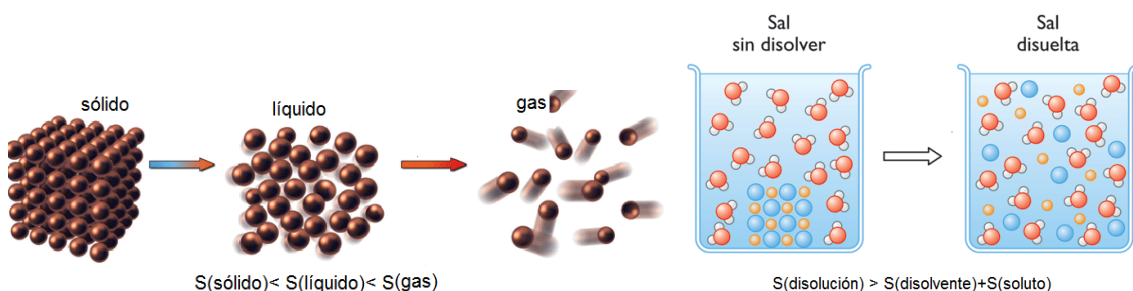


CONCEPTO DE ENTROPÍA (S)

La entropía es una función de estado extensiva que, cualitativamente, mide el desorden del sistema. A mayor desorden mayor entropía.

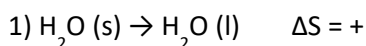
La entropía S , desde un punto de vista macroscópico, se interpreta como la relación entre el calor transferido por un sistema cerrado y su entorno y la temperatura a la que este intercambio sucede. Como veremos, si el proceso es reversible: $S = Q/T$ y si el proceso es irreversible: $S > Q/T$. Su unidad en el sistema internacional es el julio / kelvin (J/K) Pero es más importante el punto de vista microscópico, la entropía nos informa sobre el orden molecular o atómico del sistema, así, los sistemas muy ordenados presentan valores bajo de entropía mientras que los ordenados, altos valores de entropía.

Esto hace que, cuando un sólido funde, se evapora o se disuelve, sus moléculas aumentan la capacidad de moverse (aumentan los grados de libertad), diremos que están más desordenadas, o lo que es equivalente, su entropía aumenta.

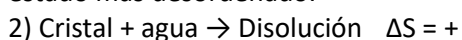


Ejemplos de cambios de entropía:

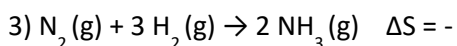
- En los cambios de estado hay que tener presente que los gases tienen mayor entropía que los líquidos y éstos que los sólidos, por lo que en la evaporación (líquido \rightarrow gas), $\Delta S > 0$
- En las disoluciones de sólidos en líquidos: $S(\text{disolución}) > S(\text{sólido}) + S(\text{disolvente})$
- En una mezcla de gases: $S(\text{mezcla}) > S(\text{gases puros})$
- En una reacción entre gases: la S aumenta con el número de moles.



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.



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.



Las reacciones en fase gaseosa son muy preguntadas. Si nos fijamos en los coeficientes, disminuye el número de moles gaseosos ($4 \rightarrow 2$), por lo tanto disminuye el desorden.

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

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.

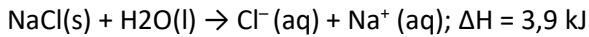
Saber si una reacción es espontánea o no es fundamental en la química y en la industria. Piensa que si es espontánea se producirá sola y no tendré que utilizar energía, es más rentable en la industria.

La variación de entalpía no nos informa sobre si un proceso químico es o no espontáneo.

- a) El ΔH por sí solo, sí que nos informa algo de una reacción química, las que desprenden calor al formarse los productos a partir de los reactivos, exotérmicas son, por lo tanto, energéticamente favorables.

b) Aquellas en las que necesitamos un aporte de energía del exterior para que se puedan realizar, pues nunca se alcanza un mínimo energético, en principio no serán favorables desde este punto de vista. Son endotérmicas.

Ahora bien, parece que el factor energético no es el único que interviene en la espontaneidad de una reacción, pues existen en la naturaleza reacciones energéticamente desfavorables (endotérmicas), que tienen lugar de una manera espontánea, como por ejemplo la fusión del hielo y la evaporación del agua. De igual manera, la disolución de la sal común en agua es un proceso endotérmico que transcurre espontáneamente:



Por lo tanto, el factor energético no será el único que deba tenerse en cuenta cuando se trate de predecir si una reacción química va a tener lugar de manera espontánea o no.

