

TERMOQUÍMICA – CONCEPTOS IMPORTANTES

Repaso de algunos conceptos importantes de termoquímica.

No sustituye al estudio del tema de Termoquímica en un libro de texto.

☞ Una variable termodinámica es una **Función de Estado** cuando solo depende del estado en el que se encuentra el sistema en ese momento, independientemente de cómo haya llegado a él.

☞ Principio Cero de la Termodinámica.

Dos sistemas están en **equilibrio térmico** cuando ambos están a la **misma temperatura**.

☞ Primer Principio de la Termodinámica: Principio de Conservación de la Energía

La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma.

ENERGÍA INTERNA (U) y ENTALPÍA (H)

- La **Energía interna** de un sistema, **U**, es la energía que almacena ese sistema.
- Se estudian sus variaciones, y es una función de estado: $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$
- Es directamente proporcional a la temperatura: **si $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$.**

- **$\Delta U = Q + W$ (Primer Principio de la Termodinámica)**, donde Q = calor y W = trabajo

Desde el entorno sobre el sistema: Q > 0: calor absorbido

W > 0: trabajo de compresión: $W = P \cdot \Delta V$

Desde el sistema sobre el entorno: Q < 0 : calor cedido

W < 0: trabajo de expansión: $W = - P \cdot \Delta V$

- Tipos de procesos:

Procesos **isotérmicos**: (T cte) $\Delta U = 0$; Q = -W

Procesos **adiabáticos**: (Q = 0) Q = 0; $\Delta U = W$

Procesos **isocóricos**: (V cte) W = 0; $\Delta U = Q_v$

Procesos **isobáricos**: (P cte) $\Delta H = Q_p$ siendo **$H = U + PV$ (H: entalpía)**

Normalmente las reacciones químicas tienen lugar a presión constante, por lo que las variaciones de energía asociadas a ellas se suelen dar como **variaciones de entalpía, ΔH** .

- Como $\Delta U = Q_v$ y $\Delta H = Q_p = \Delta U + P\Delta V$, se cumple que: **$Q_p = Q_v + P\Delta V$,**

Y como $PV = nRT$ (ec. gases ideales), se cumple que: **$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$**

Y también: **$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$**

Donde Δn es la variación de moles de sustancias que están en estado gaseoso.

REPASO DE UNIDADES¹

Fuerza (F): - SI: Newton (N) - Sist. CGS ² : dina (dyn)	$F = m \cdot a$ $1 \text{ N} = 100.000 \text{ dyn} (10^5 \text{ dyn})$	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ dyn} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$
Presión (P): - SI: Pascal (Pa)³ - Sist. CGS: baria (baria) - bares (bar) 1 bar = 100.000 Pa = 1 millón de barias - atmósfera: 1 atm = 101.300 Pa ; luego 1 atm ≈ 1 bar ; además, 1 atm = 760 mmHg	$P = F/\text{superficie}$ $1 \text{ Pa} = 10 \text{ baria}$	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ baria} = 1 \text{ dyn}/\text{cm}^2 = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Energía, Q y W: - SI: Julio (J)⁴ - Sist. CGS: ergio (erg) - caloría (cal)	$W = F \cdot d$ $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$ $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ $1 \text{ erg} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

CONDICIONES NORMALES y CONDICIONES ESTÁNDAR

Son realmente términos sinónimos, y por tanto se suelen usar indistintamente, creando confusión.

- En ambos casos la **presión** es la presión “normal” atmosférica, que estrictamente no es **1 atm** sino **1 bar** (1 bar = 0,987 atm; 1 bar = 100.000 Pa). En **EBAU** se aceptará que **1 bar ≈ 1 atm**.
- En cuanto a la **temperatura**, realmente su valor no forma parte de la definición del estado normal o estándar, pero suele tomarse como **0°C** (273 K) o como **25°C** (298 K).

En **Termoquímica** los **términos estándar y normal se usan indistintamente** (es más frecuente usar “estándar”) y se refieren a las condiciones normales en un laboratorio, que son:

- Temperatura de **25 °C** (298,15 K)
- Presión de **1 bar** (100.000 Pa) (es aproximadamente **1 atm**)
- Elemento en su forma alotrópica más estable

Por tanto, cuando se habla de **entalpías estándar**, ΔH° , se refieren a **25°C** y también cuando se dan los **potenciales estándar de reducción** de los semisistemas redox (E°_{red}),

Sin embargo, cuando se trabaja **con gases** se suele tomar como condiciones normales o estándar una temperatura de **0°C**, por lo que se dice que el V de un gas en esas condiciones es de **22,4 L/mol** (mientras que a **25°C** sería de **24,4 L/mol**).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad (P = 1 \text{ atm}, n = 1); \quad V = 0,082 \cdot 273 = 22,4 \text{ L} \quad \text{o} \quad V = 0,082 \cdot 298 = 24,4 \text{ L}$$

Por tanto, **hay que fijarse siempre en el valor de la T y no asumir un valor** cuando nos hablan de condiciones normales o estándar, pues puede depender del contexto del ejercicio. En la **EBAU** se especificará el valor de la T, y los términos “normal” o “estándar” se usarán indistintamente

¹ Las unidades que proceden de nombres propios de personas se escriben con mayúscula (Newton, Pascal, Julio...), pero las que proceden de nombres comunes se escriben con minúscula (dina, baria, ergio...). Muchas de estas últimas proceden del griego: dina de dynamis (fuerza), ergio de ergon (trabajo o tarea), bar y baria de baros (peso).

