
QUÍMICA

Bachillerato Internacional

Termoquímica

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. TERMODINÁMICA	2
1.1. PROCESOS TERMODINÁMICOS	2
1.1.1. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA	4
1.1.1.1. PRINCIPIO CERO	4
1.1.1.2. PRIMER PRINCIPIO	4
1.1.1.3. SEGUNDO PRINCIPIO	5
1.1.1.4. TERCER PRINCIPIO	6
1.2. TERMOQUÍMICA	6
1.2.1. ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS	8
1.2.2. TIPOS DE REACCIÓN	9
1.3. PROBLEMAS RESUELTOS	10

Capítulo 1

TERMODINÁMICA

Durante mucho tiempo se creía que el calor era un fluido imponderable pero con diferentes manifestaciones y distinto de otras entidades físicas. Gracias a las aportaciones de Joule, demostrando que el calor era una forma de transferencia de energía al igual que el trabajo mecánico, nació la **termodinámica**. Esta nueva rama de la física se encarga de estudiar las relaciones entre el calor, Q , y el trabajo, W , y las transferencias de Energía entre los sistemas físicos y su entorno.

1.1. PROCESOS TERMODINÁMICOS

Un sistema físico, o termodinámico, es la parte macroscópica del universo que es objeto de nuestro estudio, y el entorno, constituye el resto del universo con el que el sistema interacciona intercambiando materia y/o energía. Un sistema típico en química es una mezcla de sustancias que interaccionan químicamente entre sí. Los sistemas termodinámicos se clasifican en:

- Abiertos: Son aquellos que pueden intercambiar materia y energía con el entorno.
- Cerrados: Pueden intercambiar energía (calor y/o trabajo) pero no materia.
- Aislados: No existe intercambio de materia ni energía.

Las magnitudes que definen un sistema termodinámico se denominan **variables de estado**. El valor de éstas sólo depende de los estados inicial y final del sistema. Variables de estado son la presión, el volumen y la temperatura.

Los procesos termodinámicos pueden ser *irreversibles* o *reversibles*, es decir, si el proceso se realiza en un sólo sentido o no, respectivamente. Se denominan procesos

isobáricos cuando en ellos la presión no varía, *isocóricos* si no existe cambio de volumen e *isotérmicos* si es la temperatura la que no varía.

Cuando en un proceso hay intercambio de calor puede modificarse la temperatura o no. El aumento de temperatura de cualquier sustancia depende de la masa del cuerpo y de su naturaleza, es decir, cuanto mayor es el cuerpo, el aumento de temperatura necesitará más tiempo para producirse. Además, dependiendo del tipo de sustancia habrá que calentar más o menos para variar su temperatura. Este último factor es una propiedad intrínseca de la sustancia denominado **calor específico**, éste se define como la cantidad de calor necesario para aumentar en 1 kelvin de temperatura 1 kg de dicha sustancia, su unidad en el S.I. es el $J/(kg \cdot K)$.

Por tanto, la cantidad de energía transmitida a un cuerpo por medio del calor es,

$$Q = mc_e(T_f - T_i)$$

Esta expresión se denomina **ecuación fundamental de la calorimetría**, en ella, m es la masa, c_e es el calor específico, T_f es la temperatura final y T_i es la temperatura inicial.

Al igual que ocurría con el principio de conservación de la energía mecánica aquí nos aparece un principio aún más fundamental, *el principio de conservación de la energía*. Por él, la energía transferida entre dos cuerpos debe ser la misma, esto es, el calor absorbido por un cuerpo más frío debe ser el mismo al calor cedido por el cuerpo más caliente.

$$Q_{cedido} = Q_{absorbido}$$

NOTA: Tened en cuenta que esto ocurre entre dos cuerpos, uno gana y otro cede calor.