Por eso se hace necesario la existencia de otra magnitud que nos informe de la evolución espontánea de una transformación, la entropía.

Para comprender algunas de las condiciones que determinan si un proceso puede o no realizarse, es útil observar algunas transformaciones que se realizan espontáneamente sin aporte energético exterior. Ejemplos de estas transformaciones son:

- la expansión de un gas en un espacio vacío
- la difusión de dos gases dentro de un recipiente hasta que la mezcla sea homogénea
- la disolución de un sólido en agua
- la conductividad de calor a lo largo de una barra de metal que tiene un extremo caliente y el otro frío

Una característica fundamental de estos procesos es que no se invierten por sí solos. Para que se inviertan se requiere la acción de un agente externo, es decir, los procesos espontáneos no son termodinámicamente reversibles (procesos irreversibles); el conocimiento de este hecho experimental fue la base del segundo principio de la Termodinámica:

Procesos irreversibles: En la naturaleza hay procesos que partiendo de una situación inicial transcurren en un sentido, sin que se pueda recuperar la situación inicial, a no ser que intervenga un agente externo. Si se interconectan dos recipientes que contienen gases diferentes, al transcurrir el tiempo y sin necesidad de ninguna acción exterior, los gases se combinan hasta convertirse en una mezcla homogénea. Por el contrario, dos gases que formen una mezcla homogénea nunca se van a separar, por mucho tiempo que se deje evolucionar el sistema.

Procesos reversibles: Otros procesos transcurren a través de una sucesión de estados de equilibrio, de suerte que en cualquier instante se pueda invertir el proceso y hacerlo evolucionar en sentido contrario hasta el estado inicial.

En todo proceso irreversible, la entropía aumenta. “Los sistemas aislados al evolucionar, tienden a desordenarse, nunca a ordenarse”.

Imaginemos un ejemplo de la vida cotidiana:

Tenemos un gran salto de agua que cae desde el punto inicial (arriba) al punto final (abajo)

Se trata de un proceso irreversible, está claro que espontáneamente, el agua no puede subir desde su punto final (abajo) al inicial (arriba), (bueno, podría subir gastando energía, pero he dicho espontáneamente, por sí sola)

Y el agua está más ordenada arriba que abajo, ya que al chocar con el suelo, se desordena. Luego la caída de agua en un salto de agua es un proceso con aumento de entropía.

CRITERIO DE ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. EQUILIBRIO.

Tenemos, pues, dos funciones de estado (que no dependen del camino, sólo del estado inicial y final): ΔH y ΔS , ambos influyen en la espontaneidad de una reacción o proceso.

Existe una magnitud termodinámica que engloba y relaciona ambos parámetros, de una parte el calor intercambiado en el proceso, ΔH , y de otra el desorden alcanzado en el mismo, ΔS .

Esta magnitud se llama **energía libre de Gibbs o entalpía libre ΔG** y es, como la entalpía y la entropía, una magnitud termodinámica extensiva y función de estado:

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

Las reacciones químicas suelen transcurrir a P y T constante. Bajo estas condiciones se cumple que la reacción es espontánea si hay una disminución de G.

Es decir:

$\Delta G < 0$ reacción espontánea (Proceso irreversible)

$\Delta G = 0$ reacción en equilibrio (Proceso reversible)

$\Delta G > 0$ reacción no espontánea (Proceso irreversible)

Cuando el término entálpico y el entrópico presentan signos contrarios, existe una temperatura que establece el cambio en la espontaneidad de la reacción, a esta temperatura se le denomina temperatura de equilibrio. Lo veremos después.

Casos posibles (4 situaciones):

ENTALPÍA	ENTROPÍA	ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	$\Delta G < 0$ Siempre espontánea
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ Espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ No espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ No espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ Espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	$\Delta G > 0$ Siempre no espontánea

Exotérmico con aumento del desorden: $\Delta H = -$ y $\Delta S = +$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-) - (+) = (-)$ Espontáneo

Endotérmico con disminución del desorden: $\Delta H = +$ y $\Delta S = -$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+) - (-) = (+)$ No Espontáneo

Endotérmico con aumento del desorden: $\Delta H = +$ y $\Delta S = +$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (+) - (+) = ?$

Será espontáneo siempre y cuando $|T\Delta S| > |\Delta H|$ ya que de esta manera ΔG será negativo.