² Sistema cegesimal (cm, g, s). También se denomina Gaussiano, pues fue propuesto inicialmente por Gauss en 1832.

³ En honor al físico francés Blaise Pascal.

⁴ En inglés Joule, en honor al físico inglés James Prescott Joule (1818-1889) que descubrió la relación entre la energía y el trabajo mecánico. También descubrió el efecto Joule-Thomson, y la relación entre la corriente eléctrica que atraviesa una resistencia y el calor aplicado (Ley de Joule). En su infancia, Joule fue alumno de John Dalton.

VARIACIONES DE ENTALPÍA. LEY DE HESS

- La **entalpía estándar de la reacción**, ΔH°_r , o **calor normal** de reacción, es la variación de entalpía (variación de energía a presión constante) cuando *todos los reactivos y productos se encuentran en estado normal o estándar* (1 atm, 25°C, forma alotrópica más estable).

Una reacción química ajustada en la que se incluye ΔH°_r es una **ecuación termoquímica**.

En las ecuaciones termoquímicas, es importante indicar el estado físico (sólido, líquido, gas) de las especies que intervienen, ya que los cambios de estado suponen intercambios de energía.

La entalpía de una reacción depende de su estequiometría: los coeficientes estequiométricos y el sentido de la reacción afectan al valor de la entalpía de reacción, ΔH°_r .

- La **entalpía estándar de formación**, ΔH°_f , de una sustancia es la ΔH cuando se forma 1 mol de esa sustancia *en su estado estándar*, a partir de sus elementos *también en su estado estándar*. Suelen ser negativas. Cuanto más negativas sean, más estable es el compuesto.

A la entalpía estándar de formación de los elementos en su estado estándar se le da el **valor 0**.⁵

- La **entalpía de una reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos**, teniendo en cuenta los correspondientes coeficientes estequiométricos:

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

- La ecuación anterior es una aplicación de la **Ley de Hess**: *la variación de entalpía de una reacción química es independiente de si se realiza en una sola etapa o en varias*. Esta ley permite “operar” con las ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones algebraicas (sumarlas, restarlas, multiplicarlas, dividir las e invertir las).

También es una aplicación de la Ley de Hess el **Ciclo de Born-Haber**, que describe la formación de un compuesto iónico a partir de sus elementos (un metal y un no metal) y permite calcular la energía de red del compuesto si se conoce su ΔH°_f y el resto de energías implicadas en el proceso (sublimación, disociación, ionización y afinidades electrónicas).

- La **entalpía estándar de combustión**, o calor normal de combustión, ΔH°_c , de una sustancia, es la variación de entalpía correspondiente a la combustión de un mol de esa sustancia en condiciones estándar (25°C).

La combustión de un hidrocarburo en condiciones estándar es su reacción con $O_2(g)$ para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (H_2O líquida, no vapor, porque estamos en condiciones estándar).

- La variación de entalpía asociada a los cambios de estado se denomina también **calor latente del cambio de estado**. Puede ser molar, si se refiere a un mol de sustancia, o específica, si se refiere a una cantidad de masa concreta.

- La **entalpía de enlace**, o **energía de enlace**, ΔH°_E , es la variación de entalpía, en condiciones estándar (25°C), que se desprende en la formación de un mol de enlaces a partir de los átomos aislados y en estado gaseoso. Se suelen dar en valor absoluto, es decir, con signo positivo, por lo que para una determinada reacción se cumple que:

$$\Delta H^{\circ}_r = \sum(n \cdot \Delta H^{\circ}_E)_{\text{rotos}} - \sum(n \cdot \Delta H^{\circ}_E)_{\text{formados}} = \sum(n \cdot \Delta H^{\circ}_E)_{\text{reactivos}} - \sum(n \cdot \Delta H^{\circ}_E)_{\text{productos}}$$

⁵ No es posible determinar valores absolutos de entalpía, por lo que se toma el criterio de asignar **H = 0** a las entalpías de los **elementos en su estado estándar**, y se determinan las entalpías de otras sustancias referidas a ese 0.

ENTROPÍA

- La **entropía, S**, es una función de estado que mide el grado de desorden de un sistema.⁶

Al ser una función de estado se cumple que: $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$

☞ Segundo Principio de la Termodinámica:

La S_{total} del universo siempre tiende al máximo.

Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la S_{total} del universo: $\Delta S_{\text{universo}} > 0$

Para un proceso dado, se cumple que $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$

Para un **proceso espontáneo**: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$

En un **proceso reversible**,⁷ la $\Delta S_{\text{universo}} = 0$ y por tanto $\Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{entorno}}$

Se cumple que $\Delta S = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T}$ En el SI la S se expresa en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

Los **procesos** reales son siempre **irreversibles**, y en ellos $\Delta S_{\text{universo}} > 0$

Se cumple que $\Delta S > \frac{Q_{\text{irreversible}}}{T}$

☞ Tercer Principio de la Termodinámica:

La entropía de una sustancia cristalina pura, con ordenamiento perfecto, es nula en el cero absoluto de temperatura ($T = 0 \text{ K}$).