Sin embargo, los cambios de estado se producen a temperatura constante. Este resultado da lugar a una propiedad característica de cada sustancia denominada **calor latente**. El calor latente se define como la cantidad de calor necesario para que 1 kg de sustancia, realice un cambio de estado a temperatura constante. Su unidad en el S.I., de unidades es el J/kg. Esto da lugar a la expresión,

$$Q = mL$$

Siendo Q la energía transferida en forma de calor, m la masa y L el calor latente de la sustancia. Según sea el cambio de estado podemos tener L_f , L_v o L_s para la fusión, vaporización o sublimación respectivamente.

1.1.1. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

La termodinámica se asienta en cuatro principios o Leyes. Estas leyes no son de ninguna manera abstractas, realmente gobiernan nuestras vidas y la del universo; de ahí, que el catedrático de Química de la universidad de Oxford, Peter Atkins, las denomine *Las cuatro Leyes del Universo*.

1.1.1.1. PRINCIPIO CERO

Bajo este principio se otorga a la temperatura la categoría de *propiedad* del sistema, tal y como son las propiedades de presión, volumen, coordenadas, . . . y como éstas, independiente del tiempo. La propiedad de equilibrio térmico entre sistemas es *transitiva*, esto es, ***Si dos sistemas, A y B, están separados pero en equilibrio térmico cada uno de ellos con un tercero C, los sistemas A y B están en equilibrio térmico entre sí.***

1.1.1.2. PRIMER PRINCIPIO

Puesto que W y Q son formas de energía y ésta, de acuerdo con la ley de conservación de la Energía ni se crea ni se destruye sino que únicamente se transforma; se puede decir que, termodinámicamente el sistema aumentará de **energía interna**, U (Energía potencial y Energía cinética de sus moléculas), dependiendo de que el sistema absorbe o no, calor del entorno, o reciba o no, un trabajo. De acuerdo a ésta ley, el primer principio de la termodinámica se expresa matemáticamente como:

$$\boxed{\Delta U = Q + W}$$

El incremento de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor y el trabajo intercambiados con el entorno. Como convenio termodinámico moderno el trabajo y el calor se consideran positivos si aumentan la energía del sistema y negativos cuando la disminuyen.

Puesto que las reacciones químicas se llevan a cabo a presión o volumen constante, el trabajo suele ser mecánico de expansión o compresión y se define como $W = -p_{ext}\Delta V$. Por tanto, si el sistema se expande, $W < 0$, y si por el contrario se comprime, el $W > 0$.

- Si $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$, esto implica que es imposible producir W sin consumir una cantidad equivalente de energía calorífica.
- Si $V = \text{cte}$, entonces el $W = 0$ y la variación de energía interna se debe a la energía intercambiada mediante calor con el entorno, $\Delta U = q_v$, llamándose a este calor, *calor de reacción a volumen constante*.

- Si $P = \text{cte}$ se introduce una nueva función de estado denominada entalpía, H . Quedando entonces que el *calor de reacción a presión constante* es igual a la variación de entalpía, $\Delta H = q_p$. Siendo $H = U + pV$, donde podemos observar que el valor de H es siempre superior al de U en una cantidad pV , denominada energía potencial atmosférica.

En las reacciones donde existen líquidos o sólidos la $\Delta V \approx 0$ y $\Delta H \approx \Delta U$. Sin embargo en las reacciones entre gases y considerando éstos ideales, la variación de entalpía nos queda,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu_{\text{gases}} RT \implies Q_p = Q_v + \Delta \nu_{\text{gases}} RT$$