Esto ocurrirá por encima de la temperatura de equilibrio, a altas T

Exotérmico con disminución del desorden: $\Delta H = -$ y $\Delta S = -$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (-) - (-) = ?$

Será espontáneo siempre y cuando $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ya que de esta manera ΔG será negativo.

Esto ocurrirá por debajo de la temperatura de equilibrio, a bajas T

(En estos últimos casos, será la temperatura la magnitud que determine la espontaneidad o no del proceso)

Temperatura de equilibrio (inversión):

Es la temperatura en la que el proceso está en equilibrio ($\Delta G=0$).

A partir de ella se determina el cambio de tendencia de la espontaneidad:

Pasa de espontánea a no espontánea o viceversa.

Ocurre cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo.

Se calcula $T = |\Delta H| / |\Delta S|$

Notas:

1) La ley de Hess tiene aplicación a todas las funciones de estado: H, U, G, S.

2) Los conceptos de entalpías libres (energías libres) de reacción, de combustión, de formación, etc., son análogos a los de entalpía de reacción, de combustión, de formación, etc.; por tanto, también se cumple que:

$$\Delta G^0 = \sum n \cdot \Delta G_f^0 (\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta G_f^0 (\text{reactivos})$$

3) ΔG_f de un compuesto es indicativo de la estabilidad del mismo respecto a sus elementos:

Si $\Delta G_f < 0$, el compuesto es más estable que los elementos.

Si $\Delta G_f > 0$, el compuesto es más inestable que los elementos.

4) ΔG_f de los elementos en su estado estándar = 0

EJEMPLO: Calcula la variación de energía libre en la reacción siguiente en condiciones estándar:



Calculamos la ΔH^0_R y la ΔS^0_R a partir de los datos de las tablas o de los datos que nos den, obtenemos:

$\Delta H^0_R = +177,7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0_R = +160,6 \text{ J/mol K}$ (**FÍJATE EN LAS UNIDADES, LA ENTALPÍA EN KJ Y LA ENTROPÍA EN J**)

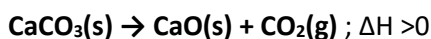
$\Delta S^0_R = +160,6 \text{ J/mol K} = +0,1606 \text{ kJ/MOL}$

Condiciones estándar: $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

Utilizando la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G^0_R = \Delta H^0_R - T \cdot \Delta S^0_R = 177,7 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,1606 \text{ kJ/K} = +129,8 \text{ kJ}$$

Deducimos de este valor de la energía libre, $\Delta G > 0$, que la reacción no es espontánea a la temperatura de 25°C .



ΔH es positivo, lo que indica que la reacción es endotérmica (absorbe calor)

Se pasa de una molécula en estado sólido a una molécula de sólido y otra de gas, con lo que el desorden aumentará, ΔS positivo.

Como tanto ΔH como $T\Delta S$ son positivos, el signo de la energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dependerá del valor de T :

- Si T es pequeño, ΔH será $>T\Delta S$, con lo que ΔG será positivo y el proceso nunca será espontáneo.
- Si T es grande, ΔH será $<T\Delta S$, con lo que ΔG será negativo y el proceso será espontáneo.
- Existirá un valor de T en el que se cumpla que $\Delta H = T\Delta S$, con lo que $\Delta G = 0$ y el proceso se encontrará en equilibrio. A T alta no es espontánea, si $|T\Delta S| > |\Delta H|$

EJEMPLO: Calcula la temperatura a la cual esta reacción será espontánea:



Sabiendo que $\Delta H^\circ_{\text{R}} = +177,7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ_{\text{R}} = +160,6 \text{ J/mol K} = 0,1606 \text{ kJ/mol K}$ en condiciones estándar, y suponiendo que estos valores no varían apreciablemente con la temperatura.

Si estos valores no varían apreciablemente con la temperatura podemos calcular a que temperatura la reacción estará en equilibrio, $\Delta G = 0$

Se calcula $\Delta H - T\Delta S = 0$ $T = |\Delta H| / |\Delta S| = 177,7 / 0,1606 = 1106,5 \text{ K} = 833,5 \text{ }^\circ\text{C}$

A temperaturas más altas de $833,5^\circ\text{C}$ el término de la entropía será mayor que el término de la entalpía y así la variación de energía libre será negativa, y por tanto la reacción será espontánea.