- La **entropía molar estándar, S°** , de una sustancia se define como la entropía de un mol de esa sustancia *en condiciones estándar* (1 bar, 25°C, y forma alotrópica más estable). Se determinan experimentalmente.

En general, cuanto más complejas sean las moléculas, es decir, cuanto mayor sea su número de átomos, mayores serán las entropías molares de las sustancias.⁸

- La **variación de entropía estándar de una reacción, ΔS°_r** , puede calcularse a partir de las entropías molares estándar de reactivos y productos:

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

(En la EBAU 2024, por ser el primer año en que se retoman estos contenidos, no entrarán ejercicios en los que haya que utilizar esta fórmula)

⁶ Más técnicamente: la **entropía** es la propiedad termodinámica relacionada con la forma en la que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles microscópicos de energía disponibles; cuanto mayor es el número de posibles configuraciones de las partículas microscópicas (átomos, iones, moléculas) entre los niveles de energía en un estado particular de un sistema, mayor es la entropía de ese sistema. Cuando un gas ideal se expande para ocupar todo el V disponible, no cambia su energía interna, pero sí aumenta su S (en el volumen expandido se encuentran disponibles un mayor número de niveles de energía en los que pueden distribuirse las moléculas), y por eso el proceso es espontáneo.

⁷ Un **proceso reversible** es aquel que puede invertir su dirección con solo un cambio infinitesimal de alguna propiedad del sistema en la dirección opuesta. Un proceso que tiene lugar de forma espontánea generalmente está muy lejos de una situación de equilibrio y, por tanto, es **irreversible**.

⁸ A mayor número de átomos, mayor número de enlaces y por tanto mayor número de niveles energéticos vibracionales disponibles, y mayor entropía.

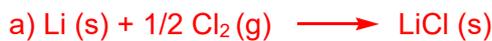
- Es posible **predecir cualitativamente** el signo de la ΔS de un proceso:
 - De forma general, la S aumenta si se forman líquidos a partir de sólidos, y si se forman gases a partir de sólidos o de líquidos. También si aumenta la T de una sustancia.
 - La S de una mezcla de gases es mayor que la de los gases por separado.
 - La S de una disolución sólido-líquido es mayor que la del disolvente y soluto por separado.
 - Por el contrario, si se disuelve un gas en un líquido la entropía disminuye.

- EN UNA REACCIÓN EN LA QUE INTERVIENEN GASES, si aumenta el número de moles de sustancias gaseosas, la entropía aumenta, y viceversa.

EJEMPLO:

☞ Justifique el signo que cabe esperar para ΔS en los siguientes procesos:

- Obtención de cloruro de litio a partir de Li (s) y Cl₂ (g).
- Sublimación de yodo molecular.
- Formación de amoníaco a partir de N₂ (g) e H₂ (g).
- Descomposición de yoduro de hidrógeno para dar yodo e hidrógeno moleculares.
- Disolución de cloruro de sodio en agua.



$\Delta S < 0$, disminuye la entropía porque se forma un sólido a partir de un gas.



$\Delta S < 0$, porque disminuye el número de moles de sustancias gaseosas.



$\Delta S \approx 0$ (aproximadamente igual a 0), porque el número de moles de sustancias gaseosas es el mismo a cada lado de la reacción. .



$\Delta S > 0$, porque al disolverse un sólido la entropía aumenta (la entropía de una disolución sólido-líquido es mayor que la del disolvente y soluto por separado).

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

- La **energía libre de Gibbs, G**, de un proceso (también llamada **entalpía libre**)⁹ es la relación entre la variación de entalpía y la variación de entropía durante el proceso, a una temperatura determinada. Se mide en Julios. Se puede calcular su variación en un proceso a T constante:

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

- La **energía libre estándar de formación, ΔG_f°** , es la variación de energía libre que se produce al formarse un mol de un compuesto a partir de sus elementos (*todos en estado estándar*).

A las ΔG_f° de los elementos en su estado estándar se les asigna el **valor 0**.¹⁰

- La **energía libre estándar de una reacción, ΔG_r°** , puede calcularse a partir de las energías libres de formación de reactivos y productos:

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

NOTA: Las ΔG_f° , se encuentran tabuladas para una temperatura de 298 K, y por tanto esta ecuación permite calcular ΔG_r° a esa temperatura.¹¹

Se cumple que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, lo que nos indica que **ΔG° varía con la T**.

- La **espontaneidad de un proceso**¹² depende de ΔH y de ΔS , y por tanto de **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

Una disminución de entalpía ($\Delta H < 0$) y un aumento de la entropía ($\Delta S > 0$) favorecen un proceso:

$\Delta G < 0$: proceso **espontáneo**
 $\Delta G = 0$ proceso **en equilibrio**
 $\Delta G > 0$: proceso **no espontáneo**

ΔH	ΔS	ΔG	Resultado
-	+	-	espontáneo a cualquier temperatura
-	-	-	} espontáneo a temperaturas bajas no espontáneo a temperaturas altas
		+	
+	+	+	} no espontáneo a temperaturas bajas espontáneo a temperaturas altas
		-	
+	-	+	no espontáneo a cualquier temperatura

⁹ A la función **G** se la denomina **energía o entalpía libre** porque representa la diferencia entre la energía de la que dispone un sistema (ΔH) y la energía no aprovechable, invertida en el cambio entrópico del sistema ($T\Delta S$), siendo así la energía realmente disponible para ser convertida en trabajo útil.