Donde $\Delta \nu$ es el aumento del número de moles de sustancias gaseosas implicadas en la reacción, $\Delta \nu = \sum n_{\text{prod}} - \sum n_{\text{reac}}$. Como vemos los procesos a presión constante son siempre mayores que los de volumen constante, esto es consecuencia de la existencia de un trabajo de expansión y sólo cuando la variación de volumen es despreciable, ambos procesos son iguales. Puesto que el calor molar se expresa como $Q = nC\Delta T$, siendo Q el calor suministrado a la sustancia, n el número de moles y C la capacidad calorífica molar, la relación entre calores molares a P y V constante es:

$$C_p = C_v + R$$

1.1.1.3. SEGUNDO PRINCIPIO

Termodinamicamente todo sistema evoluciona en el sentido en que aumenta el desorden, para este concepto la termodinámica define un concepto denominado **entropía**, propiedad macroscópica, función de estado y que en sentido estricto nos da idea de la reversibilidad de un proceso determinado. Sus unidades son los Clausius o Julios/K. Diferencialmente, el cambio de entropía de uno a otro estado viene dado por,

$$S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T} \rightarrow dS = \frac{dQ_r}{T}$$

La entropía es función de dos sumandos, el primero función de la Temperatura y el segundo del volumen; en cualquier caso, el incremento de cualquiera de ellos provoca el aumento de la entropía.

En un proceso reversible la $\Delta S_{\text{universo}} = 0$ por que la absorción de calor es isotérmica (T^a constante), sin embargo, en un proceso irreversible la absorción de calor no es isotérmica y provoca que la $\Delta S > 0$. Por tanto, el segundo principio de la termodinámica establece que **En cualquier proceso, la ΔS debe ser ≥ 0 . Solo será igual a cero si el proceso es reversible (sistema en equilibrio) y mayor**

que cero si el proceso es irreversible (espontáneo).

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} \geq 0$$

La entropía admite una interpretación molecular y estadística gracias al físico austriaco Ludwig Boltzman. Cuando un sistema de muchas partículas ha llegado al equilibrio, sus variables macroscópicas no cambian, sin embargo, habrá un mayor o menor número de configuraciones microscópicas compatibles con él. El peso relativo de esos estados dentro del total de estados constituye una medida de la probabilidad del correspondiente macroestado. Siendo P la probabilidad, la $S = k \ln P$, donde k es la constante de Boltzman. Admitiendo que un macroestado está más ordenado cuanto menor número de configuraciones contiene, entonces la S es una medida del desorden interno. De ahí que $S_{sólido} < S_{líquido} < S_{gas}$.

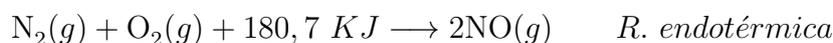
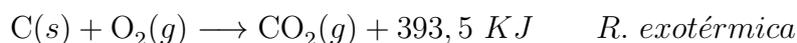
Este principio impone que el flujo de calor es siempre unidireccional, desde los cuerpos de mayor temperatura a los de menor, hasta alcanzar el equilibrio térmico.

1.1.1.4. TERCER PRINCIPIO

Esta Ley no introduce una nueva función termodinámica como las anteriores pero sí hace posible su aplicación. Su definición marca el origen en la escala de las entropías de las sustancias. Es decir, *la entropía de toda sustancia perfectamente cristalina es nula para $T=0$ K.*

1.2. TERMOQUÍMICA

La termoquímica estudia el intercambio energético que se produce en las reacciones químicas. A diferencia de las reacciones químicas generales, en las ecuaciones termoquímicas se debe especificar su cambio energético, esto es, su calor de reacción. Este calor de reacción depende del estado físico de las sustancias, del número de moles que indica la reacción y de la temperatura de la misma.