EJEMPLO: Discute la espontaneidad de la reacción de vaporización del agua:

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, a las temperaturas de 500 K, 300 K y 373 K cuando la presión es de 1 atm, sabiendo que $\Delta H = 9.710 \text{ cal}$ y $\Delta S = 26 \text{ cal/K}$ (mira que ahora tienen las mismas unidades)

- $T = 500 \text{ K}$ $\Delta G = 9.710 - 500 \cdot 26 = -3390 \text{ cal}$ Reacción espontánea.
- $T = 300 \text{ K}$ $\Delta G = 9.710 - 300 \cdot 26 = 1910 \text{ cal}$ Reacción no espontánea.
- $T = 373 \text{ K}$ $\Delta G = 9.710 - 373 \cdot 26 = 0$ Se ha alcanzado el equilibrio.

A 373 K es un proceso reversible. La temperatura de 373 K (100°C) es la temperatura de ebullición del agua a la presión de 1 atm.

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Al aplicar estos conceptos al Universo, independientemente de los procesos que se produzcan espontáneamente en su interior, como es un sistema aislado y no puede intercambiar calor con el entorno ($Q = 0$) se deduce lo que constituye el 2º principio de la termodinámica:

“Todo cambio espontáneo en un sistema supone un aumento de la entropía del Universo (sistema más alrededores)”.

O lo que es equivalente, todo sistema aislado evoluciona espontáneamente en el sentido en que aumenta el desorden, es decir, evoluciona para alcanzar un máximo de entropía

Este principio pone de manifiesto que, en toda transformación espontánea se produce una degradación de la energía del Universo que hace imposible su utilización, por lo que considerando constante su contenido energético, se progresa hacia una degeneración sucesiva de la energía, y si se llegara a alcanzar el máximo nivel de entropía, se originaría la “muerte térmica del Universo”.

Hay que destacar que este segundo principio se refiere al cambio de la entropía total del Universo, incluyendo tanto la del sistema como la del entorno.

$$\Delta S(\text{universo}) > 0 \quad \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) > 0$$

Por ejemplo, la corrosión del hierro a 25°C y 1 atm:

$2 \text{ Fe}(\text{s}) + 3/2 \text{ O}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ es espontánea con $\Delta S(\text{sistema}) < 0$, sin embargo, durante la reacción se desprende calor que pasa al entorno, el cual aumenta su entropía, $\Delta S(\text{entorno}) > 0$, de manera que $\Delta S(\text{total}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) > 0$

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

“La entropía de un cristal perfecto a 0 K es nula”.

Como referencia y recordando el significado microscópico de entropía, podemos tomar el tercer principio de la termodinámica: la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros en el cero absoluto, 0 K, es cero. Así podemos calcular la entropía estándar de una reacción de forma similar a la entalpía.

Cálculo de entropías de reacción a partir de datos tabulados.

RECORDAR

Para evaluar el signo de la entropía de un proceso se debe tener en cuenta que:

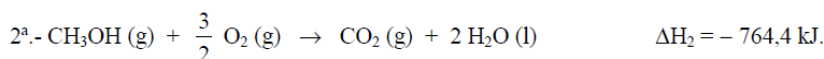
- Una reacción que origina un aumento en el número de moles de gas va siempre acompañada de un aumento de entropía. Si el número de moles de gas disminuye, ΔS será negativa.
- Si en una reacción no intervienen especies gaseosas, pero existe un aumento considerable en el número de moles de los productos respecto a los reactivos, también cabe esperar una ΔS positiva, tal es el caso de las sustancias hidratadas: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta S > 0$ pues se pasa de un mol en los reactivos a seis moles en los productos.

EJEMPLOS RESUELTOS

1. Ley de Hess con estequiometría

PROBLEMA 1.- El metanol se obtiene industrialmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno de acuerdo con la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

Teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcula:

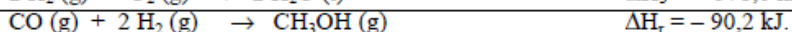
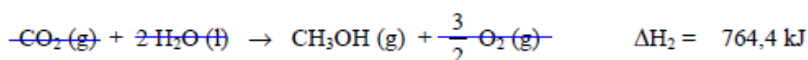
- El cambio de entalpía para la reacción de obtención de metanol a partir de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{H}_2(\text{g})$, indicando si la reacción absorbe o cede calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la síntesis de 1 kg de metanol?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = 2818,75 \text{ kJ}$.