¹⁰ Al igual que ocurría con la entalpía, H, no es posible determinar valores absolutos de energía libre de Gibbs, G, por lo que se toma el criterio de asignar **G = 0** a los **elementos en su estado estándar**. Por el contrario, sí se pueden determinar valores absolutos de entropía, S, como se ha visto en la pág. 4.

¹¹ Como se indicó en la pág. 2, nota 5, la temperatura realmente no forma parte de la definición del estado estándar, sino sólo la presión (1 bar \approx 1 atm), pero los valores de las entalpías y energías libres de formación estándar, ΔH_f° y ΔG_f° , que se utilizan para calcular ΔH_r° y ΔG_r° de una reacción, están tabulados a 298,15 K, que se suele aproximar a **298 K**.

¹² Realmente, el **criterio de espontaneidad**, según el **2º Principio de la Termodinámica**, es que **$\Delta S_{\text{univ}} > 0$** .

Si suponemos un proceso a T constante: **$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sist}} + T\Delta S_{\text{entorno}}$** .

Si además se supone que los alrededores son suficientemente grandes, el intercambio de calor con ellos se puede considerar reversible, y como $Q_p = \Delta H$ y $\Delta H_{\text{entorno}} = -\Delta H_{\text{sistema}}$, se puede considerar que:

$$\Delta S_{\text{entorno}} = Q_{\text{rev}} / T = \Delta H_{\text{entorno}} / T = -\Delta H_{\text{sistema}} / T, \text{ de forma que } T\Delta S_{\text{entorno}} = -\Delta H_{\text{sistema}}$$

Por tanto, la ecuación general **$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sist}} + T\Delta S_{\text{entorno}}$**

$$\text{queda: } T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sistema}} \text{ y cambiando el signo: } -T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sist}}$$

Si se define **$G = H - TS$** , a T cte, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y por tanto **$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta G_{\text{sistema}}$**

de donde se deduce que el **criterio de espontaneidad, $\Delta S_{\text{univ}} > 0$** , se ha transformado en **$\Delta G_{\text{sistema}} < 0$**

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS y EQUILIBRIO**EN LA EBAU DE 2024 NO SE PREGUNTARÁ SOBRE ESTA PÁGINA**

Para una reacción general en fase gaseosa: $a A (g) + b B (g) \rightleftharpoons c C (g) + d D (g)$

- Cuando $\Delta G^\circ = 0$, la reacción, con sus reactivos y productos en condiciones estándar, se encontrará en equilibrio,¹³ lo cual sucederá sólo para un determinado valor de T.¹⁴
- Para describir el equilibrio en otras condiciones, no estándar, se necesita trabajar con ΔG en esas condiciones, pudiéndose demostrar¹⁵ que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

donde **Q** es el **cociente de reacción** para esas condiciones, no estándar: $Q = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

- Cuando $\Delta G = 0$, la reacción se encuentra en **equilibrio** en esas condiciones.

Como en el equilibrio $Q = K$ (constante de equilibrio)

$$\text{Si } \Delta G = 0; \quad \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K = 0; \quad \Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K$$

Esta ecuación (llamada **ec. de van't Hoff**) describe la variación de la constante de equilibrio, K, con la temperatura y, conociendo ΔG° (que a su vez puede calcularse a partir de las ΔG°_f tabuladas para reactivos y productos), permite calcular la constante K a cualquier temperatura.

NOTA (**NO PARA EBAU**): no hay que olvidar que en la ecuación de **van't Hoff**, ΔG° se refiere a condiciones estándar, mientras que **K** es la constante en las condiciones de trabajo.

Si $\Delta G < 0$ significa que la reacción directa es espontánea en las condiciones de trabajo.

Si $\Delta G > 0$ significa que la reacción directa no es espontánea en las condiciones de trabajo.

$$\text{En ambos casos se cumple que } \Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Si $\Delta G = 0$ significa que la reacción está en equilibrio en las condiciones de trabajo.

Si $\Delta G^\circ < 0$ significa que la reacción directa es espontánea *cuando los reactivos y productos se encuentran en estado estándar*, y que siempre se va a cumplir que $K > 1$.

Si $\Delta G^\circ > 0$ significa que la reacción directa no es espontánea *cuando los reactivos y productos se encuentran en estado estándar*, y que en cualesquiera condiciones se va a cumplir que $K < 1$.

Si $\Delta G^\circ = 0$ significa que la reacción estaría en equilibrio precisamente cuando los reactivos y productos se encuentren en estado estándar. Esto sucedería a un determinado valor de T para el cual $K = 1$ y $\Delta G = \Delta G^\circ = 0$.

¹³ El **equilibrio químico** es un proceso dinámico, donde tienen lugar simultáneamente las reacciones directa e inversa con la misma velocidad, de forma que aparentemente (a nivel macroscópico) no se está produciendo ningún cambio, pero a nivel molecular siguen produciéndose cambios.