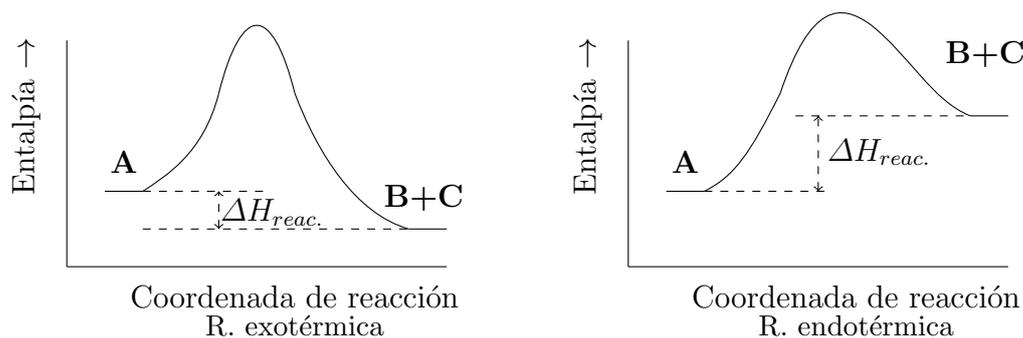


Antes de enunciarse el primer principio de la termodinámica, el químico ruso H.G. Hess enunció que *el intercambio calorífico acaecido en un determinado proceso químico a P constante o V constante es el mismo tanto si el proceso se realiza en una sola etapa como si tiene lugar en varias.* Este enunciado provoca que todas las variaciones de cualquier función de estado dependan del estado inicial y final y no del

camino seguido.

En la industria o en el laboratorio, mayoritariamente todas las reacciones se dan a presión constante (recipientes abiertos), de ahí que sea la entalpía la energía que se utiliza en los calores de reacción. Así, si

- $Q_p = \Delta H_r > 0 \rightarrow H_{prod.} > H_{react.} \rightarrow R. \text{ endotérmica}$ (Absorción de Q)
- $Q_p = \Delta H_r < 0 \rightarrow H_{prod.} < H_{react.} \rightarrow R. \text{ exotérmica}$ (Desprendimiento de Q)



La ΔH_r se denomina estándar y se denota como ΔH_r^0 cuando los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar (298 K, 1 atm). Por inducción, existen entalpías estándar molares de formación de un compuesto y de sus elementos, siendo el estado más estable de un elemento $\Delta H_{f,elemento}^0 = 0$. Como la entalpía es una función de estado, su valor depende del estado inicial y final de la reacción y no del camino seguido, esto es, cumple la ley de Hess, por tanto,

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_p \Delta H_{f,p}^0 - \sum \nu_r \Delta H_{f,r}^0$$

Gracias a la ley de Hess podemos hallar el valor de ΔH de una reacción global a partir de sus etapas intermedias $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots$. Otra consecuencia es que los valores de ΔH para dos reacciones inversas son iguales en magnitud pero de signo opuesto.

Puesto que una reacción química consiste en un reagrupamiento de los átomos de los reactivos para formar productos, si conociéramos la Energía de los enlaces rotos y formados podríamos calcular las ΔH_r . Por tanto, se define la **energía de enlace** como la ΔH_r en la que se rompe un mol de dichos enlaces en estado gaseoso y en condiciones estándar.



Este valor indica que la energía del enlace H-H es de 436 KJ. Cuanto mayor sea la energía de enlace más fuerte será éste y más estable. Hay que tener en cuenta que estas energías de enlace son energías medias, ya que la energía de un determinado enlace depende ligeramente de los otros átomos vecinos enlazados, por tanto, la energía del enlace C-C sera ligeramente distinto en $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ que en $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$.

A partir de las energías de enlace podemos calcular las ΔH_r entre sustancias gaseosas teniendo en cuenta que en la ruptura de enlaces hay que suministrar energía (el sistema absorbe energía, +) mientras que al formarse se desprende energía (-). Aplicando la ley de Hess,

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu_r(E \text{ enlaces rotos}) - \sum \nu_p(E \text{ enlaces formados})$$

- Endotérmico ($\Delta H_r > 0$), los enlaces rotos son más fuertes que los formados.
- Exotérmico ($\Delta H_r < 0$), los enlaces rotos son más débiles que los formados.

1.2.1. ENERGIA LIBRE DE GIBBS Y ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En un principio puede parecer que los procesos exotérmicos se realizan espontáneamente y los endotérmicos no, pero existen reacciones endotérmicas espontáneas a T^a ambiente (fusión del hielo). Por tanto, la espontaneidad de un proceso no sólo depende de la entalpía sino que también depende de la S; entonces, en un sistema químico existen dos tendencias, pasar espontáneamente a un estado de mínima energía o entalpía y pasar a un máximo desorden o entropía.

