía del sistema variará.
- Sistemas abiertos. En éstos se intercambia materia y energía con el exterior.

Por otra parte, diferenciaremos los distintos estados en que se puede encontrar un sistema en virtud de los valores que adquieren las diversas magnitudes del mismo. El estado de un sistema termodinámico viene determinado por los valores que las magnitudes macroscópicas adquieren, estas magnitudes reciben el nombre de variables termodinámicas.



**Actividad.** Pon en marcha la simulación y responde. ¿La energía interna de un sistema cerrado varía? ¿Varía la velocidad media de las partículas del sistema? ¿Cambiará la temperatura del sistema? ¿Por qué?

**Actividad.** Pon en marcha la simulación y responde. ¿Cambia la temperatura del sistema abierto cuando no se realiza trabajo? ¿Por qué? ¿Varía la velocidad media de las partículas del sistema? ¿Cambiará la energía interna del sistema?

**Actividad.** Considera un sistema al aire libre constituido por un gas comprimido a mayor presión que la atmosférica dentro de un recipiente que tiene un émbolo móvil. Pon en marcha la simulación y responde. ¿Se realiza trabajo sobre el entorno o sobre el sistema? La energía interna del sistema, ¿aumenta o disminuye?

Universo = Entorno + Sistema

Actividad

Entorno

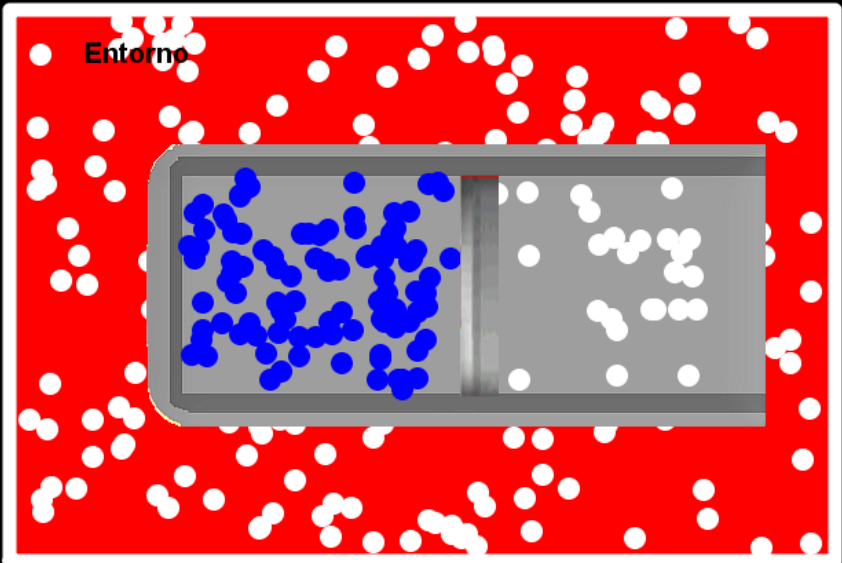


Diagram illustrating a thermodynamic system. The system is represented by a gray rectangular box containing blue particles (left) and white particles (right). The system is surrounded by a red rectangular area labeled 'Entorno' (surroundings), which contains many white particles. The entire scene is set against a black background labeled 'Universo' (universe). The equation 'Universo = Entorno + Sistema' is displayed at the top left. A yellow button labeled 'Actividad' is in the top right corner. Green navigation icons (square, play, pause) are in the bottom right corner.

**Actividad.** Pon en marcha la simulación y responde. ¿Cambia la temperatura del sistema abierto? ¿Por qué? ¿Varía la velocidad media de las partículas del sistema? ¿Cambiará la energía interna del sistema?

## Definiciones. Variables termodinámicas

El estado interno de un sistema queda definido a partir de las magnitudes macroscópicas llamadas variables termodinámicas. Éstas pueden ser la presión, la temperatura, la concentración, el volumen, la masa, la densidad...

Las variables se dividen en:

- Intensivas. Si su valor no depende de la extensión de sistema observado. Ejemplos de tales variables son la densidad, la concentración, la presión, la temperatura...
- Extensivas. Son las que sí dependen de la extensión de sistema considerado. Ejemplos de estas variables son la masa, el volumen, la cantidad de sustancia...

Por otra parte, la termodinámica se encarga únicamente de los sistemas que se encuentran en equilibrio; es decir, sistemas cuyas variables termodinámicas no varían con el tiempo y estudia el cambio sufrido por las variables del sistema entre dos estados diferentes (inicial y final).

Ecuación de estado

Hay variables de estado interdependientes. Ello permite escribir una ecuación que las relaciona y que llamamos ecuación de estado. Por ejemplo, si estudiamos un gas ideal, podemos vincular las diferentes variables de estado del siguiente modo:

$$PV = nRT$$

## Definiciones. Funciones de estado

Las funciones de estado son magnitudes cuya variación no depende del camino seguido entre los estados inicial y final del sistema.

Por ejemplo, imagina una piedra que se encuentra a determinada altura sobre la superficie terrestre y que la elevamos 3 m; independientemente de cual sea el origen de energía potencial gravitatoria considerado, su variación es la misma sea cual sea la forma en que hayamos realizado esta elevación (plano inclinado, polea...)

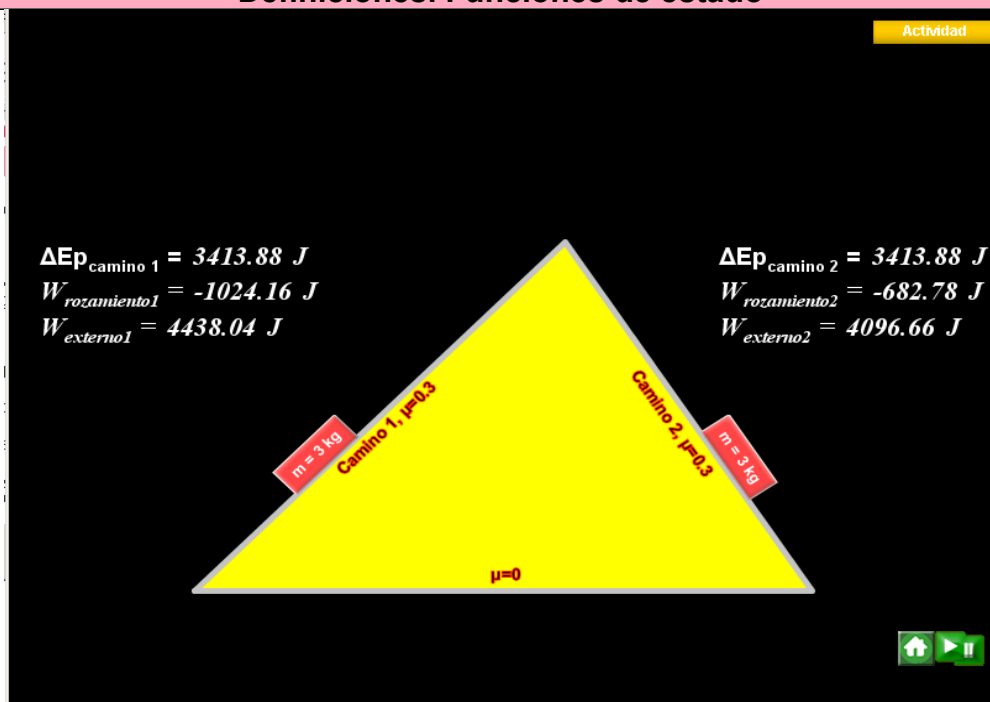
Las funciones de estado termodinámicas son magnitudes termodinámicas cuya variación no depende de la forma o camino seguidos en la transformación del sistema.

Son funciones de estado termodinámicas la energía interna, la entalpía, la entropía, la energía libre de Gibbs... Las variaciones de estas magnitudes son independientes del camino o del proceso seguido para producirlas. Estas magnitudes se estudiarán a continuación. El trabajo y el calor no son magnitudes de estado ya que, en general, su valor sí que depende del camino o conjunto de procesos realizados en el sistema.

**Actividad.** Imaginemos un sistema en el que la energía no se conserva. Por ejemplo, la Tierra, dos planos inclinados y una masa de 3 kg en presencia de rozamiento. En el applet se muestra esta situación. Pon en marcha el applet y observa las variaciones de las diferentes magnitudes por los dos caminos distintos (el 1 y el 2) ¿Cómo son las variaciones de energía potencial desde la posición inicial a la final por los dos caminos? ¿Cómo son los trabajos de rozamiento realizados por los dos caminos? ¿Cómo son los trabajos de las fuerzas externas que necesariamente han actuado para llevar la masa a la situación final por los dos caminos?

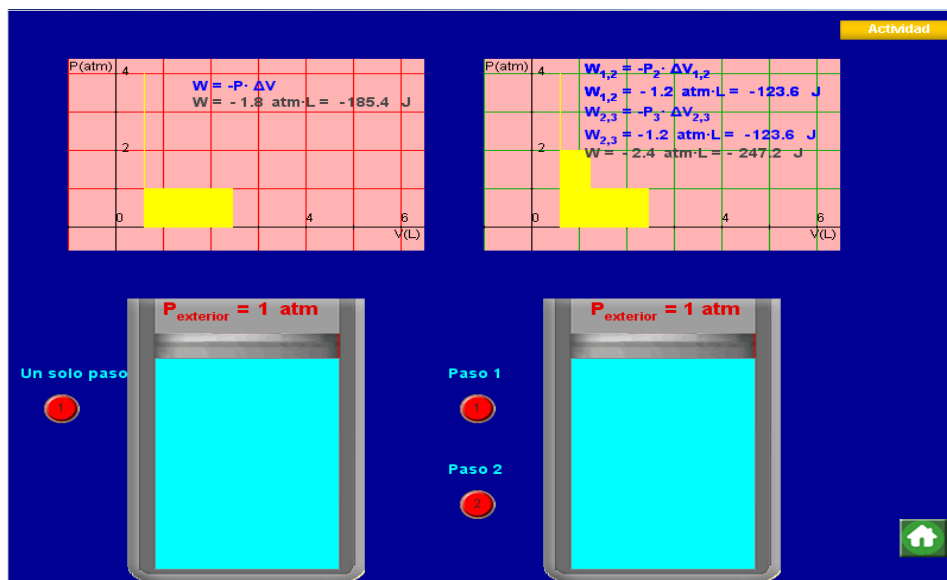


## Definiciones. Funciones de estado



**Actividad.** 0.1 moles de un gas ideal se encuentran dentro de un émbolo a 298 K y 4 atm de presión. Para llegar a una situación en la cual el gas se encuentre a 1 atm, en primer lugar se descomprime el gas abruptamente (proceso irreversible) disminuyendo la presión externa desde las 4 atm a 1 atm en un solo paso y en una segunda experiencia se descomprime en dos pasos abruptamente variando la presión externa desde las 4 atm a 2 atm y desde 2 atm a 1 atm.

Observa que el trabajo realizado en la expansión del gas es diferente en ambos procesos, ¿lo será también la variación de energía interna?



## Primer principio de la termodinámica

Ya hemos visto que un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno en forma de trabajo, de calor o de ambos aumentando o disminuyendo su energía interna. El primer principio de la termodinámica establece la relación entre estas tres magnitudes y no es más que la aplicación del principio de conservación de la energía a los sistemas termodinámicos.

