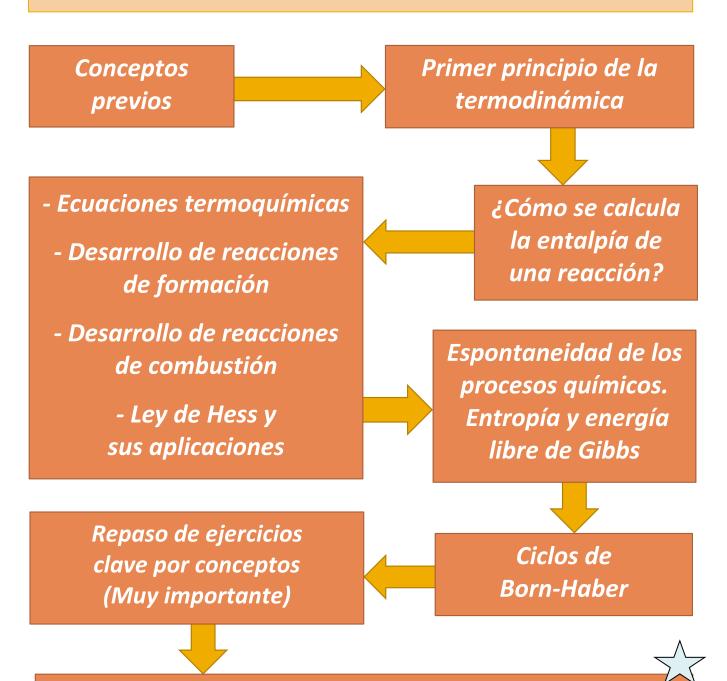
## TEMA 6. TERMOQUÍMICA

## ¿Cómo vamos a estudiar este tema? ¡Sigue el diagrama!



"Una química para Todos". Cuaderno de ejercicios. Buscando el 10

<u>Libro adicional</u> con 130 ejercicios diseñados y explicados para repasar cada concepto y preparar las Pruebas de Acceso a la Universidad

**Advertencia**: Este tema pertenece al libro "Una química para todos. Tercera edición. Versión ampliada" cuyo contenido se encuentra registrado en la propiedad intelectual, reservándose derechos de autor. De esta manera, no se consentirá el plagio y/o distribución sin consentimiento del propietario.

## 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·ΔV
- *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 kJ = 1000 J**.

Aunque también podrías encontrarte algún problema donde se trabaje en calorías. **1cal = 4,184 J** 

Quiero recordar el *principio de conservación de la energía*: "La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma" y que existen 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 del universo lo denomina *entorno*. La frontera que separa un sistema de su entorno se llama *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...). 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*).

Ahora 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 <u>energía interna</u> (U), que toma un valor característico para cada estado y que aumenta cuando el sistema <u>absorbe calor o soporta un</u> trabajo. Matemáticamente puede expresarse como:  $\Delta U = q + w$ 

<u>La variación de la energía interna</u> también la entendemos como la energía absorbida o desprendida en un proceso <u>a volumen constante</u> ( $\Delta V = 0$ ). Vamos a demostrarlo:

Teniendo en cuenta que  $w = -p \cdot \Delta V$  podríamos decir que  $\Delta U = q - p \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta U = q_v$ 

La variación de entalpía la entendemos como la energía absorbida o desprendida en un proceso a presión constante ( $\Delta p = 0$ ). Vamos a demostrarlo:

**Entalpía (H) = U + p · V**; Al ser una **función de estado**, podemos conocer sus variaciones, así que vamos a tomar incrementos de esta ecuación y relacionarla con la fórmula  $\Delta U = q + w$ :

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

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

ΔH > 0 Endotérmico: Absorbe energía

ΔH < 0 Exotérmico: Desprende Energía

Ambas magnitudes,  $\Delta H$  (q<sub>p</sub>) y  $\Delta U$  (q<sub>v</sub>), están relacionadas por la siguiente ecuación:  $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$  donde  $\Delta n$  es la variación de moles <u>GASEOSOS</u> y R = 8,31 J · K<sup>-1</sup>· mol<sup>-1</sup>

- Calcula la cantidad de energía desprendida en la oxidación a 400 °C de 60,2 g de  $SO_2$  para formar  $SO_3$  según: 2  $SO_2$  (g) +  $O_2$  (g)  $\rightarrow$  2  $SO_3$  (g)  $\Delta H$ = -198, 2 kJ Masas atómicas: S=32 ; O=16
- a) Cuando la reacción se realiza a presión constante:
- b) Cuando la reacción se realiza a volumen constante:
- a) Como nos piden la energía desprendida a presión constante, nos están preguntando por el concepto de entalpía (aunque a partir de ahora lo omitamos, nos seguimos refiriendo a variación de entalpía). La entalpía de arriba está referida a cada uno de los coeficientes estequiométricos, de manera que se desprenden 198,2 kJ por cada 2 moles de SO<sub>2</sub>. Así que:

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

Este concepto de estequiometría lo seguiremos trabajando a lo largo del tema

b) A volumen constante no están preguntado por el concepto de energía interna. Así que:

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

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

- Una Química Para Todos 3 - Preparación Experta en Química Bachillerato y Pruebas de Acceso Universidad @QuimicaPau − ACADEMIA OSORIO: Calle Sol № 10 (Bajo) − GRANADA − 644886259

## 3. ¿Cómo se calcula la entalpía de una reacción?

#### - A partir de entalpías de formación

 $\Delta H = \Sigma n \cdot \Delta H_f^\circ$  (productos) -  $\Sigma n \cdot \Delta H_f^\circ$  (reactivos)

Donde  $\Sigma$  significa "la suma de " y n son los coeficientes estequiométricos

Pero... ¿Qué es 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. Como está referida a un mol de una sustancia en concreto, sus unidades son kJ/mol.