¹⁴ Se vuelve a repetir aquí que la T no forma parte de la definición del estado estándar.

¹⁵ La demostración de esta ecuación puede encontrarse en cualquier libro universitario de Química.

TERMOQUÍMICA – PREGUNTAS PAU / EBAU MURCIA desde 2001, y otros ejercicios

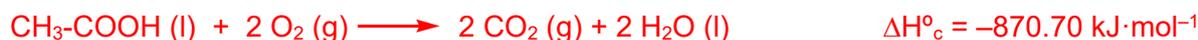
🌀 **2001 (junio)**

Sabiendo que los calores de combustión de C(s), H₂(g) y CH₃-COOH(l) son -393.13, -285.8 y -870.7 kJ·mol⁻¹, respectivamente, calcule el calor de formación a presión constante del ácido acético. Teniendo en cuenta estos datos termodinámicos: ¿será un compuesto estable?, ¿qué datos se necesitan para saber si la reacción es espontánea?

La reacción de formación del ácido acético es:



Para calcular su ΔH° mediante la **Ley de Hess**, tenemos que expresar esa ecuación termoquímica a partir de las tres ecuaciones de combustión:



Multiplicamos las dos primeras ecuaciones por 2 e invertimos la tercera, **realizando las mismas operaciones sobre los valores de las entalpías**:



Sumando las tres reacciones obtenemos la ecuación de síntesis del ácido acético y su ΔH :



Al ser un proceso exotérmico, el compuesto obtenido, CH₃-COOH es estable

Para saber si la reacción es o no espontánea se necesita conocer también la variación de entropía de la reacción.

Observaciones importantes:

- En las ecuaciones termoquímicas hay que indicar el estado físico (sólido, líquido, gas) de las especies que intervienen. Si estamos en condiciones estándar, será su estado físico a 25°C.
- Todas las reacciones deben estar correctamente ajustadas.
- Si se invierte una reacción, se cambia el signo de su ΔH . Si se multiplica o se divide por un número n, se hace lo mismo con su ΔH .
- La **combustión** de un compuesto orgánico de fórmula molecular C_xH_yO_z, en c.s. es su **reacción con O₂** para dar x moles de **CO₂ (g)** e y/2 moles de **H₂O (l)**
- Es muy importante expresar siempre las ΔH con sus unidades adecuadas (kJ·mol⁻¹)
- El calor a presión constante es la variación de entalpía: $\Delta H = Q_P$

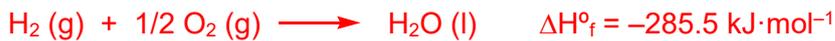
🌀 **2002 (junio)**

Dadas las entalpías de formación siguientes: CO_2 (g): $-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, H_2O (l): $-285,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y C_4H_{10} (g): $-124,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

a) Escriba las reacciones a las que se refieren estos datos.

b) Calcule el calor de combustión del C_4H_{10} .

a) Las reacciones de formación del CO_2 , H_2O y C_4H_{10} son:



b) La reacción de combustión del C_4H_{10} (gas butano) es:



Puedo calcular ΔH° a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma(n \cdot \Delta H^\circ_f)_{\text{productos}} - \Sigma(n \cdot \Delta H^\circ_f)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H^\circ_r = 4 \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 5 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^\circ_f (\text{C}_4\text{H}_{10}) - 13/2 \Delta H^\circ_f (\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ_r = 4 \cdot (-393.5) + 5 \cdot (-285.5) - (-124.7) = -2876.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La entalpía de formación del O_2 (g) es igual a 0, porque es un elemento en su estado estándar.

🌀 Si nos pidieran además calcular el **calor de combustión a volumen constante**:

El calor de combustión a volumen constante es igual a la variación de energía interna: $Q_v = \Delta U$

Sabemos que: $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ (Δn es la variación en los moles de sustancias gaseosas)

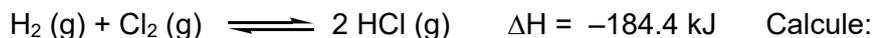
Por tanto: $-2876.8 \cdot 10^3 = Q_v + (-3.5 \cdot 8.31 \cdot 298)$; $Q_v = \Delta U = 2868132.7 \text{ J} = 2868.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ATENCIÓN: como $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH también deber ir en J, no en kJ

(En la EBAU 2024, por ser el primer año en que se retoman estos contenidos, no entrarán ejercicios en los que haya que calcular ΔU o Q_v)

2004 (junio)

Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:



- a) La energía que se desprende para producir 100 kg de cloruro de hidrógeno
 b) La entalpía del enlace H–Cl, si las entalpías de enlace H–H y Cl–Cl son 435 y 243 kJ·mol⁻¹, respectivamente.

Datos: Masas atómicas: H=1, N=35.5 (g·mol⁻¹)

El apartado a) se puede resolver de varias formas, siendo válido cualquier procedimiento que sea correcto. Por ejemplo, se puede calcular ΔH en kJ/mol, se pueden usar factores de conversión, reglas de 3, etc. Una posible forma de resolverlo es:

El peso molecular del HCl es 36,5 g·mol⁻¹, luego en 100 kg (100.000 g) habrá 2740 moles.