Escribamos el principio de conservación de la energía en el caso de que exista trabajo externo:

$$\Delta E_T = W_{\text{ext}}$$

Como hemos visto, si un sistema absorbe calor también aumenta la energía total de éste:

$$\Delta E_T = Q$$

Si hay realización de trabajo y absorción de calor:

$$\Delta E_T = Q + W_{\text{ext}}$$

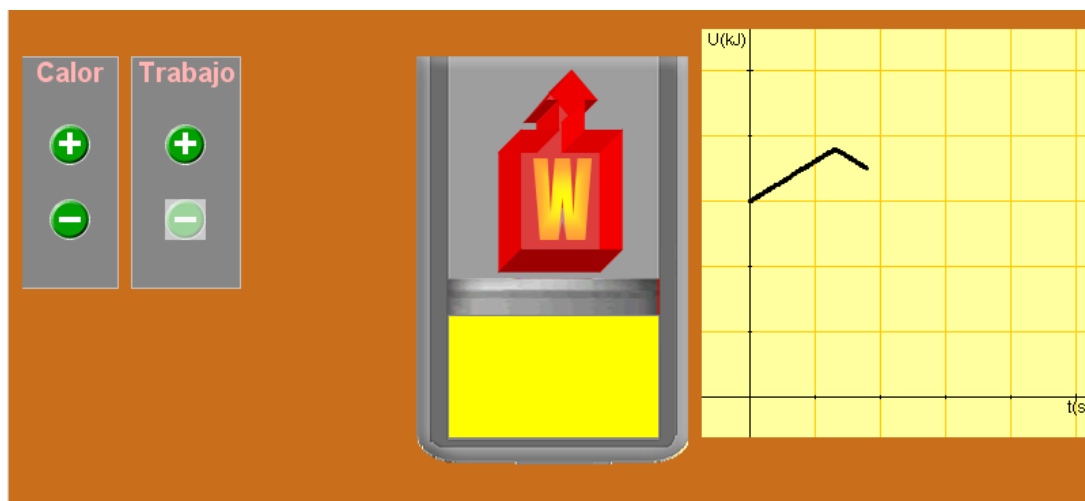
Ahora, si tenemos en cuenta que la energía interna es la suma de todas las energías de las partículas que tiene el sistema (recuerda que se excluyen las energías cinética y potencial del sistema tomado como un todo), la ecuación anterior quedará:

$$\Delta U = Q + W$$

### Criterio de signos

Si trabajamos con un gas, el trabajo de las fuerzas externas es el mismo que el realizado por el gas pero cambiado de signo: si el gas se expande, como el sistema pierde energía interna, lo consideraremos negativo en la ecuación anterior y positivo si el trabajo se realiza sobre el sistema. Del mismo modo, si el calor es absorbido por el sistema lo consideraremos positivo y si es cedido al entorno negativo.

**Actividad.** Con los botones simbolizados con los signos aritméticos de la suma y de la resta, observa el efecto que tiene sobre la energía interna la absorción o emisión de calor, así como la realización de trabajo por parte del sistema.



### Procesos termodinámicos

Se denomina proceso termodinámico a la evolución de un determinado sistema, para su estudio se observa la variación de determinadas magnitudes termodinámicas. Estas transformaciones deben transcurrir desde un estado inicial a otro final; es decir, las magnitudes que sufren una variación al pasar de un estado a otro deben estar perfectamente definidas en dichos estados inicial y final. Un proceso termodinámico puede ser visto como los cambios de un sistema, desde unas condiciones iniciales hasta otras condiciones finales, debidos a la desestabilización

## Primer principio de la termodinámica

del sistema.

**Proceso isócoro.** Un proceso isócoro es un proceso termodinámico en el cual el volumen permanece constante;  $\Delta V = 0$ . Esto implica que en el proceso no se realiza trabajo presión-volumen, ya que éste se define como  $W = P\Delta V$ , donde  $P$  es la presión. El primer principio de la termodinámica lo escribiremos así:  $\Delta U = Q$

En un proceso isócoro todo el calor que transfiramos al sistema se sumará a su energía interna,  $U$ .

**Proceso adiabático.** En él no hay intercambio de calor con el entorno. En estos procesos la variación de energía interna coincide con el trabajo:  $\Delta U = W$

El calentamiento y enfriamiento adiabático son procesos que comúnmente se dan debido al cambio en la presión de un gas. Esto puede ser cuantificado usando la ley de los gases ideales:  $P V = n R T$

**Proceso isóbaro.** Es un proceso que ocurre a presión constante; en general, podrá haber realización de trabajo ( $W = P\Delta V$ ). La variación de energía interna en este caso será:  $\Delta U = Q_p + W$

**Proceso isotérmico.** En este tipo de procesos la temperatura se mantiene constante. Si hablamos de un gas ideal (sin fuerzas entre sus partículas), como la energía interna dependiera sólo de la energía cinética de sus partículas, no variará la energía interna en estos procesos por lo que:

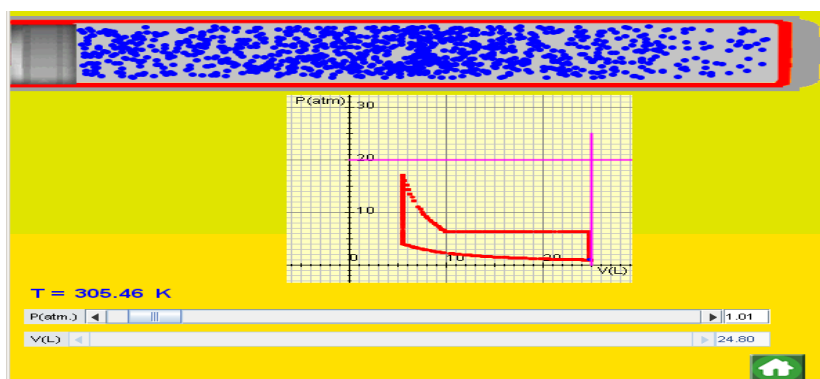
$$0 = Q + W$$

**Actividad.** Llamamos ciclo termodinámico a un conjunto de procesos termodinámicos en los que, partiendo de un estado, se regresa al estado inicial; es decir, la variación de las magnitudes termodinámicas propias del sistema es nula.

Al calor o al trabajo no es aplicable lo anteriormente dicho ya que estas magnitudes no son funciones de estado, sino transferencias de energía entre el sistema y su entorno.

El área encerrada por las curvas que representan un ciclo termodinámico nos da el trabajo total realizado (en un ciclo completo) por el sistema. Una regla muy útil para saber si el sistema realiza trabajo o si se realiza sobre él es dibujar una punta de flecha sobre la curva que se va construyendo en cada proceso; una vez dibujadas todas las flechas, si el conjunto tiene el sentido horario, el trabajo se realiza sobre el sistema; si, por el contrario, el conjunto de flechas tiene sentido antihorario, el trabajo total es realizado por el sistema.

Applet: partiendo de la situación inicial propuesta, realiza un ciclo termodinámico siguiendo diferentes procesos (isotérmico, adiabático...). No te salgas del área delimitada por las líneas de color magenta.



## Primer principio de la termodinámica

**Actividad.** Realiza el siguiente ciclo termodinámico: partiendo del estado inicial, lleva el sistema mediante un proceso isotérmico hasta un volumen de 5 L; seguidamente, mediante un proceso isócoro, lleva el sistema hasta una presión de 15 atmósferas; a continuación, mediante un proceso adiabático, lleva el sistema hasta un volumen de 25 L y, por último, regresa al estado inicial con un proceso isócoro.

El área de cada cuadrado del sistema de coordenadas representa 1 atm·L, es decir unos 101.33 J. ¿Cual fue el trabajo realizado por el sistema en el ciclo anterior? ¿El sistema realizó trabajo o se realizó sobre él?

### Calor a volumen y presión constantes

Calor a volumen constante. En termodinámica llamamos transformación isócora a la que transcurre sin cambio en el volumen del sistema. Muchas reacciones en química transcurren sin un cambio apreciable en el volumen: neutralización de una base con un ácido en disolución acuosa... A la absorción o emisión de calor en estas condiciones las denominamos calor a volumen constante. Si recordamos el primer principio de la termodinámica vemos que en este caso la variación de energía interna coincide con el calor a volumen constante ya que no hay realización de trabajo al no variar el volumen del sistema:

$$\Delta U = Q_v + W$$

Calor a presión constante. En termodinámica llamamos transformación isóbara a la que transcurre sin variación en la presión, este es el caso de muchísimas reacciones químicas que se producen en el laboratorio a presión atmosférica y que implica el concurso de gases. En este caso sí que puede haber realización de trabajo, por lo que deberemos tenerlo en cuenta al utilizar el primer principio de la termodinámica. El calor absorbido o cedido en estas reacciones recibe el nombre de entalpía de la reacción.

$$\Delta U = Q_p + W = \Delta H + W$$

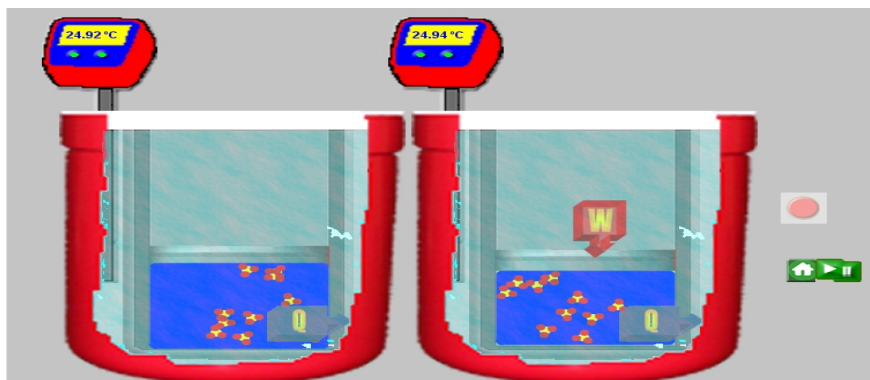
Si trabajamos con gases a presión constante, el trabajo realizado se deberá a la variación producida en su volumen, por tanto podemos escribir:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$$

Donde  $\Delta n$  es la variación en el número de moles de gas producida en la reacción.

**Actividad.** En dos recipientes distintos tenemos 1 mol de azufre que reaccionará completamente con 3/2 de moles de oxígeno para formar 1 mol de trióxido de azufre. En el primer recipiente la reacción se da a volumen constante y en el segundo se mantiene constante la presión. ¿En cuál de los dos habrá realización de trabajo?

Con el botón rojo, inicia la reacción. ¿Por qué aumenta más la temperatura del agua del calorímetro en el caso de que la reacción se produzca a presión constante?



## Entalpía

### Entalpía de reacción

En química y en física usamos muchas magnitudes son relativas, es decir su valor depende del punto de referencia escogido. Algunas de estas magnitudes son la posición, la velocidad, la energía cinética, la energía potencial... Sin embargo, sus variaciones de una situación a otra sí que tienen un valor determinado (independientemente del punto de referencia escogido). Cuando hablamos de la entalpía o de la energía interna, nos encontramos ante una situación parecida: no es posible conocer el valor absoluto de la entalpía  $H$ , pero sí que podemos determinar el valor de sus cambios  $\Delta H$ . Es posible, por tanto, escoger arbitrariamente un origen para estas magnitudes y a partir de ahí trabajar con sus variaciones.

Para cada compuesto definiremos como entalpía normal de formación  $\Delta H_f^\circ$  a la variación de entalpía que se produce cuando se forma (en condiciones normales) un mol de sustancia a partir de sus elementos constituyentes.

Consideraremos (arbitrariamente) que los elementos en su estado habitual en condiciones normales tienen entalpía de formación nula. Esta consideración nos permite construir una tabla de entalpías de formación estándar (o normal) para los diferentes compuestos.