Es importante que sepas que por convenio, a los elementos químicos puros en su forma más estable en condiciones estándar, se le asigna el valor 0.  $C(s), O_2(g), N_2(g), H_2(g)... \rightarrow \Delta H_f = 0$ 

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

$$CH_4(g) + 4 Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4 HCl(g) \&\Delta H=?$$

 $\Delta H_f^{\circ}$  (kJ/mol):  $CH_4(g) = -74.9$ ;  $CCI_4(g) = -106.6$ ; HCI(g) = -92.3

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

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

 $Cl_2$  es un elemento puro,  $\Delta H_f = 0$ 

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

## - A partir de las entalpías de enlace

 $\Delta H = \Sigma$  (Energía de los enlaces rotos) –  $\Sigma$  (Energía enlaces formados)

Pero... ¿Qué es 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.

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

$$CH_4(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g) \& \Delta H = ?$$

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

 $\Delta H = \Sigma$  (Energía de los enlaces rotos) – (Energía enlaces formados)

Ya hemos visto dos formas de calcular la entalpía de una reacción. Aunque parezca fácil, te sorprendería la cantidad de veces que se falla por introducir mal los datos en la calculadora...

Ahora os presento lo que yo creo que es fundamental para la resolución de problemas de este tema de cara a los exámenes y es en lo que la mayoría de la gente se lía mucho y se equivoca.

Es muy importante que tengas recursos para poder resolver los problemas adecuadamente:

- ✓ Saber manejar las ecuaciones termoquímicas y sus relaciones estequiométricas.
- ✓ Ser capaz de comprender y desarrollar reacciones a partir de una serie de conceptos claves tales como reacciones de formación y combustión y sus entalpías correspondientes.
- ✓ Comprender las aplicaciones de la ley de Hess y en qué problemas debemos usarlas.
- ✓ Mirar los datos que nos dan en cada problema, ya que dan pistas acerca de su resolución.

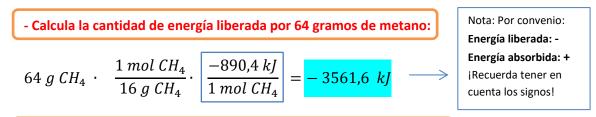
Vamos a intentar tratarlas por separado y después haremos un ejercicio en conjunto:

## 4.1. 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.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H^\circ = -890,4 \text{ kJ} \longrightarrow \begin{cases} \text{(°) Condiciones estánda} \\ \text{Suele ser 1 atm y 25°C} \\ \text{(temperatura habitual)} \end{cases}$$

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 (por ejemplo), se deprende esa cantidad de energía. Este hecho nos permitirá resolver muchos ejercicios del tipo:



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

$$-2000kJ \cdot \left[ \frac{1 \ mol \ CH_4}{-890,4 \ kJ} \right] \cdot \frac{16 \ g \ CH_4}{1 \ mol \ CH_4} = \frac{35,94 \ gramos}{1000 \ gramos}$$

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 <u>cambia de signo</u> (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.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \Delta H = -890,4 kJ$$
 $2CH_4 + 4O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O \Delta H = -1780,8 kJ$ 

Ya te va sonando a lo que hacemos en los ejercicios de la ley de Hess cuando nos conviene ¿verdad? ¡Después lo practicaremos!

## 4.2. 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. ¡Ten siempre presente la definición!

Ahora TÚ tienes que saber desarrollar una ecuación termoquímica que se ajuste a esa definición. Por ejemplo, vamos a desarrollar la <u>reacción de formación del NH<sub>3</sub>:</u>

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow NH_3$$
  $\Delta H = -46,11 \text{ kJ} = \frac{\Delta H_f NH_3 = -46,11 \text{ kJ/mol}}{\Delta H_f NH_3 = -46,11 \text{ kJ/mol}}$ 

Vamos a analizarla detenidamente. ¿Por qué la llamamos reacción de formación del NH<sub>3</sub>?

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 NH<sub>3</sub>... ¿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 NH<sub>3</sub>, por eso lo hemos ajustado dándole el coeficiente 1 y colocándolo en los productos) a partir de sus elementos componentes (en este caso H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>). Por lo tanto, podemos concluir que la entalpía general de esa reacción es -46,11 kJ pero ADEMÁS es la entalpía de formación del NH<sub>3</sub> PERO en kJ/mol porque está referida a un mol de NH<sub>3</sub>.

## 4.3. 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<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Teniendo esto en cuenta esta definición:

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

$$\Delta H_{formación} C_8 H_{18} = -264 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} CO_2 = -393,5 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2O = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

¿Cómo lo hacemos? Sabemos que el octano reaccionará con  $O_2$  para formar  $CO_2$  y  $H_2O$  y la vamos a desarrollar para 1 mol de octano para que se ajuste perfectamente a la definición de combustión ya dada. Así podemos llamarla <u>reacción de combustión del  $C_8H_{18}$ :</u>

$$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$

#### 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 han quedado a la derecha (25) y compensamos a la izquierda (25/2).