Según la ecuación termoquímica que da el enunciado, al formarse 2 moles de HCl se desprenden 184.4 kJ, luego al formarse 2740 moles se desprenderán

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si con 2 moles de HCl} \longrightarrow \text{se desprenden 184,4 kJ} \\ \text{Con 2740 moles de HCl} \longrightarrow \text{se desprenderán } x \text{ kJ} \end{array} \right\} x = \frac{2740 \cdot 184.4}{2} = 252628 \text{ kJ}$$

Solución: se desprenderán 252.628 kJ, o $\Delta H = -252.628 \text{ kJ}$

Si en el resultado se indica que la energía se desprende, no hace falta poner el signo negativo.

NOTA: Sería más correcto expresar el resultado en notación científica, con sólo 4 cifras significativas (ya que el dato de ΔH tiene sólo 4 cifras significativas): $\Delta H = 2,526 \cdot 10^5 \text{ kJ}$, pero en la EBAU no se va a exigir el número correcto de cifras significativas.

- b) Las **entalpías o energías de enlace** se dan con signo positivo, en valor absoluto, por lo que en una reacción se cumple que:

$$\Delta H_r^\circ = \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{rotos}} - \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{formados}} = \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{reactivos}} - \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{productos}}$$

En esta reacción se rompe un enlace H–H y un enlace Cl–Cl y se forman dos enlaces H–Cl:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_E^\circ(\text{H–H}) + \Delta H_E^\circ(\text{Cl–Cl}) - 2\Delta H_E^\circ(\text{H–Cl}) = 435 + 243 - 2\Delta H_E^\circ(\text{H–Cl}) = -184.4$$

Luego $\Delta H_E^\circ(\text{H–Cl}) = 431.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2004 (septiembre)

Calcula la energía necesaria para preparar 3 kg de óxido de calcio a partir de la descomposición del carbonato de calcio en dióxido de carbono y óxido de calcio.

Datos: ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): CO_2 (g) = $-393,5$; CaCO_3 (s) = $-1206,2$; CaO (s) = $-635,62$

Masas atómicas ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Ca=40; C=12; O=16

La reacción de formación del CaO a partir del CaCO_3 es:



Tenemos que calcular la ΔH de esta reacción, lo que se puede hacer a partir de las entalpías de formación:

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

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{CaO}) - \Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta H_r^\circ = -393,5 - 635,62 - (-1206,2) = 177,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La reacción es endotérmica. Por eso el problema habla de la "energía necesaria".

Ahora tenemos que ver cuántos moles de CaO hay en 3 kg de este compuesto:

El peso molecular del CaO es $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, luego en 3 kg (3000 g) habrá 53,6 moles

Si para formar 1 mol de CaO se necesitan 177,1 kJ, para 53,6 moles se necesitarán **9493 kJ**

Puede expresarse como Q (o ΔH) = 9493 kJ

2005 (junio)

Calcula el valor de ΔH° para la reacción $3 \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 2 \text{H}_2$, sabiendo que las energías de enlace C–H, C–C y H–H son 99, 83 y 104 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las entalpías o energías de enlace se dan con signo positivo, en valor absoluto, por lo que en una reacción se cumple que:

$$\Delta H_r^\circ = \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{rotos}} - \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{formados}} = \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{reactivos}} - \sum(n \cdot \Delta H_E^\circ)_{\text{productos}}$$

En la reacción se forma propano, C_3H_8 , $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, e H_2 , H–H, partiendo de 3 moléculas de metano, CH_4 . Por lo tanto, se rompen 4 enlaces C–H y se forman 2 enlaces C–C y dos enlaces H–H::

$$\Delta H_r^\circ = 4 \Delta H_E^\circ(\text{C-H}) - 2 \Delta H_E^\circ(\text{C-C}) - 2 \Delta H_E^\circ(\text{H-H}) = 4 \cdot 99 - 2 \cdot 83 - 2 \cdot 104 = 22 \text{ kcal}$$

Se puede dejar en kcal o se puede pasar a kJ (1 cal = 4,186 J), siendo entonces 92 kJ

2005 (junio)

Mediante la fotosíntesis se transforma dióxido de carbono y agua en hidratos de carbono, como la glucosa, obteniéndose la energía necesaria de la luz del sol. A partir de los siguientes datos tomados a 25°C y 1 at,

	CO ₂ (g)	H ₂ O (g)	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	O ₂ (g)
ΔH ^o _f (kJ·mol ⁻¹)	-393,5	-285,5	-1273,5	0
S ^o (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	213,6	69,9	212,2	205

y para la reacción: CO₂ (g) + H₂O (g) → C₆H₁₂O₆ (s) + O₂ (g)

responda a las siguientes cuestiones

a) Calcule la energía solar mínima para formar 9 g de glucosa

b) ¿Se trata de un proceso espontáneo a 298 K? Razone y justifique la respuesta.

Datos: Masas atómicas (g· mol⁻¹): C=12; O=16; H =1

Podemos calcular ΔH^o a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

$$\Delta H_r^o = \sum(n \cdot \Delta H_f^o)_{\text{productos}} - \sum(n \cdot \Delta H_f^o)_{\text{reactivos}}$$

Para ello la ecuación tiene que estar ajustada:



$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \cdot \Delta H_f^o (\text{O}_2) - 6 \cdot \Delta H_f^o (\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta H_f^o (\text{CO}_2)$$

$$\Delta H_r^o = -1273,5 + 0 - 6 \cdot (-285,5) - 6 \cdot (-393,5) = 2800,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacción es endotérmica: hay que suministrar energía, que procederá de la luz del sol.