### Actividad.

Calcula la variación de energía interna que tiene lugar cuando 8.74 moles de  $\text{CO(g)}$  se convierten por reacción con el oxígeno en 8.74 moles de  $\text{CO}_2\text{(g)}$  en condiciones normales sabiendo que la entalpía normal de esta reacción es  $\Delta H_r^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{CO}_2$  formado.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

### Entalpía de formación

En química y en física usamos muchas magnitudes son relativas, es decir su valor depende del punto de referencia escogido. Algunas de estas magnitudes son la posición, la velocidad, la energía cinética, la energía potencial... Sin embargo, sus variaciones de una situación a otra sí que tienen un valor determinado (independientemente del punto de referencia escogido). Cuando hablamos de la entalpía o de la energía interna, nos encontramos ante una situación parecida: no es posible conocer el valor absoluto de la entalpía  $H$ , pero sí que podemos determinar el valor de sus cambios  $\Delta H$ . Es posible, por tanto, escoger arbitrariamente un origen para estas magnitudes y a partir de ahí trabajar con sus variaciones. Para cada compuesto definiremos como entalpía normal de formación  $\Delta H_f^\circ$  a la variación de entalpía que se produce cuando se forma (en condiciones normales) un mol de sustancia a partir de sus elementos consti-

Compuestos inorgánicos	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$
$\text{H}_2\text{O(g)}$	-241.818
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-285.830
$\text{HF(g)}$	-268.6
$\text{HCl(g)}$	-92.3
$\text{NaCl(s)}$	-411.0
$\text{CaO(s)}$	-635.09
$\text{CaCO}_3\text{ (s. calcita)}$	-1206.92
$\text{CO(g)}$	-110.53
$\text{CO}_2\text{(g)}$	-393.51
$\text{NO(g)}$	+90.25
$\text{NH}_3\text{ (g)}$	-46.11
$\text{SO}_2\text{ (g)}$	-296.83
$\text{SO}_3\text{ (g)}$	-395.72

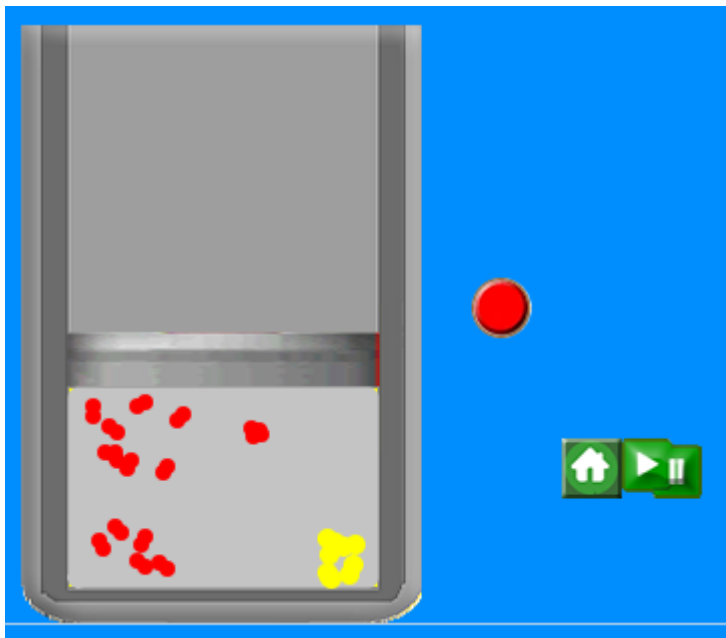
## Entalpía

tuyentes.

Consideraremos (arbitrariamente) que los elementos en su estado habitual en condiciones normales tienen entalpía de formación nula. Esta consideración nos permite construir una tabla de entalpías de formación estándar (o normal) para los diferentes compuestos.

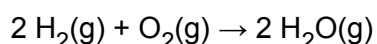
### Actividad.

En la escena tienes la simulación de la formación de trióxido de azufre a partir de sus elementos (azufre sólido y oxígeno gaseoso). Si las paredes del émbolo permiten el paso de calor, podríamos calentar el entorno. Pon en marcha la simulación y, con el botón rojo, inicia la reacción.

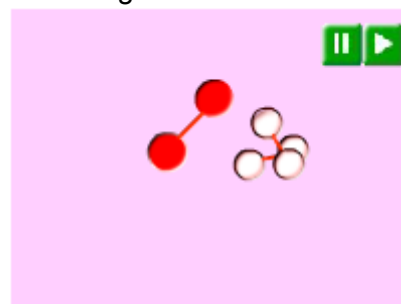


### Entalpía de enlace

Una reacción química consiste en la formación de nuevas sustancias (productos) a partir de otras (reactivos). En este proceso se rompen enlaces de los reactivos y se forman otros nuevos en los productos. Por ejemplo, si pensamos en la reacción de formación del agua:



Vemos que, a nivel molecular, se debieron romper los enlaces de las moléculas de hidrógeno y de oxígeno para formar nuevos enlaces entre el oxígeno y el hidrógeno.



La energía (o entalpía) de enlace es la energía necesaria para romper un mol de enlaces de una sustancia en estado gaseoso. En el caso de moléculas diatómicas con un solo enlace, se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en los átomos que la forman. Para moléculas poliatómicas, la energía de enlace se toma como el valor medio necesario para romper cada uno de los enlaces iguales; por ejemplo, se sabe que para romper el primer enlace H-O del H<sub>2</sub>O se precisan 495 kJ/mol mientras que sólo se necesitan 425 kJ/mol para romper el segundo, por lo que se suele tomar el valor medio (460 kJ/mol) como energía del enlace H-O.

Si sabemos cuál es el valor de las energías de los enlaces formados y destruidos, podemos cal-

## Entalpía

cular la entalpía de la reacción:

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

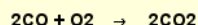
Por tanto, si disponemos de una tabla de energías de enlace, podremos calcular las entalpías de reacción para los diferentes procesos químicos.

### Actividades.

**Tabla de energías medias de enlace**

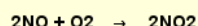
Enlace	Energía media de enlace (kJ/mol de enlaces)
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
Cl-Cl	243
Cl-H	431
C-Cl	335
C-N	285
C-O	352
N-N	159
N=O	630
C=C	610
C=N	615
C=O	730
N=N	418
O=O	494
C≡C	830
C≡N	887
N≡N	946

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



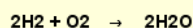
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



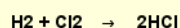
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



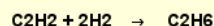
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



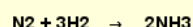
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



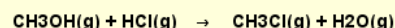
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



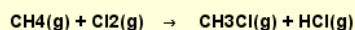
NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías de enlace tabuladas, calcula la entalpía normal de la siguiente reacción:



NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

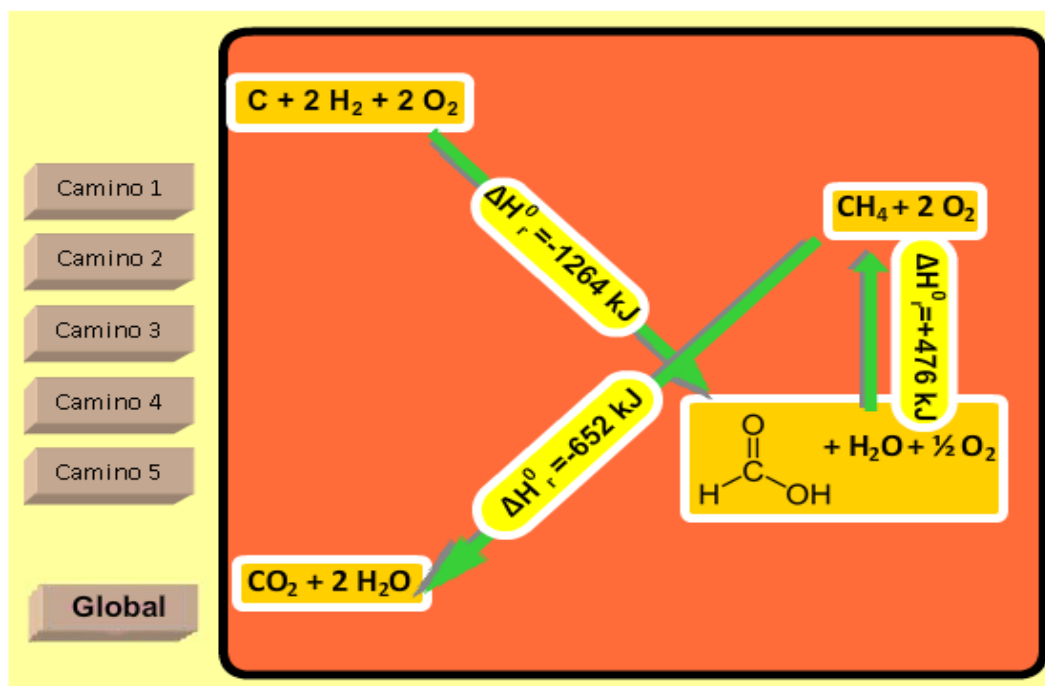


## El ciclo de Hess

El ciclo (o ley de Hess) se refiere a la aditividad que tienen las entalpías de reacción y no es más que una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Podemos enunciar la ley de Hess del siguiente modo:

«El calor liberado o absorbido cuando se produce una reacción química es el mismo independientemente del número de pasos involucrados en la misma»

En otras palabras, si nos dan una serie de reacciones con sus correspondientes entalpías, para determinar la de una reacción particular, podemos combinar las reacciones dadas (sumarlas, invertirlas o multiplicarlas por un escalar), para obtener la reacción pretendida. Si se invierte una reacción, entonces el signo de su  $\Delta H_r$  se cambia; además, si una reacción se multiplica por un factor, el valor de su  $\Delta H_r$  también se debe multiplicar por el mismo número.



Entalpías normales de formación								
Compuesto	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Cloruro de hidrógeno	HCl	130.5	Hidróxido de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>	-352.0
3-Etilhexano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-210.9	Cianuro de sodio	NaCN	-89.8	Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	-924.7
Acetaldehído	CH <sub>3</sub> CHO	-166.4	Cloruro de sodio	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-105.0	Metano	CH <sub>4</sub>	-74.9
Acetato de etilo	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-442.9	Cloruro de amonio	NH <sub>4</sub> Cl	-315.4	Metanol	CH <sub>3</sub> OH	-238.4
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-216.7	Cloruro de azufre	SCl <sub>2</sub>	-60.3	Monóxido de carbono	CO	-110.5
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226.8	Cloruro de hierro (II)	FeCl <sub>2</sub>	-342.7	Monóxido de nitrógeno	NO	90.4
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	-486.2	Cloruro de hierro (III)	FeCl <sub>3</sub>	-403.3	Oxido de calcio	CaO	-635.6
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-1281.0	Cloruro de magnesio	MgCl <sub>2</sub>	-641.8	Oxido de hierro (II)	FeO	-267.0
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	-173.2	Clorometano	CH <sub>3</sub> Cl	-81.9	Oxido de magnesio	MgO	-601.8
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-811.3	Cloruro de sodio	NaCl	-411.1	Oxido de dinitrógeno	N <sub>2</sub> O	81.6
Agua(l)	H <sub>2</sub> O	-285.8	Isopropilbenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.93	Oxido de plomo (II)	PbO	-219.2
Agua(g)	H <sub>2</sub> O	-241.8	Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	-296.8	Nitrato de amonio	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-366.1
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	-46.1	Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	-393.5	Nitrato de sodio	NaNO <sub>3</sub>	-466.7
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	10.9	Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	33.2	Nitrato de sodio	NaNO <sub>2</sub>	-369.0
Arseniato de calcio	Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-3330.5	Dióxido de silicio	SiO <sub>2</sub>	-851.0	Propano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-103.9
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	82.9	Disulfuro de carbono	CS <sub>2</sub>	-110.5	Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-255.0
Benzaldehído	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	-88.8	Etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-84.7	Propeno	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	20.4
Bicarbonato de sodio	NaHCO <sub>3</sub>	-945.6	Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-277.6	Propilbenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.8
Bisulfato de sodio	NaHSO <sub>4</sub>	-1126.0	Etilbenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	29.8	Silicato de calcio	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-1630.0
Bromuro de hidrógeno	HBr	-36.2	Eteno	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	52.3	Sulfato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1179.3
Butano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-124.7	Fluoruro de hidrógeno	HF	-271.1	Sulfato de cobre (II)	CuSO <sub>4</sub>	-751.4
1-Buteno	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.2	Formaldehído	HCHO	-115.9	Sulfato de calcio	CaSO <sub>4</sub>	-1432.7
Carbonato de amonio	NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>	-941.9	Heptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-187.8	Sulfato de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1384.5
Carbonato de sodio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1130.0	Hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-167.2	Sulfato de zinc	ZnSO <sub>4</sub>	-978.6
			Hidracina	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50.6	Sulfato de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1090.0
			Hidróxido de amonio	NH <sub>4</sub> OH	-366.5	Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	-20.6

**Actividad.** A partir de las entalpías de formación tabuladas en la tabla anterior, calcula la entalpía de las reacciones indicadas en la actividad correspondiente a las energías de enlace.



## Segundo Principio de la Termodinámica

### Enunciado

El primer principio de la termodinámica nos indica que la energía se conserva, pero no nos puede predecir si un determinado proceso se producirá de forma espontánea o no.

El segundo principio de la termodinámica establece límites a la interconversión de calor en trabajo al indicar que:

«El trabajo puede convertirse en calor; sin embargo, el calor no puede convertirse por entero en trabajo»

Vemos pues que la transformación de trabajo en calor no es un proceso completamente reversible. Este hecho obligó a los físicos a definir una nueva magnitud (también función de estado) denominada entropía.