Nos ha venido genial tener que desarrollarla porque el problema nos proporciona todas entalpías de formación de la reacción, luego solo tenemos que aplicar la ya estudiada fórmula:

$$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$$

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

 $\Delta H= (8 \text{mol} \cdot \Delta H_f CO_2 + 9 \text{mol} \cdot \Delta H_f H_2 O) - (1 \text{mol} \cdot \Delta H_f C_8 H_{18})$ 

ΔH= [8mol · (-393,5 kJ/mol) + 9mol · (-285,8 kJ/mol)] – 1mol· (-264 kJ/mol)

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

Esa es la entalpía general para esa reacción en concreto (por eso está expresada en kJ) pero.... ¿Podemos decir que es también la entalpía de combustión del  $C_8H_{18}$ ? Pues efectivamente ¡**Sí**!, puesto que la hemos sacado de su reacción de combustión como ya hemos hablado.

$$\Delta H = -5456,2 \text{ kJ} = \frac{\Delta H_c C_8 H_{18} = -5456,2 \text{ kJ/mol}}{2}$$

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

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

$$1 g C_8 H_{18} \cdot \frac{1 mol C_8 H_{18}}{114 g C_8 H_{18}} \cdot \frac{-5456,2 kJ}{1 mol C_8 H_{18}} = -47,86 kJ$$

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 de  $C_8H_{18}$  equivale a 114 g de  $C_8H_{18}$ .

## 4.4. Ley de Hess y sus aplicaciones

"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.

Vamos a lo práctico y aplicar todo lo aprendido en estos 3 puntos:

- A partir de los datos de abajo, calcula la variación de entalpía de la siguiente reacción:

$$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8 \Delta H=?$$

 $\Delta H_{combustión} C_3 H_8 = -2219,9 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} CO_2 = -393,5 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_{formación} H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_2 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_3 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_3 O = -285,8 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta H_3 O = -28$ 

Lo primero y más sencillo cuando nos piden la entalpía de una reacción siempre es pensar en calcularla a partir de entalpías de formación o de enlace, pero no disponemos de esos datos sino de la entalpía de formación del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y la de combustión del C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Podemos resolverlo si hemos entendido los conceptos trabajados en estos puntos y sabemos aplicarlos:

-Desarrollamos las ecuaciones termoquímicas de combustión y formación (punto 4.2 y 4.3):

$$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$
  $\Delta Hc_{C3H8} = -2219,9 \text{ kJ/mol} = \Delta H_1$ 
 $C + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta Hf_{CO2} = -393,5 \text{ kJ/mol} = \Delta H_2$ 
 $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$   $\Delta Hf_{H2O} = -285,8 \text{ kJ/mol} = \Delta H_3$ 

- "Jugamos" con las reacciones haciéndoles las modificaciones pertinentes teniendo en cuenta que de igual forma varía el valor de sus entalpías (como hemos visto en el punto 4.1). Tenemos que prever que la suma de los cambios en las reacciones genere la reacción final:

Invertiremos esta reacción

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H_1 = -2219,9 \text{ kJ}$$

$$_{2}$$
  $\rightarrow$  3CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O

$$3 \cdot (C + O_2 \rightarrow CO_2)$$

$$4 \cdot (H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2 O)$$

Por tanto, cambiará este signo

$$3 \cdot \Delta H_2 = -393,5 \text{ kJ}$$

$$4 \cdot \Delta H_3 = -285,8 \text{ kJ}$$



Aplicamos los cambios y sumamos las ecuaciones: Reactivos con reactivos y productos con productos. Entre ellos se restarían.

$$3CO_2 + 4H_2O \rightarrow C_3H_8 + 5O_2$$
  $\Delta H_1 = +2219,9 \text{ kJ}$   
 $3C + 3O_2 \rightarrow 3CO_2$   $\Delta H_2 = -1180,5 \text{ kJ}$ 

$$4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4H_2O$$
  $\Delta H_3 = -1143,2 \text{ kJ}$ 

$$3C + 4H_2 \rightarrow C_3H_8$$

$$\Delta H = -103,8 \text{ kJ}$$

- Finalmente vemos como la suma de las reacciones modificadas da lugar a la reacción final que nos pide el ejercicio, por lo que la suma de las entalpías (modificadas) también dará lugar a la entalpía de la reacción final (ley de Hess).

## 5. Espontaneidad de los procesos químicos. Entropía y energía libre de Gibbs

## ¿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 ¿no?

Para justificarlo, introduciremos 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). Intuitivamente, 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 - .

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

1) 
$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta S = i$$
?

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

2) Cristal + agua → Disolución

$$\Delta S = \dot{\epsilon}$$
?

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. ΔS = +

3) 
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$$

$$\Delta S = i$$
?

**Las reacciones en fase gaseosa son muy preguntadas.** Si nos fijamos en los coeficientes, disminuye el número de moles <u>gaseosos</u>  $(4 \rightarrow 2)$ , por lo tanto disminuye el desorden.  $\Delta S = -$ 

Si invertimos las reacciones anteriores, cambia el signo de  $\Delta S$  (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:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{universo}} = (S_{\text{sistema}} + S_{\text{entorno}}) > 0$$

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"

#### Pero... ¿Cómo calculamos la variación de entropía en una reacción?

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

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

$$2 H_2 S (g) + SO_2 (g) \rightarrow 2 H_2 O (I) + 3 S (s)$$

Entropías (S°) (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>):  $H_2S(g) = 205.8$ ;  $SO_2(g) = 248.2$ ;  $H_2O(l) = 69.9$ ; S(s) = 31.8

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

 $\Delta S = (2\text{mol} \cdot S^{\circ}H_{2}O + 3\text{mol} \cdot S^{\circ}S) - (2\text{mol} \cdot S^{\circ}H_{2}S + 1\text{mol} \cdot S^{\circ}SO_{2})$ 

 $\Delta S = (2 \cdot 69.9 + 3 \cdot 31.8) - (2 \cdot 205.8 + 1 \cdot 248.2) \rightarrow \Delta S = -424.6 \text{ J/k} = -0.4246 \text{ kJ/K}$ 