Hay que calcular cuantos moles de glucosa hay en 9 g de este compuesto

El peso molecular de la glucosa es 180 g· mol⁻¹, luego en 9 g habrá 0,05 moles de glucosa.

Si para 1 mol de glucosa se necesitan 2800,5 kJ, para 0.05 mol se necesitarán 140,025 kJ

b) Para saber si el proceso es espontáneo, hay que calcular también ΔS^o para la reacción:

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

$$\Delta S_r^o = S^o(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 S^o(\text{O}_2) - 6 S^o(\text{H}_2\text{O}) - 6 S^o(\text{CO}_2)$$

$$\Delta S_r^o = 212,2 + 6 \cdot 205 - 6 \cdot 69,9 - 6 \cdot 213,6 = -258,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Como ΔS es negativa y ΔH es positiva, el proceso no será espontáneo a ninguna temperatura.

Por tanto, no es necesario calcular ΔG a 298 K, pero si nos lo pidieran, se haría así:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 2800,5 - 298(-258,8 \cdot 10^{-3}) = 2878 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Atención, porque ΔS habrá que expresarlo en kJ (o ΔH en J)

🌀 **2005 (septiembre)**

Para la reacción $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$:

- Calcule la entalpía estándar e indique si se trata de un proceso endotérmico.
- Calcule el cambio de entropía y la energía libre a 298 K. Indique si se trata de un proceso espontáneo a esa temperatura.
- La combustión de los productos de reacción conduce a la formación de CO_2 y H_2O . Escriba estas reacciones de combustión y calcule la energía desprendida en la combustión de 100 L (totales) de estos productos medidos a 298 K y 1 atm de presión.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $C(s) = 0$; $H_2O(g) = -241,6^*$; $CO_2(g) = -393,7$; $CO(g) = -110,5$; $H_2O(l) = -285,8$; $H_2(g) = 0$

*NOTA: la entalpía de formación del $H_2O(g)$ no sería en realidad una entalpía de formación *estándar*, ΔH_f° , porque el $H_2O(g)$ no se encuentra en su estado estándar, que es $H_2O(l)$. Este dato incluiría también la entalpía de vaporización del $H_2O(l)$ a $H_2O(g)$. En cualquier caso, se puede usar como tal en la ecuación para calcular ΔH_r (que tampoco sería una entalpía estándar de reacción). Lo mismo ocurriría con el valor de S dado para el $H_2O(g)$, que no es tampoco un valor de S estándar.

$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$: $C(s) = 43,5$; $H_2O(g) = 188,7$; $CO_2(g) = 213,6$; $CO(g) = 197,5$; $H_2O(l) = 69,9$; $H_2(g) = 130,6$

La reacción está ajustada: $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$ ¿ ΔH ?

a) La ΔH de la reacción puede calcularse a partir de las entalpías de formación:

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

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(CO(g)) + \Delta H_f^\circ(H_2(g)) - \Delta H_f^\circ(H_2O(g)) - \Delta H_f^\circ(C(s))$$

$$\Delta H_r = -110,5 - 0 - (-241,6) - 0 = 131,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ Se trata de un proceso endotérmico } (\Delta H > 0)$$

b) La ΔS de la reacción puede calcularse a partir de las entropías molares:

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

$$\Delta S_r = S^\circ_{CO(g)} + S^\circ_{H_2(g)} - S^\circ_{H_2O(g)} - S^\circ_{C(s)} = 197,5 + 130,6 - 188,7 - 43,5 = 95,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

La ΔG a 298 K se calcula con la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = 131,1 \cdot 10^3 - 298 \cdot 95,9 = 102.521,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 102,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Atención: ΔH y ΔS tienen que ir en las mismas unidades: las dos en kJ o las dos en J.

Como $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo a 298 K

c) Las reacciones de combustión del CO y del H_2 son:



Las ΔH_c pueden calcularse como en el apartado a):

$$\Delta H_c^\circ(CO) = \Delta H_f^\circ(CO_2(g)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g)) - \Delta H_f^\circ(CO(g)) = -393,7 - 0 - (-110,5) = -283,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c^\circ(H_2) = \Delta H_f^\circ(H_2O(l)) - \Delta H_f^\circ(O_2(g)) - \Delta H_f^\circ(H_2(g)) = -285,8 - 0 - 0 = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculamos los moles en 100 L de gas a 298 K y 1 atm: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $100 = n \cdot 0,082 \cdot 298$; $n = 4.1$

4.1 son los moles totales de gas, de los que la mitad (2,05 moles) serán de CO y la mitad de H_2 .