**Actividad.** Considera un sistema (una máquina, por ejemplo) al cual le podemos aportar calor o realizar trabajo sobre él. Imagina que mediante los ciclos termodinámicos adecuados conseguimos que su energía interna no varíe. En la escena inferior puedes ver ilustrados el primer y el segundo principios de la termodinámica aplicados a este sistema.



### Entropía

En el apartado anterior hablábamos de una nueva magnitud llamada entropía. En los procesos reversibles y a temperatura constante, la variación de esta magnitud equivale al calor que intercambia el sistema dividido por la temperatura absoluta:

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

En los procesos irreversibles, la variación de entropía es siempre mayor que el valor anterior:

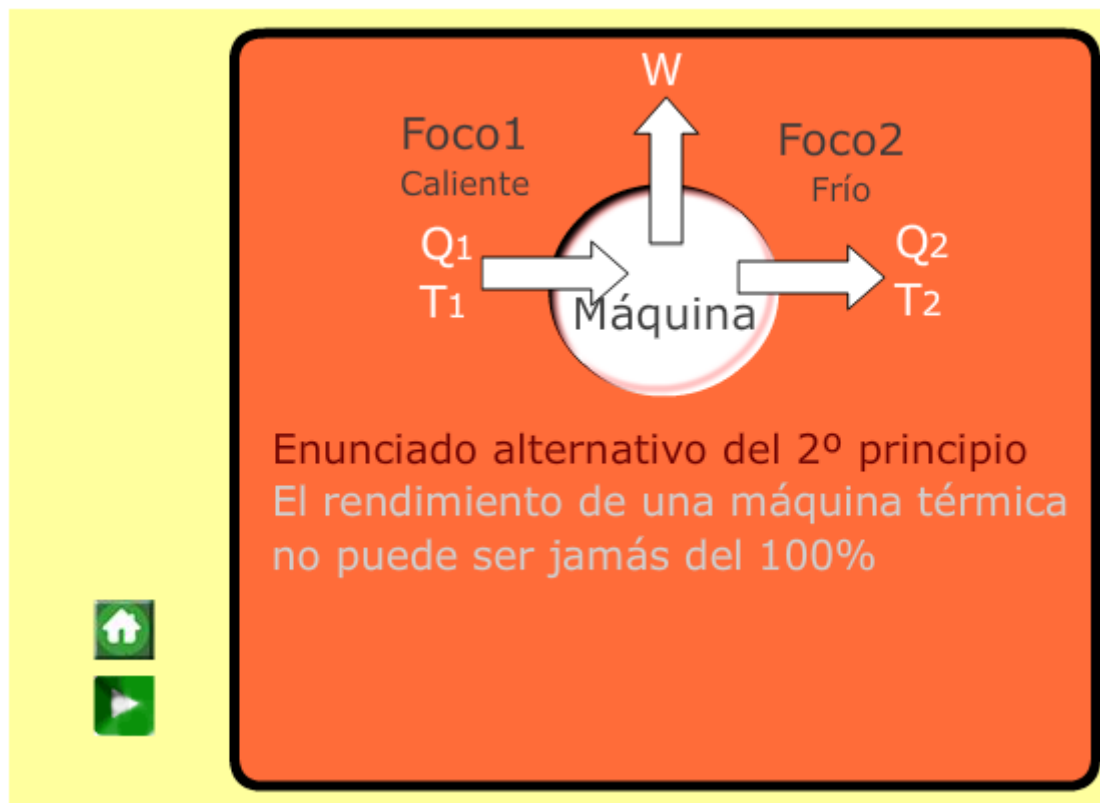
## Segundo Principio de la Termodinámica

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

Las transformaciones que se producen en el universo son irreversibles, por tanto:

$$\Delta S_{\text{universo}} > \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > \frac{Q}{T}$$



### Entropía y “desorden”

La entropía, tal y como se interpreta en el segundo principio, no tiene una lectura a nivel molecular. El físico austriaco Ludwig Boltzmann demostró que la entropía es una medida cuantitativa del grado de desorden microscópico de un sistema. Por tanto, la tendencia al aumento de entropía sería una tendencia a un mayor desorden.

Cuanto más estados microscópicos (moleculares, atómicos...) sean compatibles con un mismo estado macroscópico, mayor será la entropía. Según esto, los sólidos tendrían menor entropía que los líquidos y éstos, a su vez, menor entropía que los gases, ya que en estos últimos (en general) el número de estados microscópicos compatibles con un mismo estado macroscópico (de presión, volumen y temperatura) es mayor que en los líquidos y sólidos.

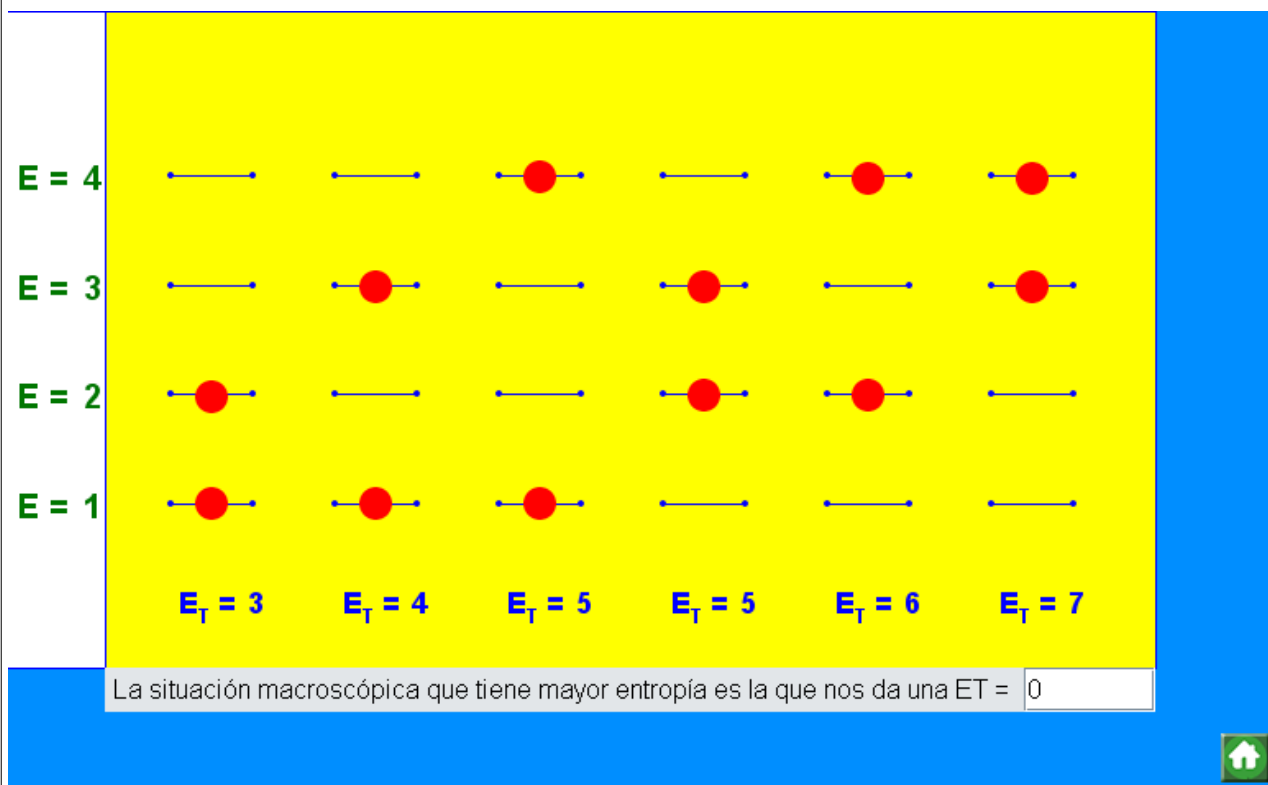
Según esta definición de entropía, ésta se relaciona con el número de microestados compatibles con un mismo estado macroscópico del siguiente modo:  $S = k \ln \Omega$

## Segundo Principio de la Termodinámica

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ) y  $\Omega$  el número de microestados.

**Actividad.** Para comprender el concepto de entropía a partir del número de microestados que pueden dar lugar a un mismo estado macroscópico, imaginemos dos partículas iguales (átomos, moléculas...) que pueden adquirir cuatro energías diferentes (1, 2, 3 y 4). Además, supongamos (para simplificar la cuestión) que si una partícula tiene cierta energía, la otra, necesariamente, tiene que tener otra.

En el applet aparecen todas las posibilidades, ¿sabrías indicar cuál es la situación macroscópica que nos da la máxima entropía?



### Entropía de reacción

En una reacción química aparecen nuevas sustancias (productos) a partir de otras (reactivos) como cada sustancia tiene una entropía determinada, en una reacción química habrá una variación de la misma. A esta variación de entropía la llamamos entropía de reacción.

Para calcular la entropía de una reacción (aprovechando que la entropía es una función de estado) tendremos que restar la entropía de los productos y la de los reactivos. Si estamos en condiciones normales:

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r S^\circ(\text{reactivos})$$

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

Las entropías de las diferentes sustancias se encuentran tabuladas, normalmente, en  $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ , por lo que deberemos tener precaución cuando esta magnitud acompañe a la entalpía, ya que esta última suele estar tabulada en  $\text{kJ/mol}$ .

De un modo aproximado (teniendo en cuenta la relación existente entre entropía y "desorden")

## Segundo Principio de la Termodinámica

podemos predecir si en un determinado proceso la entropía aumenta o disminuye:

Si la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases es superior en los productos que en los reactivos, la entropía aumenta y viceversa.

Cuando no intervienen gases, si se trata de una disolución de un sólido, la entropía aumenta.

En definitiva, siempre que sea evidente que el grado de "desorden" en los productos es mayor que en los reactivos, diremos que la entropía aumentó.

**Actividad.** A partir de los valores tabulados de entropía que se indican a continuación, calcula la entropía de reacción de las reacciones estudiadas anteriormente.

Tabla de entropías normales	
Sustancia	J/(mol·K)
H(g)	114.6
H <sub>2</sub> (g)	130.7
O <sub>2</sub> (g)	205.0
O <sub>3</sub> (g)	237.6
Cl <sub>2</sub> (g)	222.9
Br <sub>2</sub> (g)	245.2
Br <sub>2</sub> (l)	152.3
I <sub>2</sub> (g)	260.6
I <sub>2</sub> (s)	116.7
N <sub>2</sub> (g)	191.5
H <sub>2</sub> O(g)	188.8
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	109.6
CO(g)	197.9
CO <sub>2</sub> (g)	213.6
NH <sub>3</sub> (g)	192.5
HF(g)	173.8
HCl(g)	186.9
HBr(g)	198.7
HI(g)	206.6

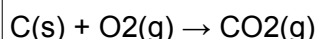
H <sub>2</sub> S(g)	205.8
NO(g)	210.8
NO <sub>2</sub> (g)	240.1
CaO(s)	39.7
CaCO <sub>3</sub> (s)	92.9
CH <sub>4</sub> (g)	186.3
CH <sub>3</sub> Cl(g)	234.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl(l) (cloroetano)	190.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l) (etanol)	160.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	270.3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	173.4

## Espontaneidad

Imagina que le damos "cuerda" a un reloj de bolsillo antiguo, el reloj marcará las horas hasta que toda la energía (elástica) almacenada se libere, después, el reloj se parará. Si queremos que vuelva a funcionar, será necesario que un agente externo (un humano) intervenga y le dé cuerda otra vez. El funcionamiento de este reloj es un ejemplo de proceso espontáneo, pero el "darle cuerda" (el proceso inverso) no lo es.

Un proceso espontáneo es un proceso que tiene lugar cuando se deja que un sistema evolucione por sí mismo; una vez que comienza, no es necesaria ninguna acción externa para hacer que el proceso continúe. Por el contrario, un proceso no espontáneo no se produce a menos que intervenga un agente externo.