Existe una magnitud termodinamica, función de estado, para sistemas químicos no aislados denominada Energía libre de Gibbs, $G = H - TS$, que engloba a ambas y que nos permite deducir la espontaneidad o no de una reacción química. Matemáticamente, la variación de la energía libre viene dada por,

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

Para que un proceso sea espontáneo $\Delta G < 0$, ya que al pasar a un estado de menor entalpía se desprende energía, $\Delta H < 0$, de igual forma cuando aumenta el desorden aumenta $S > 0$. Un proceso con $\Delta G > 0$ no puede producirse de forma espontanea, lo que ocurre espontáneamente es el proceso inverso. Si $G = 0$, no existe evolución en el tiempo y el sistema se encuentra en equilibrio, la temperatura de equilibrio vendrá dada por $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

De igual forma que para las entalpías estándar de formación, existe la correspondiente energía libre estándar de formación de una sustancia, ΔG_f^0 , la cual se define como la energía libre de Gibbs de la reacción de formación de 1 mol de sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable y en condiciones estándar (298 K, 1 atm). Ésta nos da una medida de la estabilidad de la sustancia o compuesto respecto a su descomposición en sus elementos ($\Delta G_{f,elemento}^0 = 0$).

$$\Delta G_f^0 < 0 \rightarrow \text{Compuesto estable} \qquad \Delta G_f^0 > 0 \rightarrow \text{Compuesto inestable}$$

Al ser G una función de estado, cumple la ley de Hess y la aditividad de las energías libres de formación nos dará la $\Delta G_{reacc.}$ sin tener que conocer el valor de la entropía de la reacción.

$$\Delta G_{reacc.}^0 = \sum \nu_{prod.} \Delta G_{f,prod.}^0 - \sum \nu_{reacc.} \Delta G_{f,reacc.}^0$$

Tened en cuenta que $\Delta G_{reacc.}$ nos indica el grado de espontaneidad de la reacción pero no nos dice nada sobre la rapidez en que se llevara a cabo el proceso.

1.2.2. TIPOS DE REACCIÓN

La definición de ΔG nos permite hacer predicciones sobre la espontaneidad de una reacción química calculando únicamente la variación de la energía de Gibbs del sistema utilizando la relación que existe entre la entalpía y la entropía.

El siguiente cuadro muestra los factores que gobiernan el sentido de una reacción espontánea a presión y temperatura constantes.

I)	$\left. \begin{array}{l} R. \text{ Exotérmica} \\ \uparrow \text{ Desorden} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\}$	$\Delta G < 0$	(ESPONTÁNEA $\forall T$)
II)	$\left. \begin{array}{l} R. \text{ Endotérmica} \\ \uparrow \text{ Desorden} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\}$	$\Delta G < 0$	(ESPONTÁNEA a $T \uparrow$)
III)	$\left. \begin{array}{l} R. \text{ Exotérmica} \\ \downarrow \text{ Desorden} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta S \approx 0 \end{array} \right\}$	$\Delta G < 0$	(ESPONTÁNEA a $T \downarrow$)
IV)	$\left. \begin{array}{l} R. \text{ Endotérmica} \\ \downarrow \text{ Desorden} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S \approx 0 \end{array} \right\}$	$\Delta G > 0$	(NO ESPONTÁNEA)

1.3. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Para el proceso $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$, calcule:

- La entalpía de reacción en condiciones estándar.
- La cantidad de calor que se desprende al reaccionar 16 g de Fe_2O_3 con cantidad suficiente de aluminio.
- La masa de óxido de aluminio obtenido en la reacción del apartado anterior.

Masas atómicas: Fe=56; O=16; Al=27



- En este caso tenemos que hacer uso de las reacciones que nos dan en los datos del problema para poder hallar el valor correspondiente de la entalpía de la reacción problema.