La combustión de 2,05 moles de CO produce $283,2 \cdot 2,05 = 580,6 \text{ kJ}$ y la de 2,05 moles de H_2 produce $285,8 \cdot 2,05 = 585,9 \text{ kJ}$, por lo que en total se desprenden **1166,5 kJ**

🌀 **2006 (junio)**

Las entalpías de formación estándar del CO_2 , H_2O y C_3H_8 son, respectivamente, $-393,5$; $-285,8$ y $-103,9$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Escriba la reacción de combustión del gas propano.
- Calcule la entalpía estándar de combustión del propano.
- Determine la masa de este gas necesaria (como combustible) para obtener 1000 kg de óxido de calcio por descomposición térmica del carbonato de calcio si:



Datos: Masas atómicas ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Ca=40; C=12; O=16

Suponga que en la descomposición del CaCO_3 , la ΔH (en las condiciones que tenga lugar) es igual a la ΔH° .

- La reacción de combustión del propano será:



- La ΔH° de la reacción de combustión puede calcularse a partir de las entalpías de formación:

$$\Delta H^\circ_c = \sum(n \cdot \Delta H^\circ_f)_{\text{productos}} - \sum(n \cdot \Delta H^\circ_f)_{\text{reactivos}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_c(\text{C}_3\text{H}_8) &= 3 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 5 \Delta H^\circ_f(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = \\ &= 3 \cdot (-393,7) + 4 \cdot (-285,8) - 0 - (-103,9) = -2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Como el Pm del CaO es $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en 1000 kg ($1 \cdot 10^6 \text{ g}$) habrá 17.857 moles de CaO para obtenerlos hay que descomponer los mismos moles de CaCO_3 , y como la reacción es endotérmica, se necesitarán: $178,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 17.857 \text{ moles} = 3,18 \cdot 10^6 \text{ kJ}$
Esta energía provendrá de la combustión del propano, cuya ΔH°_c es de $2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por lo que para producir $3,18 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ de energía se tendrá que quemar: $3,18 \cdot 10^6 \text{ kJ} / (2220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1432$ moles de propano. Como su Pm es de $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, esto equivale a $1432 \cdot 44 = 63.000 \text{ g}$ de propano, es decir 63 kg

2006 (septiembre)

Para una reacción química $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$:

- a) Si $\Delta H = -70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, calcule el intervalo de temperatura en el que la reacción es espontánea.
- b) Calcule la T a la que se alcanzaría el equilibrio si $\Delta H = +70 \text{ kJ}$ y $\Delta S = -140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- c) ¿Qué significan los signos de ΔH y ΔS ?

a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y se tiene que cumplir que $\Delta G < 0$ para que la reacción sea espontánea, por tanto igualamos a 0 y obtenemos el valor de T en el que $\Delta G = 0$

$$\Delta H - T\Delta S = -70 \cdot 10^3 - T \cdot (-140) = 0; \quad T = 500 \text{ K}$$

Como queremos que $\Delta H - T\Delta S < 0$; $-70 \cdot 10^3 + 140 T < 0$, esto se cumplirá para $T < 500 \text{ K}$

(ya que entonces $|\Delta H|$ será mayor que $|T\Delta S|$)

b) El equilibrio se alcanzará cuando $\Delta G = 0$

$$\Delta H - T\Delta S = +70 \cdot 10^3 - T \cdot (-140) = 0; \quad +70 \cdot 10^3 + 140 T = 0$$

No hay solución, porque T no puede ser negativa

(Si la H aumenta y la S disminuye, la reacción nunca va a ser espontánea)

c) El signo de ΔH indica si la reacción es exotérmica ($\Delta H < 0$, desprende energía) o endotérmica ($\Delta H > 0$, necesita energía), mientras que el signo de ΔS indica si en la reacción el desorden del sistema aumenta ($\Delta S > 0$) o disminuye ($\Delta S < 0$)

☞ La forma más habitual de obtener ácido acético a nivel industrial es por reacción entre el metanol y el monóxido de carbono. Calcule la entalpía estándar de dicho proceso, dibuje el diagrama entálpico e indique si es endotérmico o exotérmico.

Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -238$; $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = -485$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

La reacción de formación del ácido acético partiendo de metanol y monóxido de carbono es:



(No es ΔH_f° porque las entalpías estándar de formación se refieren a la formación de un compuesto a partir de sus elementos en estado estándar)

ΔH_r° puede calcularse a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos:

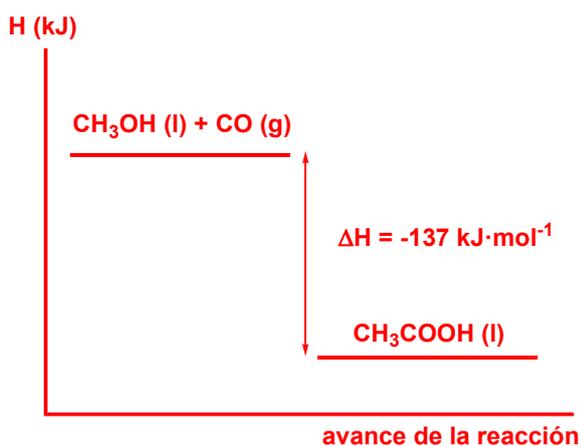
$$\Delta H_r^\circ = \sum(n \cdot \Delta H_f^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n \cdot \Delta H_f^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta H_r^\circ = -485 - (-238) - (-110) = -137 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta H_r^\circ < 0$, la reacción es exotérmica.

El diagrama entálpico sería:



En la EBAU de 2024 no se preguntarán diagramas entálpicos