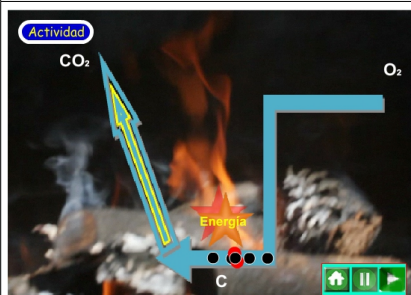
Considera la combustión de un trozo de carbón en una campana con oxígeno, la cantidad de carbón va disminuyendo (sin intervención externa) y la cantidad de dióxido de carbono aumenta hasta que se alcanza un estado final en el que todo el carbono se encuentra en forma de dióxido de carbono. Diremos que esta reacción es espontánea:



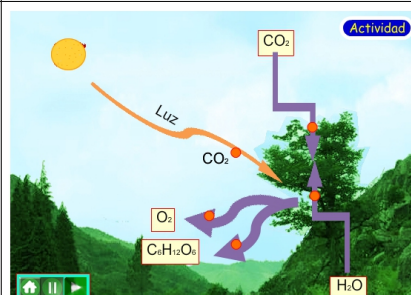
Este proceso es exotérmico y, como la mayoría de procesos exotérmicos son espontáneos, en un principio se pensó que la espontaneidad estaba relacionada únicamente con una disminución de la entalpía (H) de los sistemas o (también llegó a pensarse) con una disminución de su energía interna (U).

## Espontaneidad

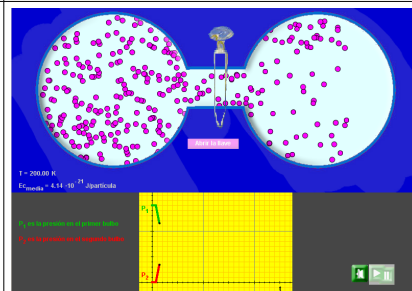
La combustión es un proceso espontáneo y exotérmico.



La fotosíntesis es un proceso no espontáneo y endotérmico



La expansión de un gas en el vacío es un proceso espontáneo, pero en él no hay intercambio de calor.



## Energía libre

En el apartado anterior acabamos de ver que muchos procesos exotérmicos son espontáneos; sin embargo, existen muchos procesos endotérmicos espontáneos como la disolución de la mayoría de sales en agua, la fusión de un trozo de hielo a temperatura superior a 0 °C, la evaporación del alcohol etílico a 30 °C... En todos estos procesos aumenta el grado de desorden, por tanto, necesitaremos un criterio que incorpore la variación de la entropía del sistema para discernir si un proceso será espontáneo o no.

Recordemos que cuando estudiamos la magnitud llamada entropía vimos que, sea cual sea el proceso considerado, la entropía del universo siempre aumenta:

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Podemos tomar este hecho como base para establecer una nueva magnitud que, referida únicamente a las variables del sistema, nos permita determinar si un proceso será espontáneo o no.

Para definir esta nueva magnitud, vamos a examinar un proceso hipotético que se produce a temperatura y presión constantes. Este proceso va acompañado de un efecto calorífico a presión constante, la variación de entalpía ( $\Delta H_{\text{Sistema}}$ ). El efecto calorífico experimentado por los alrededores es el opuesto al del sistema:  $Q_{\text{Entorno}} = -\Delta H_{\text{Sistema}}$ . Además, si el entorno es suficientemente grande, el proceso por el que el calor entra o sale del entorno puede hacerse reversible. Es decir, puede hacerse que la cantidad de calor produzca sólo un cambio infinitesimal en la temperatura del entorno. En este caso, la variación de entropía en el entorno es  $\Delta S_{\text{Entorno}} = -\Delta H_{\text{Sistema}}/T$ . Como en un proceso espontáneo:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{Entorno}} + \Delta S_{\text{Sistema}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{Sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{Sistema}}}{T} > 0$$

$$T\Delta S_{\text{Sistema}} - \Delta H_{\text{Sistema}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{Sistema}} - T\Delta S_{\text{Sistema}} < 0$$

## Espontaneidad

La magnitud buscada se llama energía libre de Gibbs y su variación es, por tanto:

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

De modo que, si la variación de la energía libre de Gibbs del sistema en un proceso es menor que cero, diremos que el proceso es espontáneo y, si por el contrario, su variación es mayor que cero, diremos que el proceso es no espontáneo.

Podemos ver que la energía de Gibbs es un término de energía. En el Sistema Internacional,  $\Delta H$  tiene unidades de julios (J), y el producto,  $T\Delta S$  tiene las unidades  $K \cdot J/K = J$ ; por tanto,  $\Delta G$  es la diferencia entre dos magnitudes con unidades de energía.

En total hay cuatro posibilidades para  $\Delta G$  dependiendo de los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . Estas posibilidades se indican en el siguiente cuadro:

Casos	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Predicción
1	-	+	-	espontáneo siempre (a cualquier temperatura)
2	-	-	-	espontáneo a temperaturas bajas
			+	espontáneo a temperaturas altas
3	+	+	+	no espontáneo a temperaturas bajas
			-	espontáneo a temperaturas altas
4	+	-	+	no espontáneo siempre (a cualquier temperatura)

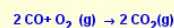
Las diferentes energías normales de formación se encuentran tabuladas, de modo que es posible calcular la variación de energía de Gibbs para cualquier reacción. Al igual que en el caso de las entalpías de formación, se atribuye un valor de cero a la energía libre de formación de los elementos en su estado habitual a 25 °C y 1 atm de presión.

## Espontaneidad

**Tabla de  $\Delta G^\circ_f$  (kJ/mol)**

H <sub>2</sub> O(l)	-237.1
H <sub>2</sub> O(g)	-228.6
HF(g)	-270.7
HCl(g)	-95.3
HI(g)	+1.7
CO(g)	-137.2
CO <sub>2</sub> (g)	-394.4
NH <sub>3</sub> (g)	-16.5
NO(g)	+86.6
NO <sub>2</sub> (g)	+51.3
Metano, CH <sub>4</sub> (g)	-50.8
Etano, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-32.0
Eteno/Etileno, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+68.4
Etanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-174.8
Etino/Acetileno, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+210.0
Propano, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-24.4
Butano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-16.6
Hexano, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)	+35.0
Benceno, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+124.4
Clorometano, CH <sub>3</sub> Cl(g)	-58.6
Metanol, CH <sub>3</sub> OH(l)	-166.4

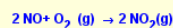
A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

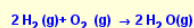
A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

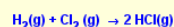
A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

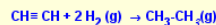
A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

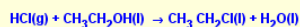
A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

A partir de los valores de las energías libres normales tabuladas, calcula la variación de la energía libre de la siguiente reacción:



Puedes hacer otro ejercicio pulsando el botón verde.

NOTA: Haz los cálculos e introduce el resultado en la casilla de la solución pulsando la tecla "enter". Si lo necesitas, usa el botón de ayuda.

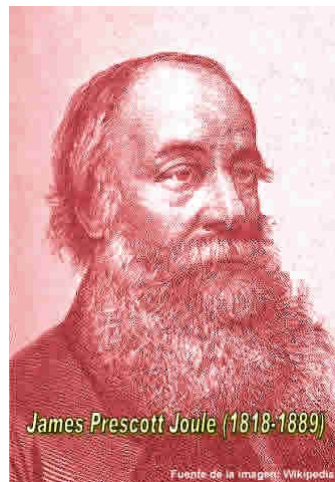


## Calorimetría

La calorimetría es la ciencia de medir el calor de las reacciones químicas o de los cambios físicos. El instrumento utilizado en calorimetría se denomina calorímetro. La palabra calorimetría deriva del latino "calor". El científico escocés Joseph Black fue el primero en reconocer la distinción entre calor y temperatura, por esto se lo considera el fundador de calorimetría.

Fue mediante calorimetría que Joule calculó el equivalente mecánico del calor demostrando con sus experiencias que 4.18 J de cualquier tipo de energía equivalen a 1 caloría.

La calorimetría indirecta calcula el calor que producen los organismos vivos mediante su producción de dióxido de carbono y de los residuos de nitrógeno (frecuentemente amoníaco en organismos acuáticos o, también, urea en los terrestres). Antoine de Lavoisier indicó en 1780 que la producción de calor puede ser calculada por el consumo de oxígeno de los animales. Naturalmente, el calor generado por los organismos vivos también puede ser medido por calorimetría directa, en la cual el organismo entero es colocado en el interior del calorímetro para hacer las mediciones.



### El calorímetro

El calorímetro (o vaso Dewar), es un recipiente capaz de disminuir la pérdida de calor por conducción y convección. Normalmente, la pared interna se encuentra recubierta de una superficie reflectante que evita la pérdida de calor por radiación.

Las reacciones de neutralización que vamos a llevar a cabo tendrán lugar en este dispositivo. El calor que se desprenda cuando ocurra la reacción partirá de la disolución y se cederá al interior del recinto sin pérdidas energéticas al exterior, por lo que podrá ser medido. El cálculo de la energía desprendida se realizará posteriormente a partir de la medida de la variación de la temperatura de la disolución.

El calorímetro constituye un dispositivo que evita fugas de energía en forma de calor entre su contenido y el exterior pero las paredes del calorímetro absorben una cierta cantidad de calor que invierten en elevar su temperatura.

Para conocer la porción de energía absorbida por el mismo sistema calorimétrico, se calcula el equivalente en agua  $m_E$ . Para ello se añade agua (agua 1) a una temperatura alta al calorímetro que contiene cierta cantidad de agua (agua 2) y se mide la disminución de su temperatura. Con la medida de la variación de temperatura del agua, podemos calcular el calor que ésta cede ( $Q_1$ ). Como el sistema está cerrado, el calor cedido por el agua coincide con el tomado por el sistema de donde:

$$m_{\text{agua1}} \cdot c_e \cdot (t_{i1} - t_e) = m_{\text{agua2}} \cdot c_e \cdot (t_e - t_{i2}) + m_E \cdot c_e \cdot (t_e - t_{i2})$$

Donde:

$m_{\text{agua1}}$  es la masa de agua caliente

$c_e$  es el calor específico del agua (1 cal/g K)

$t_{i1}$  es la temperatura del agua caliente

$t_e$  es la temperatura de equilibrio

$m_{\text{agua2}}$  la masa de agua que hay inicialmente en el calorímetro

$t_{i2}$  es la temperatura inicial del agua del calorímetro

$m_E$  es el equivalente en agua del calorímetro

### Entalpía de neutralización

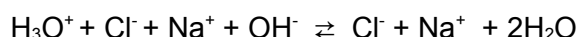
Vamos a analizar el comportamiento de distintos sistemas constituidos por un ácido y una base. Cada disolución constituye un sistema y podemos considerarlas como sistemas en estado de equilibrio.

Cuando se mezclan, las especies iónicas de ambas disoluciones abandonan el equilibrio y evolucionan hacia uno nuevo. A esta transición se la denomina proceso. En éste, los iones de una especie se rodean de los de la otra resultando una situación termodinámicamente más favorable.

Energéticamente esto quiere decir que si se sumásemos las energías de los dos sistemas iniciales, el resultado es un valor mayor que el que corresponde a la disolución final. Si mezclamos ambas disoluciones en un recipiente comprobaremos que la energía sobrante se invierte en aumentar la energía cinética de las partículas, lo que macroscópicamente significa que aumentará la temperatura. A la transferencia de energía que tiene lugar entre el sistema y el medio la denominamos calor, que en este caso, por darse a presión constante recibe el nombre de variación de la entalpía:

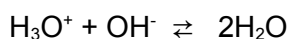
$$Q_p = \Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

Cuando mezclamos las disoluciones de HCl y NaOH (por ejemplo), tiene lugar la siguiente reacción:



Lo que significa que las propiedades ácidas quedan neutralizadas por las de la base, generando un producto neutro que es el agua. A este tipo de reacciones se las denomina reacciones de neutralización y al calor generado en ellas, calor o entalpía de neutralización.