**Nota:** Todos los componentes de la reacción tienen su propia entropía. Incluso el azufre que, aunque sea un elemento puro (entalpía de formación 0), tenemos que tener en cuenta su entropía. Fíjate también que las entropías aparecen con signo positivo, ya que reflejan el 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 responder a multitud de problemas y cuestiones mediante la siguiente expresión en la que se relacionan tres magnitudes termodinámicas ya estudiadas:

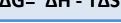
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 



A presión y temperatura constante, cuando ΔG es negativo (-) el proceso es espontáneo

ΔG es positivo (+) el proceso es no espontáneo

ΔG = 0 el proceso está en equilibrio





Y recordando 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 del desorden

Existen 4 Casos teóricos sobre espontaneidad. Los resolveremos con un "Juego de signos":

1) Exotérmico con aumento del desorden: ΔH = - / ΔS = +

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

#### Proceso espontáneo

Independientemente de la temperatura

2) Endotérmico con disminución del desorden: ΔH = + / ΔS = -

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

#### 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 <u>espontáneo</u> siempre y cuando |TΔS|>|ΔH| ya que de esta manera ΔG será negativo. Esto ocurrirá por encima de la temperatura de equilibrio.

4) Exotérmico con disminución del desorden: ΔH = - / ΔS = -

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

Será <u>espontáneo</u> siempre y cuando |ΔH|>|TΔS| ya que de esta manera ΔG será negativo. Esto ocurrirá <u>por debajo de la temperatura de equilibrio.</u>

#### <u>Temperatura de</u> <u>equilibrio (inversión)</u>:

Es la temperatura en la que el proceso está en equilibrio (ΔG=0).

A partir de ella se determina el cambio de tenendencia de la espontaneidad: Pasa de espotánea a no espontánea o viceversa.

Ocurre cuando  $\Delta H$  y  $\Delta S$  tienen el mismo signo. Se calcula:

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

- Justifica si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
- a) Una reacción exotérmica es siempre espontánea.
- b) En cualquier reacción espontánea \Delta S tiene que ser siempre positivo
- a) Falso. Una reacción exotérmica ( $\Delta H=-$ ) podría ser no espontánea ( $\Delta G=+$ ) siempre y cuando  $\Delta S$  sea negativo y la temperatura fuera elevada (por encima de la de equilibrio). Caso 4
- b) Falso. En una reacción espontánea ( $\Delta G = -$ ),  $\Delta S$  podría ser negativo siempre y cuando  $\Delta H$  sea negativo y la temperatura sea baja (por debajo de la de equilibrio). Caso 4

Vamos a hacer un <u>ejercicio práctico</u> para repasar lo estudiado anteriormente y aplicar esta última fórmula, pero esta vez en un problema numérico (la otra pregunta era de razonamiento):

- Teniendo en cuenta los valores de entalpía de formación y entropías molares de abajo, calcula para la siguiente reacción:  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(I)$
- 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}_{formación} (kJ/mol): CH<sub>4</sub> (g)= -74,8; CO<sub>2</sub> (g)= -393,5; H<sub>2</sub>O (l) = -285,5

S^{\circ} (J · mol <sup>-1</sup>· K <sup>-1</sup>): CH<sub>4</sub> (g) = 186, 3; CO<sub>2</sub> (g) = 213, 7; H<sub>2</sub>O (l) = 69, 9; O<sub>2</sub> (g) = 205, 1
```

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

```
\Delta H = \Sigma \, n \cdot \Delta H^{\circ}_{f} \, (productos) - \Sigma \, n \cdot \Delta H^{\circ}_{f} \, (reactivos)
\Delta H = \, (1mol \cdot \Delta H_{f} \, CO_{2} + 2mol \cdot \Delta H_{f} \, H_{2}O) - (1mol \cdot \Delta H_{f} \, CH_{4})
\Delta H = \, [1 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,5)] - 1 \cdot (-74,8) = -889,7 \, kJ
```

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