Multiplicando por menos 1 a la segunda reacción y sumando, nos queda la reacción problema



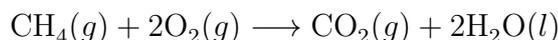
- Realizando los cálculos estequiométricos pertinentes,

$$16 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{160 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{-836 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 83,6 \text{ kJ}$$

- Mediante estequiometría,

$$16 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{160 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \cdot \frac{102 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 10,2 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

2. Sabiendo que se desprenden 890,0 kJ por cada mol de CO_2 producido según la siguiente reacción:



- La entalpía de formación del metano.
- El calor desprendido en la combustión completa de un 1 kg de metano.
- El volumen de CO_2 , medido a 25°C y 1 atm, que se produce en la combustión completa de 1 kg de metano.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entalpías de formación estandar expresadas en kJ/mol: (H_2O) = 285,8; (CO_2) = 393,3.

- Como la reacción es uno a uno entre el CO_2 y el CH_4 , en la reacción de combustión de un mol de metano se desprende $890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Así, aplicando la Ley de Hess podemos calcular la entalpía de formación del metano.

$$\Delta H_{comb}^0(\text{CH}_4) = \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4) = 74,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Hallamos los moles que hay en 1 kilogramo de metano y multiplicamos por el valor de la entalpía de combustión del metano

$$1000 \text{ g CH}_4 \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 55625 \text{ kJ}$$

- Realizando los calculos estequiométricos necesarios, nos queda

$$1000 \text{ g CH}_4 \frac{1 \text{ mol CH}_4}{16 \text{ g CH}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = 62,5 \text{ moles CO}_2$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{nRT}{P} = 1527,3 \text{ litros CO}_2$$

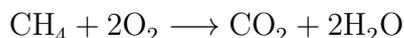
3. Considere la reacción química siguiente: $2\text{Cl}(g) \longrightarrow \text{Cl}_2(g)$ Conteste de forma razonada:

- ¿Qué signo tiene la variación de entalpía de dicha reacción? El cloro se presenta en la naturaleza en forma de molécula diatómica y nunca en forma de átomo libre, por tanto, la energía de los productos es menor que la de los reactivos y la reacción es exotérmica.

- b) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de esta reacción? Ambas sustancias son gaseosas, por tanto, como existe una disminución en el número de moles gaseosos formados, se produce un aumento de orden y la entropía para esta reacción química es negativa.
- c) ¿La reacción será espontánea a temperaturas altas o bajas? La reacción será espontánea cuando el término entálpico de la energía libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) sea mayor que el entrópico, ambos en valor absoluto. Esto se produce cuando la temperatura a la que tiene lugar la reacción es baja.
- d) ¿Cuánto vale ΔH de la reacción, si la energía de enlace Cl-Cl es 243 kJmol^{-1} ? Teniendo en cuenta que se forma un enlace Cl-Cl y que no se rompe ninguno, el valor de la entalpía de la reacción es justamente el valor de la energía de enlace Cl-Cl, -243 kJmol^{-1} . Recordar que cuando nos dan energía de enlace, al hallar el valor de la entalpía de la reacción se realiza haciendo la resta de enlaces rotos menos enlaces formados. Gracias a este resultado, también hemos corroborado la respuesta del apartado a).
4. Sabiendo que la combustión de 1 g de TNT libera 4600 kJ y considerando los valores de entalpías de formación que se proporcionan, calcule:
- a) La entalpía estándar de combustión del CH_4
- b) El volumen de CH_4 medido a 25°C y 1 atm de presión, que es necesario quemar para producir la misma energía que 1 g de TNT.

Datos: Entalpías de formación estándar expresadas en kJ/mol: (CH_4) = 75; (CO_2) = 394 y (H_2O) = 242.

- a) Antes de calcular la entalpía de la reacción tenemos que ver la reacción de combustión que nos dice el problema.