La reacción de neutralización es la que se produce entre los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). Debido a esto, la entalpía de neutralización entre ácidos y bases fuertes es semejante:



### Actividad.



## Calorimetría

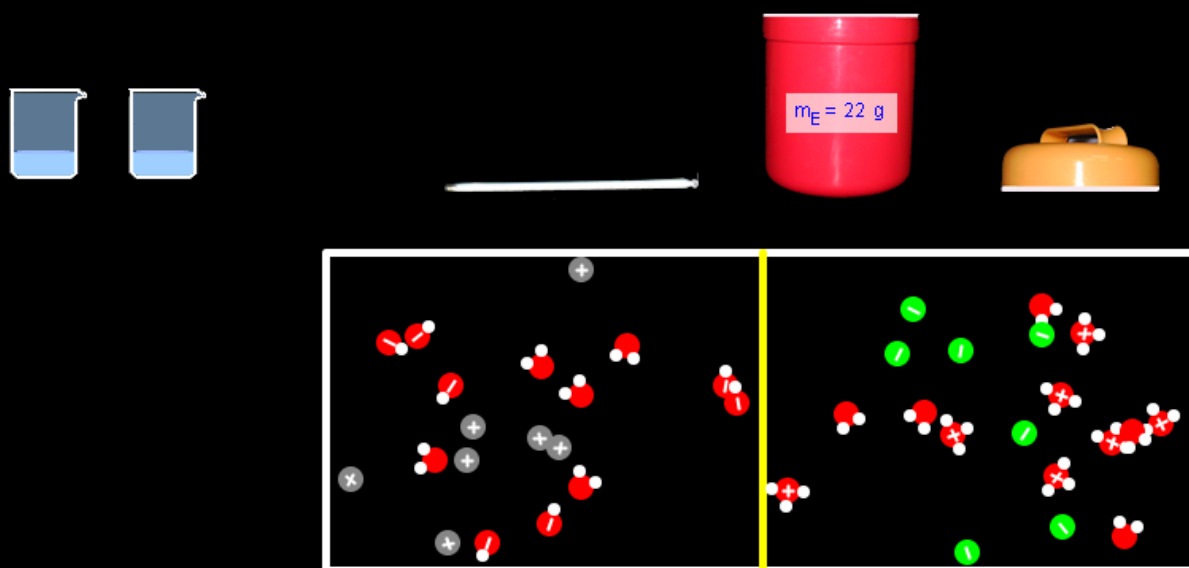
**Actividad.** En esta escena vas a calcular el equivalente en agua de un calorímetro. Encima del soporte tienes un vaso de precipitados con 200 ml de agua a la temperatura del laboratorio (que debes escoger previamente). Enciende en primer lugar el mechero Bunsen y espera a que el agua adquiera una temperatura cercana a los 90 °C; después (tomando precauciones), lleva este

agua al calorímetro (que contiene 200 ml de agua a la temperatura del laboratorio), tápalo y observa la temperatura hasta que se estabilice (ésta será la temperatura de equilibrio). Haz los cálculos necesarios e introduce la solución en la correspondiente casilla. Si quieres repetir la práctica para otro calorímetro, repite la experiencia.

**Actividad.** En esta escena vas a producir una reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte. En los dos vasos de precipitado tienes sendas disoluciones de 50 ml de ácido clorhídrico y de hidróxido sódico. Coge con el ratón los vasos y viértelos en el calorímetro. Una vez hecho esto, tapa el calorímetro y pon el termómetro. Cuando se estabilice la temperatura haz los cálculos e introduce la solución (con su signo) en el campo correspondiente pulsando la tecla "enter". En la parte inferior puedes ver ampliada la reacción de neutralización.

### Actividad

### Determinación de un calor de neutralización



## Autoevaluación

La termoquímica es la parte de la química que se ocupa del intercambio energético que se produce en las reacciones. Algunos procesos emiten energía, otros la absorben. El petróleo y algunos de sus derivados son usados como combustibles debido a la gran cantidad de energía que liberan al ser quemados.

La termoquímica, además de encargarse del estudio del intercambio energético se ocupa de la predicción de la espontaneidad o no de los procesos químicos.

### Actividad 1.1

**Lee el siguiente párrafo e intenta rellenar los espacios en blanco.**

Aunque en los procesos químicos se intercambie , ésta ni se crea ni se . Si en un sistema  los reactivos liberan , ésta se encontrará en forma de  cinética en los productos, por eso aumenta la  de los mismos.

### Actividad 1.2

¿Cuáles de estas afirmaciones son verdaderas?

- ☐ La energía interna de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial de sus partículas (excluyendo posibles interacciones con el exterior y tomando como punto de referencia de los movimientos un punto del propio sistema)
- ☐ El calor es una magnitud física que tienen los sistemas
- ☐ Si tomamos como origen de energía interna de un sistema la situación en la que sus partículas están en reposo, podemos afirmar que la energía interna de un gas ideal coincide con la suma de las energías cinéticas de sus partículas.
- ☐ Si tomamos como origen de energía interna de un sistema la situación en la que sus partículas están en reposo, podemos afirmar que la energía interna de un sólido coincide con la suma de las energías cinéticas de sus partículas.

### Actividad 2.1

¿Cuál de estos sistemas no pertenece a la clasificación realizada en termodinámica?

- ☐ Sistema de ecuaciones
- ☐ Sistema cerrado
- ☐ Sistema abierto
- ☐ Sistema aislado

### Actividad 2.2

Las variables macroscópicas son las que no hacen referencia al comportamiento individual de las partículas.

## Autoevaluación

a) Verdadero; b) Falso

### Actividad 2.3

Indica qué variables son extensivas:

- ☐ Masa
- ☐ Volumen
- ☐ Cantidad de sustancia
- ☐ Densidad
- ☐ Calor específico
- ☐ Concentración

### Actividad 2.4

¿Cuáles de estas magnitudes son funciones de estado?

- ☐ La entalpía
- ☐ La energía potencial
- ☐ El calor
- ☐ La energía interna
- ☐ El trabajo

### Actividad 2.5

0.1 moles de un gas ideal se encuentran dentro de un émbolo a 298 K y 4 atm de presión. Para llegar a una situación en la cual el gas se encuentre a 1 atm, se descomprime en dos pasos abruptos variando la presión externa desde las 4 atm a 2 atm y desde 2 atm a 1 atm.

- ☐ Indica cuáles de estas afirmaciones son verdaderas:
- ☐ El trabajo realizado por el sistema es de -247.2 J
- ☐ El trabajo realizado por el sistema es de 247.2 J
- ☐ El incremento de energía interna es de 247.2 J
- ☐ El incremento de energía interna es nulo

### Actividad 3.1

- ☐ Señala las afirmaciones que consideres correctas:

## Autoevaluación

☐ Un proceso isócoro es un proceso termodinámico en el cual el volumen permanece constante;  $\Delta V = 0$

☐ En un proceso isotérmico no hay intercambio de calor con el entorno. En estos procesos la variación de energía interna coincide con el trabajo:  $\Delta U = W$

☐ Un proceso isóbaro ocurre a presión constante, en general podrá haber realización de trabajo ( $W = P\Delta V$ ). La variación de energía interna en este caso será:  $\Delta U = Q + W$

### Actividad 3.2

2 moles de un gas ideal son comprimidos a temperatura constante (de 298 K) poco a poco desde una presión de 1 atm hasta 4 atm. Calcula el trabajo realizado por o sobre el sistema.

☐  $W_{\text{sistema}} = 6866 \text{ J}$

☐  $W_{\text{sistema}} = -6866 \text{ J}$

☐  $W_{\text{sistema}} = 4356 \text{ J}$

☐  $W_{\text{sistema}} = -4356 \text{ J}$

### Actividad 3.3

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

Calor a volumen constante. En termodinámica llamamos transformación \_\_\_\_\_ a la que transcurre sin cambio en el volumen del sistema. Muchas reacciones en química transcurren sin un cambio apreciable en el volumen: neutralización de una base con un ácido en disolución acuosa... A la absorción o emisión de calor en estas condiciones las denominamos calor a \_\_\_\_\_ constante. Si recordamos el primer principio de la termodinámica, vemos que en este caso la variación de energía \_\_\_\_\_ coincide con el calor a volumen constante ya que no hay realización de \_\_\_\_\_ al no variar el volumen del sistema:

Calor a presión constante. En termodinámica llamamos transformación \_\_\_\_\_ a la que transcurre sin variación en la presión, este es el caso de muchísimas reacciones químicas que se producen en el laboratorio a presión atmosférica y que implica el concurso de gases. En este caso sí que puede haber realización de \_\_\_\_\_, por lo que deberemos tenerlo en cuenta al utilizar el primer principio de la termodinámica. El calor absorbido o cedido en estas reacciones recibe el nombre de \_\_\_\_\_ de reacción.

### Actividad 4.1

Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K, indica cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ · mol<sup>-1</sup>) de: H<sub>2</sub>O (l) = - 285.8;  $\Delta H_f^\circ$  (kJ · mol<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (l) = - 187.8

☐ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = 196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

☐ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = - 296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Autoevaluación

1

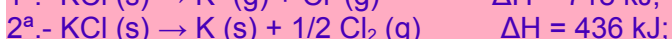
⊙ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

⊙ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = -96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Actividad 4.2

Responde si consideras la siguiente afirmación verdadera o falsa.

Dadas las reacciones:



La entalpía de la siguiente reacción  $\text{K(g)} + \text{Cl (g)} \rightarrow \text{K}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)}$  es de  $-123 \text{ kJ/mol}$ .

a) Verdadero; b) Falso

### Actividad 4.3

El  $\text{CaCO}_3$  se descompone térmicamente para dar  $\text{CaO (s)}$  y  $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ .

DATOS:  $\Delta H_f^\circ \text{ CaO (s)} = -635.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2 \text{ (g)} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{ CaCO}_3 \text{ (s)} = -206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Indica qué afirmaciones son verdaderas:

☐ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de  $-177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

☐ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de  $177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

☐ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de  $477.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Actividad 4.4

Las energías medias de los siguientes enlaces son:

$(\text{C-H}) = 415 \text{ kJ/mol}$ ;  $(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ/mol}$ ;  $(\text{C-C}) = 350 \text{ kJ/mol}$ ;  $(\text{C}\equiv\text{C}) = 825 \text{ kJ/mol}$ .

☐ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de  $-412 \text{ kJ/mol}$

☐ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de  $312 \text{ kJ/mol}$

## Autoevaluación

☐ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de -312 kJ/mol

### Actividad 5.1

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

El segundo principio de la termodinámica establece límites a la interconversión de \_\_\_\_\_ en trabajo al indicar que:

«El trabajo puede convertirse en \_\_\_\_\_; sin embargo, el \_\_\_\_\_ no puede convertirse por entero en trabajo»

### Actividad 5.2

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

En los procesos \_\_\_\_\_ y a temperatura constante, la variación de la entropía equivale al calor que intercambia el sistema dividido por la temperatura absoluta.

En los procesos \_\_\_\_\_, la variación de entropía es siempre mayor que el valor anterior.

Las transformaciones que se producen en el universo son irreversibles, por tanto, la variación de entropía en el universo es siempre \_\_\_\_\_.

### Actividad 5.3

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

En un determinado sistema hay 12537 microestados posibles. ¿Cuál es la entropía de este sistema?

Usa la nomenclatura científica con dos decimales.

\_\_\_\_\_ J/K

### Actividad 5.4

Indica en qué casos aumentará la entropía:

- ☐ La disolución de azúcar en agua
- ☐ La fotosíntesis:  $6 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{ O}_2 (\text{g})$
- ☐ La evaporación de agua
- ☐  $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

### Actividad 5.5

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

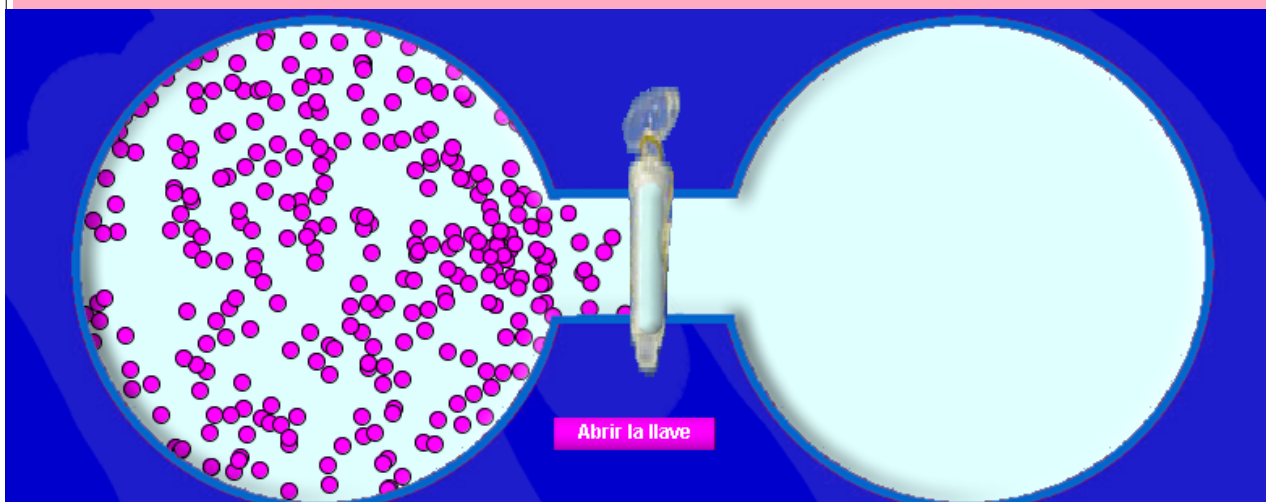
Un proceso \_\_\_\_\_ es un proceso que tiene lugar cuando se deja que un sistema evolucione por sí mismo; una vez que \_\_\_\_\_, no es necesaria ninguna acción para hacer que



### Autoevaluación

el proceso continúe. Por el contrario, un proceso no \_\_\_\_\_ no se produce a menos que intervenga un agente \_\_\_\_\_.