```
\Delta S = \Sigma \, \mathbf{n} \cdot S^{\circ} \, (\text{productos}) - \Sigma \, \mathbf{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 69,9) - (1 \cdot 186,3 + 2 \cdot 205,1) \rightarrow \Delta S = -243 \, \text{J/k} = -0,243 \, \text{kJ/K}
```

c) ΔG= ΔH - TΔS

Ojo! Si no pasas ΔS de J/k a kJ/K estará mal ya que ΔH está en kJ

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

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

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

Es decir, 3661,3 K 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.

## 6. Ciclos de Born-Haber:





Para finalizar el tema os presento los dos tipos de ciclos de Born-Haber que suelen preguntar en los exámenes, con su esquema y su cálculo de entalpía de formación o energía reticular. ☺☺

S= Energía de sublimación

D= Energía de disociación molecular

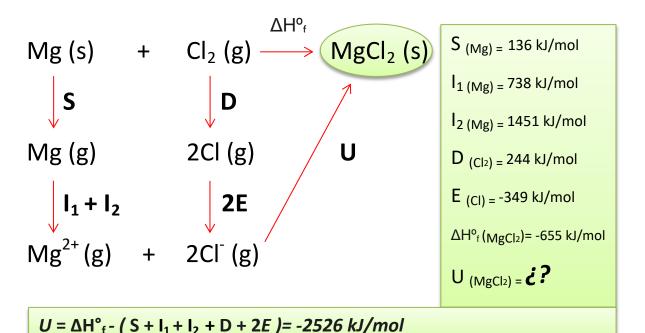
I= Energía de ionización

E= Afinidad electrónica

U= Energía reticular

 $\Delta H_{f}^{o}$  = Entalpía de formación

Na (s) + 
$$\frac{1}{2}$$
 F<sub>2</sub> (g)  $\frac{\Delta H^{\circ}_{f}}{A}$  NaF (s)  $\frac{1}{2}$  NaF (s)  $\frac{1}{2}$ 



## 7. REPASO DE EJERCICIOS CLAVE POR CONCEPTOS







Concepto de repaso: Calores de reacción a presión constante (ΔH) y a volumen constante (ΔU) (I)

1. Para la siguiente reacción:  $C_4H_{10}$  (g) +  $\frac{13}{2}O_2$  (g)  $\Rightarrow$  4  $CO_2$  (g) + 5  $H_2O$  (l)  $\Delta H=$  -2875,8 kJ

Calcula la cantidad de energía desprendida a 25°C al emplearse 50 g 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<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; Masas atómicas: O= 16

 a) La energía desprendida a presión constante, hace referencia al concepto de entalpía (ΔΗ). Sabemos que la reacción desprende 2875,8 kJ a presión constante para 13/2 mol de O₂, así que debemos calcular la energía desprendida para 50 g de O<sub>2</sub>:

$$50 g O_2 \cdot \frac{1 mol O_2}{32 g O_2} \cdot \boxed{\frac{-2875,8 \, kJ}{\frac{13}{2} \, mol O_2}} = -691,3 \, kJ$$

b) La energía desprendida a volumen constante, hace referencia al concepto de energía interna ( $\Delta U$ ). Aplicamos la fórmula que relaciona ambos calores ( $\Delta H$  y  $\Delta U$ ):

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

$$\Delta U = -691.3 \text{ kJ} - (-3.5 \text{ mol} \cdot 0.00831 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = -682.63 \text{ kJ}$$

Concepto de repaso: Calores de reacción a presión constante (ΔΗ) y a volumen constante (ΔU) (II)

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

$$C_6H_6$$
 (I) +  $\frac{15}{2}$   $O_2$  (g)  $\rightarrow$  6  $CO_2$  (g) + 3  $H_2O$  (I)  $\Delta U = -3270,35$  kJ

Datos: R= 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; Masas atómicas: O= 16

Aplicamos la fórmula que relaciona ambos calores ( $\Delta H$  y  $\Delta U$ ):  $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ 

$$\Delta H = -3270,35 \text{ kJ} + (-1,5 \text{ mol} \cdot 0,00831 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}) = -3274,06 \text{ kJ}$$

Sabemos que la reacción desprende 3274,06 kJ a presión constante para 15/2 mol de O₂, así que debemos calcular los gramos de O<sub>2</sub> para desprender 1000 kJ:

$$-1000 \, kJ \cdot \boxed{\frac{\frac{15}{2} \, mol \, O_2}{-3274,06 \, KJ}} \cdot \frac{32 \, g \, O_2}{1 \, mol \, O_2} = 73,30 \, g \, O_2$$

Concepto de repaso: Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de entalpías de formación (I)

- 3. Dada la reacción Fe (s) +  $H_2O$  (g)  $\rightarrow$  FeO (s) +  $H_2$  (g)
- a) Calcula la variación de entalpía estándar de la reacción.
- b) Calcula los gramos de Fe necesarios para desprender 4,508 kJ en la reacción anterior.

Datos:  $\Delta H_f^{\circ}$  (kJ/mol):  $H_2O$  (g)= -241,8; FeO (s)= -267. Masas atómica: Fe= 55,9;

Fe (s) + 
$$H_2O(g) \rightarrow FeO(s) + H_2(g)$$

a)  $\Delta H = \Sigma n \cdot \Delta H^{\circ}_{f}$  (productos)  $-\Sigma n \cdot \Delta H^{\circ}_{f}$  (reactivos)

$$\Delta H = 1 \text{mol} \cdot \Delta H_f \text{ FeO} - 1 \text{mol} \cdot \Delta H_f H_2 O$$

$$\Delta H = 1 \text{mol} \cdot (-267 \text{ kJ/mol}) - 1 \text{mol} \cdot (-241,8 \text{kJ/mol}) = -25,2 \text{ kJ}$$

b) Puesto que 1 mol de Fe desprende 25,2 kJ, para desprender 4,508 kJ necesitaremos:

$$-4,508 kJ \cdot \boxed{\frac{1 mol Fe}{-25,2 kJ} \cdot \boxed{\frac{55,9 g Fe}{1 mol Fe}} = \mathbf{10} g Fe}$$

Concepto de repaso: Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de entalpías de formación (II)