A partir de los datos de las entalpías de formación de las sustancias que entran en juego en la reacción de combustión del metano y aplicando la Ley de Hess, nos queda

$$\Delta H_{comb}^0(\text{CH}_4) = \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) = 803 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- b) Primero calculamos los moles necesarios de CH_4 para alcanzar la misma energía (400 kJ) que 1 gramo de TNT, y después con la Ley de Clapeyron, calculamos el volumen de CH_4 .

$$4600 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_4}{803 \text{ kJ}} = 5,73 \text{ moles } \text{CH}_4 \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = 140 \text{ litros } \text{CH}_4$$

5. La descomposición del tetraóxido de dinitrógeno,



ocurre espontáneamente a temperaturas altas. Los datos termodinámicos, a 298 K, se incluyen en la tabla adjunta. Determine para dicha reacción:

- ΔH^0 y ΔS^0 a 298 K.
- La variación de energía interna a 298 K.
- Si la reacción es espontánea a 298 K en condiciones normales.
- La temperatura a partir de la cuál el proceso es espontáneo (considere que ΔH^0 y ΔS^0 son independientes de la temperatura).

	ΔH_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
N_2O_4	9,2	304
NO_2	33,2	240

- a) Tanto para la entalpía como para la entropía, puesto que son variables de estado, podemos aplicar la Ley de Hess y hallar su valor realizando la diferencia entre el estado final e inicial. Cuidado con el valor de la entropía puesto que está en Julios y no en kilojulios.

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_f^0(\text{NO}_2) - \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 2\Delta S^0(\text{NO}_2) - \Delta S^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- b) Gracias al primer principio de la termodinámica conocemos la relación que existe entre los procesos que se realizan a presión constante y los que se realizan a volumen constante, $\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT$. De aquí, podemos sacar el valor de la energía interna

$$\Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT = 57,2 - 1 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 54,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- c) Que la reacción sea espontánea dependerá del valor de la energía libre de Gibbs a la temperatura dada,

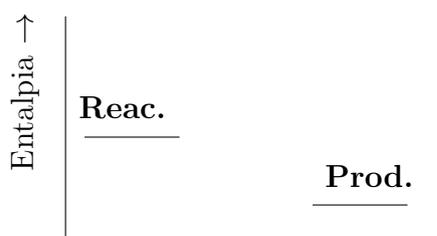
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 57,2 - 298 \cdot 0,18 = 3,56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como $\Delta G > 0$, la reacción no es espontánea a esa temperatura.

- d) La reacción será espontánea cuando supere una determinada temperatura que habrá que averiguar. El límite donde se produce ese cambio de espontánea a no espontánea está marcado por el cambio en el signo de la energía libre de Gibbs, es decir, cuando $\Delta G = 0$,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow 0 = \Delta H - T\Delta S; \quad T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{57,2}{0,18} = 317,7 \text{ K}$$

6. En una reacción química del tipo $3A(g) \rightarrow A_3(g)$ disminuye el desorden del sistema. El diagrama entálpico del proceso se representa en el siguiente esquema:



- a) ¿Qué signo tiene la variación de entropía de la reacción?
Como vemos en el diagrama entálpico, podemos observar que los productos tienen una energía inferior que los reactivos, por tanto, la reacción es exotérmica.
- b) Indique razonadamente si el proceso indicado puede ser espontáneo a temperaturas altas o baja.

Para saber si un proceso es o no espontáneo tenemos que recurrir al valor de la energía libre de Gibbs (ΔG), si es negativa tenemos un proceso espontáneo y si es positiva será no espontáneo, cuando su valor es cero tenemos un proceso en equilibrio. ΔG nos relaciona la entalpía de un proceso con la entropía mediante la expresión,

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

Esto significa que el valor de la energía libre de Gibbs dependerá de estos dos factores. En la reacción del problema hemos visto que el valor

de la entalpía es negativo al igual que el de la entropía (ya que aumenta el orden del sistema), por tanto para que la reacción sea espontánea ($\Delta G < 0$), la reacción debe tener lugar a bajas temperaturas.