#### Actividad 5.6

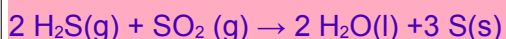


Imagina que tienes dos bulbos de vidrio separados inicialmente; uno de los bulbos tiene un gas ideal y en el otro se ha realizado el vacío. Si abrimos la llave para que el gas pueda pasar al segundo bulbo:

- ☐ La energía cinética de las partículas aumenta
- ☐ La energía interna permanece constante
- ☐ Se realiza trabajo en este proceso
- ☐ El proceso es espontáneo
- ☐ Cambia la entalpía del sistema

#### Actividad 5.7

Dada la reacción:



Indica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones.

Datos:  $\Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = -20.63 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f[\text{SO}_2(\text{g})] = -296.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.8 \text{ kJ/mol}$ .  
 $S^\circ[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = 205.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = 248.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 69.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  
 $S^\circ[\text{S}(\text{s})] = 31.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- ☐ La reacción no será espontánea
- ☐ La variación de entropía estándar en esta reacción es de  $-424.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ☐ La variación de energía libre (o de Gibbs) estándar es de  $-106.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

## Autoevaluación

### Actividad 5.8

Conociendo los siguientes datos: Entalpía de combustión del etano(g):  $\Delta H^\circ = -1559 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de combustión del eteno(g):  $\Delta H^\circ = -1410,9 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de formación del agua(l):  $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$  y entalpía de formación del dióxido de carbono(g):  $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$ . Variación de entropía en el proceso  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ :  $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/K}$ . Señala las afirmaciones que consideres correctas:

- ☐ El proceso  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  será espontáneo en condiciones estándar
- ☐ La entalpía de formación estándar del etano(g) será de  $-123 \text{ kJ/mol}$
- ☐ La entalpía de formación estándar del eteno(g) será de  $+52,3 \text{ kJ/mol}$

### Actividad 6.1

Deseamos saber el calor de neutralización entre el hidróxido de bario y el ácido clorhídrico, así como el equivalente en agua del calorímetro usado. Para ello se hacen dos experiencias con diferentes concentraciones de reactivos y diferentes volúmenes. El resultado se muestra en la tabla:

	[Ba(OH) <sub>2</sub> ] (mol/L)	Vol Ba(OH) <sub>2</sub> (ml)	[HCl] (mol/L)	Vol HCl (ml)	$\Delta T$ (°C)
1a experiencia	0.150	100	0.300	100	1.83
2a experiencia	0.100	100	0.200	100	1.22
3a experiencia	0.150	200	0.300	200	1.91
4a experiencia	0.300	100	0.200	100	1.22

- ☐ El equivalente en agua del calorímetro es de 30 g
- ☐ El equivalente en agua del calorímetro es de 20 g
- ☐ El calor de neutralización es de  $-26,8 \text{ kcal/mol}$  de  $\text{Ba(OH)}_2$
- ☐ El calor de neutralización es de  $-13,4 \text{ kcal/mol}$  de  $\text{Ba(OH)}_2$
- ☐ En la última experiencia el hidróxido de bario está en exceso

### Comprueba lo que sabes

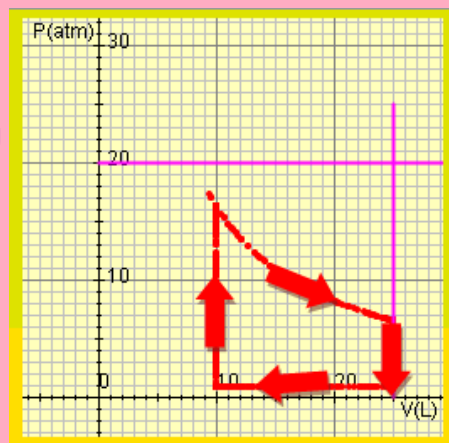
1.- ¿En cuál de estos sistemas no hay intercambio de materia?

- ☐ Sistema aislado
- ☐ Sistema cerrado
- ☐ Sistema abierto

2.- Una máquina térmica realiza el siguiente ciclo termodinámico, ¿cuál de las siguientes aseveraciones es verdadera?

## Autoevaluación

- ⊙ La máquina realiza trabajo
- ⊙ Se realiza trabajo sobre la máquina
- ⊙ El trabajo realizado por la máquina es de 100 J
- ⊙ El calor cedido por la máquina en este ciclo es de 200 J



3.- Cuando se quema 1 mol de metano ( $\text{CH}_4$ ) gaseoso se desprenden 890 kJ de calor. A partir de los datos de la tabla, indica cuál es la afirmación verdadera.

DATOS:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	-393.71	-285.83

- ⊙ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -345 kJ/mol
- ⊙ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -75 kJ/mol
- ⊙ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -34.5 kJ/mol
- ⊙ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -45 kJ/mol

4.- El calor de neutralización entre una base fuerte y un ácido fuerte es de -13.3 kcal/mol

- ⊙ Cuando mezclamos 100 ml de una disolución de NaOH de una concentración de 0.3 M y 50 ml de HCl de una disolución de una concentración de 0.2 M:
- ⊙ La temperatura aumentará en 4.11 °C
- ⊙ La temperatura aumentará en 1.33 °C
- ⊙ La temperatura aumentará en 2.66 °C

### Tabla de entropías normales

Sustancia	J/(mol·K)
$\text{O}_2(\text{g})$	205.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.8
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9
$\text{CO}(\text{g})$	197.9
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.6

5.- En condiciones normales, la combustión del monóxido de carbono desprende 283.0 kJ/mol. En la tabla adjunta tienes algunas entropías normales, indica cuál de las siguientes aseveraciones es verdadera:

- ⊙ Es espontánea a cualquier temperatura
- ⊙ Sólo es espontánea a temperaturas mayores que 3260 K
- ⊙ Nunca será espontánea

## Autoevaluación

6.- ¿Cuál de las siguientes predicciones es errónea?

Casos	$\Delta H$	$\Delta S$	Predicción	<input type="radio"/>	
1	-	+	a) espontáneo siempre (a cualquier temperatura)	<input type="radio"/>	a
2	-	-	b) espontáneo a temperaturas bajas	<input type="radio"/>	b
			c) espontáneo a temperaturas altas	<input type="radio"/>	c
3	+	+	d) espontáneo a temperaturas bajas	<input type="radio"/>	d
			e) no espontáneo a temperaturas bajas	<input type="radio"/>	e
4	+	-	f) espontáneo a temperaturas altas	<input type="radio"/>	f
			g) no espontáneo siempre (a cualquier temperatura)	<input type="radio"/>	g



### Actividad 1.1

Lee el siguiente párrafo e intenta rellenar los espacios en blanco.

Aunque en los procesos químicos se intercambie energía, ésta ni se crea ni se destruye. Si en un sistema aislado los reactivos liberan energía, ésta se encontrará en forma de cinética en los productos, por eso aumenta la temperatura de los mismos.

### Actividad 1.2

¿Cuáles de estas afirmaciones son verdaderas?

✓ La energía interna de un sistema es la suma de las energías cinética y potencial de sus partículas (excluyendo posibles interacciones con el exterior y tomando como punto de referencia de los movimientos un punto del propio sistema)

☐ El calor es una magnitud física que tienen los sistemas

✓ Si tomamos como origen de energía interna de un sistema la situación en la que sus partículas están en reposo, podemos afirmar que la energía interna de un gas ideal coincide con la suma de las energías cinéticas de sus partículas.

☐ Si tomamos como origen de energía interna de un sistema la situación en la que sus partículas están en reposo, podemos afirmar que la energía interna de un sólido coincide con la suma de las energías cinéticas de sus partículas.

### Actividad 2.1

¿Cuál de estos sistemas no pertenece a la clasificación realizada en termodinámica?

☒ Sistema de ecuaciones

☐ Sistema cerrado

☐ Sistema abierto

☐ Sistema aislado

### Actividad 2.2

Las variables macroscópicas son las que no hacen referencia al comportamiento individual de las partículas.

a) Verdadero; b) Falso

### Actividad 2.3

Indica qué variables son extensivas:

✓ Masa

- ✓ Volumen
- ✓ Cantidad de sustancia
- ☐ Densidad
- ☐ Calor específico
- ☐ Concentración

#### Actividad 2.4

¿Cuáles de estas magnitudes son funciones de estado?

- ✓ La entalpía
- ✓ La energía potencial
- ☐ El calor
- ✓ La energía interna
- ☐ El trabajo

#### Actividad 2.5

0.1 moles de un gas ideal se encuentran dentro de un émbolo a 298 K y 4 atm de presión. Para llegar a una situación en la cual el gas se encuentre a 1 atm, se descomprime en dos pasos abruptos variando la presión externa desde las 4 atm a 2 atm y desde 2 atm a 1 atm.

- ✓ Indica cuáles de estas afirmaciones son verdaderas:
- ☐ El trabajo realizado por el sistema es de -247.2 J
- ☐ El trabajo realizado por el sistema es de 247.2 J
- ☐ El incremento de energía interna es de 247.2 J
- ✓ El incremento de energía interna es nulo

#### Actividad 3.1

Señala las afirmaciones que consideres correctas:

- ✓ Un proceso isócoro es un proceso termodinámico en el cual el volumen permanece constante;  $\Delta V = 0$
- ☐ En un proceso isotérmico no hay intercambio de calor con el entorno. En estos procesos la variación de energía interna coincide con el trabajo:  $\Delta U = W$

## Autoevaluación. Soluciones

✓ Un proceso isobaro ocurre a presión constante, en general podrá haber realización de trabajo ( $W = P\Delta V$ ). La variación de energía interna en este caso será:  $\Delta U = Q + W$

### Actividad 3.2

2 moles de un gas ideal son comprimidos a temperatura constante (de 298 K) poco a poco desde una presión de 1 atm hasta 4 atm. Calcula el trabajo realizado por o sobre el sistema.

- ☒  $W_{\text{sistema}} = 6866 \text{ J}$
- ☐  $W_{\text{sistema}} = -6866 \text{ J}$
- ☐  $W_{\text{sistema}} = 4356 \text{ J}$
- ☐  $W_{\text{sistema}} = -4356 \text{ J}$

### Actividad 3.3

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

Calor a volumen constante. En termodinámica llamamos transformación **isócora** a la que transcurre sin cambio en el volumen del sistema. Muchas reacciones en química transcurren sin un cambio apreciable en el volumen: neutralización de una base con un ácido en disolución acuosa... A la absorción o emisión de calor en estas condiciones las denominamos calor a **volumen** constante. Si recordamos el primer principio de la termodinámica, vemos que en este caso la variación de energía **interna** coincide con el calor a volumen constante ya que no hay realización de **trabajo** al no variar el volumen del sistema:

Calor a presión constante. En termodinámica llamamos transformación **isobara** a la que transcurre sin variación en la presión, este es el caso de muchísimas reacciones químicas que se producen en el laboratorio a presión atmosférica y que implica el concurso de gases. En este caso sí que puede haber realización de **trabajo**, por lo que deberemos tenerlo en cuenta al utilizar el primer principio de la termodinámica. El calor absorbido o cedido en estas reacciones recibe el nombre de **entalpía** de reacción.