- 4. La tostación de la pirita se produce según:  $4 \text{ FeS}_2$  (s) +  $11 \text{ O}_2$  (g)  $\Rightarrow$   $2 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$  (s) +  $8 \text{ SO}_2$  (g)
- a) Calcula la entalpía de reacción estándar.
- b) Calcula la cantidad de calor, a presión constante, desprendida en la combustión de 25 g de pirita del 90 % de riqueza en peso.

Datos:  $\Delta H_f^{\circ}$  (kJ/mol):  $FeS_2(s) = -177'5$ ;  $\Delta H_f^{\circ} Fe_2O_3(s) = -822'2$ ;  $\Delta H_f^{\circ} SO_2(g) = -296'8$ 

Masas atómicas: Fe = 55'8; S = 32.

$$4 \text{ FeS}_2 \text{ (s)} + 11 O_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ Fe}_2 O_3 \text{ (s)} + 8 \text{ SO}_2 \text{ (g)}$$

a)  $\Delta H = \Sigma n \cdot \Delta H_f^\circ$  (productos) –  $\Sigma n \cdot \Delta H_f^\circ$  (reactivos)

 $\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f \text{ Fe}_2 O_3 + 8 \text{ mol} \cdot \Delta H_f \text{ SO}_2 - 4 \text{ mol} \cdot \Delta H_f \text{ FeS}_2$ 

 $\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot (-822'2 \text{ kJ/mol}) + 8 \text{ mol} \cdot (-296'8 \text{ kJ/mol}) - 4 \text{ mol} \cdot (-177'5 \text{ kJ/mol}) = -3308,8 \text{ kJ}$ 

b) Puesto que 4 mol de FeS<sub>2</sub> desprenden 3308,8 kJ, 25 g de pirita (90% FeS<sub>2</sub>) desprenderán:

25 g pirita · 
$$\frac{90 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}}$$
 ·  $\frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,8 \text{ g FeS}_2}$  ·  $\frac{-3308,8 \text{ kJ}}{4 \text{ mol FeS}_2} = -155,36 \text{ kJ}$ 

Concepto de repaso: Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de entalpías de enlace (I)

5. A partir de las entalpias de enlace, calcula la variación de entalpía para la reacción:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Datos: Entalpías de enlace (kJ/mol): C=0 (707); O=O (498); H-O (464); C-H (414)

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
 ¿ $\Delta H$ ?

 $\Delta H= \Sigma$  (Energía de los enlaces rotos) – (Energía enlaces formados)

$$\Delta H = (1 \text{mol} \cdot \textcolor{red}{4} \cdot 414 \text{ kJ/mol} + 2 \text{mol} \cdot \textcolor{red}{1} \cdot 498 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{mol} \cdot \textcolor{red}{2} \cdot 707 \text{ kJ/mol} + 2 \text{mol} \cdot \textcolor{red}{2} \cdot 464 \text{ kJ/mol}) = -618 \text{ kJ}$$

Número de enlaces

Concepto de repaso: Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de entalpías de enlace (II)

6. A partir de las entalpias de enlace, calcula la variación de entalpía para la reacción:

Datos: Entalpías de enlace (kJ/mol): (C-C) = 347; (C $\equiv$ C) = 830; (C-H)=415; (H-H)=436

$$CH_3C\equiv CH$$
 + 2  $H_2$   $\rightarrow$ 

 $\Delta H = \Sigma$  (Energía de los enlaces rotos) – (Energía enlaces formados)

 $\Delta H= 1 \text{ mol} \cdot (4 \cdot 415 \text{ kJ/mol} + 1 \cdot 347 \text{ kJ/mol} + 1 \cdot 830 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot 1 \cdot 436 \text{ kJ/mol}$ 

- 1 mol· (2· 347 kJ/mol + 8· 415 kJ/mol)= - 305 kJ

#### Concepto de repaso: Desarrollo de reacciones de formación (I)

7. Sabiendo que la entalpía de formación del CCI<sub>4</sub> (I) es -135,4 kJ/mol, calcula la energía liberada cuando se emplean 50 gramos de Cl<sub>2</sub> en la formación de CCI<sub>4</sub>.

Datos: Masa atómica: Cl = 35,5

Desarrollamos la <u>reacción ajustada para formar 1 mol de CCl<sub>4</sub> a partir de sus elementos</u>:

$$C + \boxed{2 Cl_2} \rightarrow CCl_4 \qquad \Delta H = \Delta H_f CCl_4 = \boxed{-135,4 \ kJ}$$

Puesto que 2 moles de Cl<sub>2</sub> desprenden 135,4 kJ, 50 g Cl<sub>2</sub> desprenderán:

$$50 \ g \ Cl_2 \cdot \frac{1 \ mol \ Cl_2}{71 \ g \ Cl_2} \cdot \frac{-135,4 \ kJ}{2 \ mol \ Cl_2} = -47,67 \ kJ$$

#### Concepto de repaso: Desarrollo de reacciones de formación (II)

8. En la reacción del oxígeno molecular gaseoso con el cobre para formar óxido de cobre (II) se desprenden 2,30 kJ 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

Desarrollamos la <u>reacción ajustada para formar 1 mol de CuO a partir de sus elementos</u>:

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CuO$$
  $\Delta H = \Delta H_f CuO =$ ?

Puesto que conocemos que se desprenden <u>2,30 kJ por cada gramo de cobre</u> en la reacción anterior, debemos calcular le energía desprendida para <u>1 mol de CuO (entalpía de formación)</u>:

$$1 \ mol \ CuO \cdot \frac{1 \ mol \ Cu}{1 \ mol \ CuO} \cdot \frac{63,5 \ g \ Cu}{1 \ mol \ Cu} \cdot \frac{-2,30 \ kJ}{1 \ g \ Cu} = -146,05 \ kJ$$

$$\Delta H_f CuO = -146,05 \, kJ/mol$$

#### Concepto de repaso: Desarrollo de reacciones de combustión (I)

9. Sabiendo que la entalpía de combustión del  $C_6H_{14}$  (I) es -4192 kJ/mol, calcula los gramos de oxígeno consumidos en la combustión de  $C_6H_{14}$  cuando se han liberado 30 kJ.

Datos: Masa atómica: O = 16

Desarrollamos y ajustamos la <u>reacción de combustión para 1 mol de  $C_6H_{14}$  sabiendo</u> que al reaccionar con  $O_2$  sus productos son  $CO_2$  y  $H_2O$ :

$$C_6H_{14} + \boxed{\frac{19}{2} O_2} \rightarrow 6 CO_2 + 7 H_2O \quad \Delta H = \Delta H_c C_6H_{14} = \boxed{-4192 \, kJ}$$

Puesto que 19/2 moles de O<sub>2</sub> desprenden 4192 kJ, para desprender 30 kJ necesitaremos:

$$-30 \, kJ \cdot \left[ \frac{\frac{19}{2} \, mol \, O_2}{-4192 \, kJ} \right] \cdot \frac{32 \, g \, O_2}{1 \, mol \, O_2} = \mathbf{2}, \mathbf{17} \, \mathbf{g} \, \mathbf{O_2}$$

#### Concepto de repaso: Desarrollo de reacciones de combustión (II)

10. En la combustión de 1 g de ácido acético (o etanoico), CH₃COOH se desprenden 14,5 kJ. Desarrolla y calcula la entalpía de combustión del ácido acético.

Datos: Masa atómica: O = 16; C=12; H=1

Desarrollamos y ajustamos la <u>reacción de combustión para 1 mol de ácido acético</u> sabiendo que al reaccionar con O<sub>2</sub> sus productos son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:

$$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$
  $\Delta H = \Delta H_c CH_3COOH = :?$ 

Puesto que conocemos que se desprenden <u>14,5 kJ por cada gramo de ácido acético</u> en dicha reacción, podemos calcular le energía para **1 mol de** CH<sub>3</sub>COOH (entalpía de combustión):

$$1 \ mol \ CH_{3}COOH \cdot \frac{60 \ g \ CH_{3}COOH}{1 mol \ CH_{3}COOH} \cdot \boxed{\frac{-14,5 \ kJ}{1 \ g \ CH_{3}COOH}} = -870 \ kJ$$

 $\Delta H_c CH_3 COOH = -870 \, kJ/mol$ 

#### Concepto de repaso: Ley de Hess (I)

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:

$$\begin{split} &N_2O_5 \ (g) + H_2O \ (I) \rightarrow 2HNO_3 \ (aq) & \Delta H^\circ = -140,2 \ kJ \\ &2H_2 \ (g) + O_2 \ (g) \rightarrow 2H_2O \ (I) & \Delta H^\circ = -571,7 \ kJ \\ &N_2 \ (g) + 3 \ O_2 \ (g) + H_2 \ (g) \rightarrow 2 \ HNO_3 \ (aq) & \Delta H^\circ = -414,7 \ kJ \end{split}$$

b) ¿Qué energía se desprende cuando se forman 10 g de HNO3 a partir de sus elementos?

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

a) Realizamos cambios sobre las reacciones que nos ofrece el ejercicio (y sus entalpías) con el objetivo de obtener la reacción que nos piden  $\rightarrow$  N<sub>2</sub> (g) + 5/2 O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g) ¿ΔH?

 $N_2O_5$  (g) +  $H_2O$  (I)  $\rightarrow$  2HNO<sub>3</sub> (aq)  $\Delta H^\circ$ = -140,2 kJ Multiplicamos · (-1)

 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(I)$   $\Delta H^\circ = -571,7 \text{ kJ}$  Multiplicamos ·  $(-\frac{1}{2})$ 

 $N_2$  (g) + 3  $O_2$  (g) +  $H_2$  (g)  $\rightarrow$  2 HNO<sub>3</sub> (aq)  $\Delta H^\circ$ = -414,7 kJ Se mantiene igual



Aplicamos los cambios y sumamos las ecuaciones y sus entalpías

2HNO<sub>3</sub> (aq) 
$$\rightarrow$$
 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l) ΔH°= + 140,2 kJ  
H<sub>2</sub>O (l)  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> (g) + 1/2 O<sub>2</sub> (g) ΔH°= + 285,85 kJ  
N<sub>2</sub> (g) + 3 O<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  2 HNO<sub>3</sub> (aq) ΔH°= - 414,7 kJ

$$N_2 (g) + 5/2 O_2 (g) \rightarrow N_2 O_5 (g)$$
  $\Delta H^\circ = + 11,35 kJ$ 

La entalpía de formación para 1 mol N2O5 (g) a partir de sus elementos es + 11,35 kJ/mol

b) El enunciado hace referencia a la reacción de formación del HNO<sub>3</sub> a partir de sus elementos:

$$N_2 (g) + 3 O_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow 2 HNO_3 (aq)$$
  $\Delta H^\circ = -414,7 \text{ kJ}$ 

$$10 \ g \ HNO_3 \cdot \frac{1 \ mol \ HNO_3}{63 \ g \ HNO_3} \cdot \frac{-414,7 \ kJ}{2 \ mol \ HNO_3} = -32,91 \ kJ$$

#### Concepto de repaso: Ley de Hess (II)

- 12. Las entalpías estándar de combustión a 25 °C del C (grafito), y del CO gaseoso son respectivamente -393 kJ/mol y -283 kJ/mol.
- a) Calcula la entalpía estándar, a 25 °C, de formación del CO gaseoso.
- b) Si se hace reaccionar a presión constante 140 g de CO con exceso de O<sub>2</sub> para formar CO<sub>2</sub> gaseoso ¿Qué cantidad de calor se desprenderá en esa reacción?

Masas atómicas: C=12; O=16.

a) Desarrollamos las reacciones de combustión para 1 mol de C (grafito) y de CO gaseoso y realizamos los cambios sobre dichas reacciones (y sus entalpías) con el objetivo de obtener la reacción que nos piden  $\rightarrow$  C (grafito) +  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  CO (g)  $\stackrel{.}{\overleftarrow{}}$   $\stackrel{.}{\overleftarrow{}}$  CH°?