### Actividad 4.1

Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno para dar agua y oxígeno a 298 K, indica cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

DATOS:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ · mol<sup>-1</sup>) de:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285.8$ ;  $\Delta H_f^\circ$  (kJ · mol<sup>-1</sup>) de  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) = -187.8$

- ☐ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = 196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = -296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☒ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ☐ La entalpía de reacción de la descomposición del agua oxigenada es:  $\Delta H_r^\circ = -96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

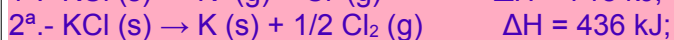
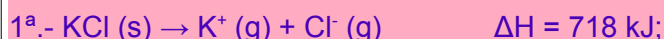
### Actividad 4.2



### Autoevaluación. Soluciones

Responde si consideras la siguiente afirmación verdadera o falsa.

Dadas las reacciones:



La entalpía de la siguiente reacción  $\text{K(g)} + \text{Cl (g)} \rightarrow \text{K}^+ \text{(g)} + \text{Cl}^- \text{(g)}$  es de -123 kJ/mol.

a) Verdadero; **b) Falso**

#### Actividad 4.3

El  $\text{CaCO}_3$  se descompone térmicamente para dar  $\text{CaO (s)}$  y  $\text{CO}_2 \text{(g)}$ .

DATOS:  $\Delta H_f^\circ \text{CaO (s)} = -635.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2 \text{(g)} = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CaCO}_3 \text{(s)} = -206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Indica qué afirmaciones son verdaderas:

☐ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de -177.8 kJ  $\cdot \text{mol}^{-1}$ .

☒ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de 177.8 kJ  $\cdot \text{mol}^{-1}$ .

☐ La variación de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48.02 g de  $\text{CO}_2$  es de 477.8 kJ  $\cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### Actividad 4.4

Las energías medias de los siguientes enlaces son:

(C-H) = 415 kJ/mol; (H-H) = 436 kJ/mol; (C-C) = 350 kJ/mol; (C $\equiv$ C) = 825 kJ/mol.

☐ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de -412 kJ/mol

☐ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de 312 kJ/mol

☒ La entalpía estándar de la reacción de hidrogenación del acetileno para formar etano será de -312 kJ/mol

#### Actividad 5.1

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

El segundo principio de la termodinámica establece límites a la interconversión de **calor** en trabajo al indicar que:

## Autoevaluación. Soluciones

«El trabajo puede convertirse en calor; sin embargo, el calor no puede convertirse por entero en trabajo»

### Actividad 5.2

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

En los procesos reversibles y a temperatura constante, la variación de la entropía equivale al calor que intercambia el sistema dividido por la temperatura absoluta.

En los procesos irreversibles, la variación de entropía es siempre mayor que el valor anterior.

Las transformaciones que se producen en el universo son irreversibles, por tanto, la variación de entropía en el universo es siempre positiva.

### Actividad 5.3

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

En un determinado sistema hay 12537 microestados posibles. ¿Cuál es la entropía de este sistema?

Usa la nomenclatura científica con dos decimales.

**1.30E-22 J/K**

### Actividad 5.4

Indica en qué casos aumentará la entropía:

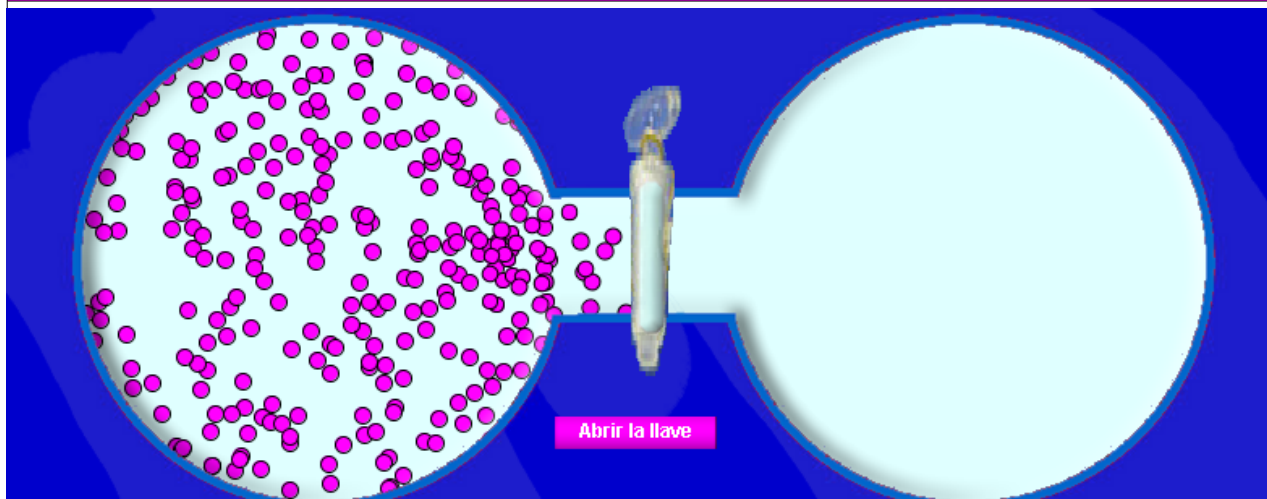
- ☒ La disolución de azúcar en agua
- ☐ La fotosíntesis:  $6 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s}) + 6 \text{ O}_2 (\text{g})$
- ☒ La evaporación de agua
- ☐  $2 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

### Actividad 5.5

Lee el siguiente párrafo y rellena los espacios en blanco.

Un proceso espontáneo es un proceso que tiene lugar cuando se deja que un sistema evolucione por sí mismo; una vez que comienza, no es necesaria ninguna acción para hacer que el proceso continúe. Por el contrario, un proceso no espontáneo no se produce a menos que intervenga un agente externo.

### Actividad 5.6

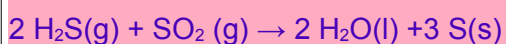


Imagina que tienes dos bulbos de vidrio separados inicialmente; uno de los bulbos tiene un gas ideal y en el otro se ha realizado el vacío. Si abrimos la llave para que el gas pueda pasar al segundo bulbo:

- ☐ La energía cinética de las partículas aumenta
- ✓ La energía interna permanece constante
- ☐ Se realiza trabajo en este proceso
- ✓ El proceso es espontáneo
- ☐ Cambia la entalpía del sistema

### Actividad 5.7

Dada la reacción:



Indica si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones.

Datos:  $\Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = -20.63 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f[\text{SO}_2(\text{g})] = -296.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $S^\circ[\text{H}_2\text{S}(\text{g})] = 205.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = 248.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 69.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S^\circ[\text{S}(\text{s})] = 31.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

- ☐ La reacción no será espontánea
- ✓ La variación de entropía estándar en esta reacción es de  $-424.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ✓ La variación de energía libre (o de Gibbs) estándar es de  $-106.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Actividad 5.8

Conociendo los siguientes datos: Entalpía de combustión del etano(g):  $\Delta H^\circ = -1559 \text{ kJ/mol}$ ; en-

### Autoevaluación. Soluciones

entalpía de combustión del eteno(g):  $\Delta H^\circ = -1410,9 \text{ kJ/mol}$ ; entalpía de formación del agua(l):  $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$  y entalpía de formación del dióxido de carbono(g):  $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$ . Variación de entropía en el proceso  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ :  $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/K}$ . Señala las afirmaciones que consideres correctas:

- ☒ El proceso  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  será espontáneo en condiciones estándar
- ☐ La entalpía de formación estándar del etano(g) será de  $-123 \text{ kJ/mol}$
- ☒ La entalpía de formación estándar del eteno(g) será de  $+52,3 \text{ kJ/mol}$

### Actividad 6.1

Deseamos saber el calor de neutralización entre el hidróxido de bario y el ácido clorhídrico, así como el equivalente en agua del calorímetro usado. Para ello se hacen dos experiencias con diferentes concentraciones de reactivos y diferentes volúmenes. El resultado se muestra en la tabla:

	[Ba(OH) <sub>2</sub> ] (mol/L)	Vol Ba(OH) <sub>2</sub> (ml)	[HCl] (mol/L)	Vol HCl (ml)	$\Delta T$ (°C)
1a experiencia	0.150	100	0.300	100	1.83
2a experiencia	0.100	100	0.200	100	1.22
3a experiencia	0.150	200	0.300	200	1.91
4a experiencia	0.300	100	0.200	100	1.22

- ☐ El equivalente en agua del calorímetro es de 30 g
- ☒ El equivalente en agua del calorímetro es de 20 g
- ☒ El calor de neutralización es de  $-26,8 \text{ kcal/mol}$  de  $\text{Ba(OH)}_2$
- ☐ El calor de neutralización es de  $-13,4 \text{ kcal/mol}$  de  $\text{Ba(OH)}_2$
- ☒ En la última experiencia el hidróxido de bario está en exceso

### Comprueba lo que sabes

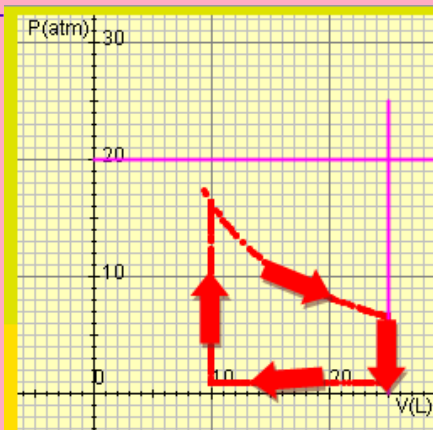
1.- ¿En cuál de estos sistemas no hay intercambio de materia?

- ☐ Sistema aislado
- ☒ Sistema cerrado
- ☐ Sistema abierto

## Autoevaluación. Soluciones

2.- Una máquina térmica realiza el siguiente ciclo termodinámico, ¿cuál de las siguientes aseveraciones es verdadera?

- ☐ La máquina realiza trabajo
- ☒ Se realiza trabajo sobre la máquina
- ☐ El trabajo realizado por la máquina es de 100 J
- ☐ El calor cedido por la máquina en este ciclo es de 200 J



3.- Cuando se quema 1 mol de metano ( $\text{CH}_4$ ) gaseoso se desprenden 890 kJ de calor. A partir de los datos de la tabla, indica cuál es la afirmación verdadera.

DATOS:



$\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol) -393.71 -285.83

- ☐ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -345 kJ/mol
- ☒ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -75 kJ/mol
- ☐ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -34.5 kJ/mol
- ☐ La entalpía de formación del  $\text{CH}_4$  gaseoso es de -45 kJ/mol

4.- El calor de neutralización entre una base fuerte y un ácido fuerte es de -13.3 kcal/mol

- ☐ Cuando mezclamos 100 ml de una disolución de NaOH de una concentración de 0.3 M y 50 ml de HCl de una disolución de una concentración de 0.2 M:
- ☐ La temperatura aumentará en 4.11 °C
- ☒ La temperatura aumentará en 1.33 °C
- ☐ La temperatura aumentará en 2.66 °C

### Tabla de entropías normales

Sustancia	J/(mol·K)
$\text{O}_2(\text{g})$	205.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	188.8
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9
$\text{CO}(\text{g})$	197.9
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.6

5.- En condiciones normales, la combustión del monóxido de carbono desprende 283.0 kJ/mol. En la tabla adjunta tienes algunas entropías normales, indica cuál de las siguientes aseveraciones es verdadera:

- ☐ Es espontánea a cualquier temperatura
- ☒ Sólo es espontánea a temperaturas mayores que 3260 K
- ☐ Nunca será espontánea

6.- ¿Cuál de las siguientes predicciones es errónea?

### Autoevaluación. Soluciones

Casos	$\Delta H$	$\Delta S$	Predicción		
1	-	+	a) espontáneo siempre (a cualquier temperatura)	⊖	a
2	-	-	b) espontáneo a temperaturas altas	⓪	b
			c) espontáneo a temperaturas bajas	⊖	c
3	+	+	d) no espontáneo a temperaturas bajas	⊖	d
			e) espontáneo a temperaturas altas	⊖	e
4	+	-	f) no espontáneo siempre (a cualquier temperatura)	⊖	f