C (grafito) + 
$$O_2$$
 (g)  $\rightarrow$   $CO_2$  (g)  $\Delta H^{\circ} = -393 \text{ kJ}$ 

$$\Delta H^{\circ} = -393 \text{ kJ}$$

Se mantiene igual

$$CO (g) + \frac{1}{2} O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$$
  $\Delta H^{\circ} = -283 \text{ kJ}$ 

$$\Delta H^{\circ} = -283 \text{ k}$$

Multiplicamos · (- 1)



Aplicamos los cambios y sumamos las ecuaciones y sus entalpías

C (grafito) + 
$$\varnothing_2$$
 (g)  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> (g)  $\Delta$ H° = -393 kJ

CO<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  CO (g) +  $\frac{1}{2}$   $O_2$  (g)  $\Delta$ H° = +283 kJ

C (grafito) + 
$$\frac{1}{2}$$
 O<sub>2</sub> (g)  $\rightarrow$  CO (g)  $\Delta H^{\circ} = -110 \text{ kJ}$ 

La entalpía de formación para 1 mol de CO (g) a partir de sus elementos es -110 kJ/mol.

b) El enunciado hace referencia a la reacción de combustión del CO:

CO (g) + ½ O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 CO<sub>2</sub> (g)  $\Delta H^{\circ} = -283 \text{ kJ}$   

$$140 \ g \ CO \cdot \frac{1 \ mol \ CO}{28 \ g \ CO} \cdot \frac{-283 \ kJ}{1 \ mol \ CO} = -1.415 \ kJ$$

#### Concepto de repaso: Espontaneidad de los procesos químicos (I)

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) 
$$2 \text{ Fe}_2 O_3 (s) + 3 C (s) \rightarrow 4 \text{ Fe} (s) + 3 CO_2 (g)$$
  $\Delta H > 0$ 

c) 4 NH<sub>3</sub> (g) + 5 O<sub>2</sub> (g) 
$$\rightarrow$$
 4 NO (g) + 6 H<sub>2</sub>O (g)  $\Delta$ H< 0

d) 
$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$$
  $\Delta H < 0$ 

Para justificar la espontaneidad o no de los procesos, debemos conocer el signo de la variación de entropía en función de si aumenta el desorden ( $\Delta S > 0$ ) o disminuye ( $\Delta S < 0$ ) y relacionarlo con el signo de la variación de entalpía mediante la ecuación:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ 



Proceso No Espontáneo



#### Depende de la temperatura:

Será espontáneo siempre y cuando |ΤΔS|>|ΔH| ya que de esta manera ΔG será negativo.
Esto ocurrirá por encima de la temperatura de equilibrio.

C) 
$$\Delta S > 0$$
  $\Delta H < 0$   $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 
 $- - (+\cdot +) =$ 
 $- - = -$ 

Proceso Espontáneo



#### Depende de la temperatura:

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

#### Concepto de repaso: Espontaneidad de los procesos químicos (II)

- 14. Dada la reacción:  $2 H_2 S(g) + SO_2(g) \rightarrow 2 H_2 O(l) + 3 S(s) \Delta H = -233,54 kJ$
- a) Calcule la entropía de esta reacción a 25 °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·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>):  $H_2S(g) = 205'8$ ;  $SO_2(g) = 248'2$ ;  $H_2O(l) = 69'9$ ;  $S(s) = 31'8$ 

a) Calculamos  $\Delta S$  a partir de las entropías molares de cada compuesto:

$$\Delta S = \Sigma \text{ n} \cdot S^{\circ} \text{ (productos)} - \Sigma \text{ n} \cdot S^{\circ} \text{ (reactivos)}$$
  
 $\Delta S = (2 \text{ mol} \cdot S^{\circ}H_{2}O + 3 \text{ mol} \cdot S^{\circ} S) - (2 \text{ mol} \cdot S^{\circ}H_{2}S + 1 \text{ mol} \cdot S^{\circ} SO_{2})$   
 $\Delta S = (2 \cdot 69.9 + 3 \cdot 31.8) - (2 \cdot 205'8 + 1 \cdot 248'2) = -424.6 \text{ J/ k} = -0.4246 \text{ kJ/ K}$ 

Ojo! Si no pasas  $\Delta S$  de **J/ k** a **kJ/ K** estará mal ya que  $\Delta H$  está en kJ

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

 $\Delta G$ = -233,54 kJ – [(298 K · (- 0,4246 kJ/ K)]

 $\Delta G = -107 \text{ kJ}$  Como  $\Delta G$  es negativo, el proceso es espontáneo a 25°C

c) La **temperatura de equilibrio (o inversión)** es la temperatura en la que el proceso está en equilibrio ( $\Delta G=0$ ). Por lo tanto, despejando la ecuación  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ :

$$T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|} = \frac{|233,54 \text{ kJ}|}{|0,4246 \text{ kJ/K}|} = 550,02 \text{ K}$$

Es decir, 550,02 K 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 25°C) es espontánea mientras que por encima pasa a ser no espontánea.

¿Quieres ampliar más? En el "cuaderno de ejercicios" encontrarás muchos más ejercicios de este tema clasificados por conceptos, resueltos paso a paso y cuidadosamente diseñados para afianzar la materia y preparar las Pruebas de Acceso a la Universidad... ¡¡Buscando el 10!!

# i¡YA ESTÁN DISPONIBLES LOS 2 GRANDES MANUALES ACTUALIZADOS PARA EL <u>CURSO 2016/2017!!</u>

## BACHILLERATO Y PREPARACIÓN PARA LA PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD

**DISPONIBLE EN: WWW.UNAQUIMICAPARATODOS.COM** 



FORMAS DE PAGO ACEPTADAS (ENVÍOS A TODA ESPAÑA)