Solución:

a) Aplicando la ley de Hess se obtiene el cambio de entalpía de la reacción. Para ello, se invierte la ecuación de combustión del metanol y se cambia el signo a su entalpía, se multiplica por 2 la ecuación de formación del agua gas, incluida su entalpía, y se suman las tres ecuaciones con sus entalpías:



El signo negativo de la entalpía de reacción indica que se desprende calor, es decir, la reacción es exotérmica.

b) Si en la formación de 1 mol de metanol se desprenden 90,2 kJ, pasando los kilogramos de metanol a moles y multiplicándolos por la relación calor-moles de CH_3OH , se obtiene el calor que se desprende en la reacción:

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } 1 \text{ kg CH}_3\text{OH} \cdot \frac{1000 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ kg CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH, y la}$$

$$\text{energía que se desprende es: } 31,25 \text{ moles CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-90,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} = -2818,75 \text{ kJ.}$$

Resultado: a) $\Delta H_r = -90,2 \text{ kJ}$; b) $Q = -2818,75 \text{ kJ}$.

2. Entalpía de reacción con estequiometría

PROBLEMA 2.- El ácido acético (CH_3COOH) se obtiene industrialmente por reacción del metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono.

- Razona si la reacción es exotérmica o endotérmica.
- Calcula la cantidad de energía intercambiada al hacer reaccionar 50 kg de metanol con 30 kg de monóxido de carbono, siendo el rendimiento de la reacción del 80 %.

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

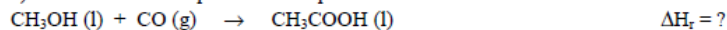
$\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{C}) = 12 \text{ u}$; $A_r(\text{O}) = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotérmica); b) $-11742,87 \text{ kJ}$.

Solución:

$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{CO}) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) La ecuación termoquímica correspondiente a la reacción es:



La reacción será exotérmica si la variación de entalpía es menor que cero, y endotérmica si dicha

variación de entalpía es positiva. La variación entálpica de la reacción es:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO})] \Rightarrow$$

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

que por estar precedida del signo menos indica que la reacción es exotérmica.

b) Se comprueba primero el reactivo limitante, el que se encuentra por defecto según la relación estequiométrica de la reacción, para a partir de aquí, calcular la energía que se intercambia.

$$\text{Moles de CH}_3\text{OH: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{50000 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1562,5 \text{ moles};$$

$$\text{Moles CO: } n = \frac{\text{gramos}}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{30000 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1071,43 \text{ moles}.$$

Como la reacción transcurre mol a mol, el reactivo limitante es el CO, por lo que de CH_3OH solo reaccionan los mismos moles que hay de CO, es decir, 1071,43 moles, que multiplicados por la relación molar ΔH_r - CH_3OH y por el rendimiento de la reacción, proporciona el calor intercambiado:

$$1071,43 \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} \cdot \frac{-137 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{80}{100} = -117.428,73 \text{ kJ}. \text{ El calor es desprendido.}$$

Resultado: a) $\Delta H_r = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (exotérmica); b) $-117.428,73 \text{ kJ}$.

3. Entalpía de reacción-Espontaneidad Energía libre

PROBLEMA 1B.- Considera la reacción de descomposición del trióxido de azufre, $\text{SO}_3(\text{g})$, en dióxido de azufre, $\text{SO}_2(\text{g})$, y oxígeno molecular:

- Calcula la variación de entalpía de la reacción indicando si ésta absorbe o cede calor.
- Si la variación de entropía de la reacción (por mol de SO_3 descompuesto) vale $94,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, predi si la reacción es espontánea a 25°C y 1 atm de presión.
- Calcula la temperatura a la cual $\Delta G^\circ = 0$.

DATOS: $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_3(\text{g})] = -395,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[\text{SO}_2(\text{g})] = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; c) $T_{\text{eq}} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ \text{C}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición del SO_3 es: $\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.

La entalpía de la reacción se obtiene de la expresión: $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$.

Recordando que los elementos libres tienen de entalpía de formación el valor 0, la entalpía de la reacción es: $\Delta H_r^\circ = -296,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-395,18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que por ser positivo pone de manifiesto que la reacción absorbe calor.

b) Una reacción es espontánea si $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$. Al ser, tanto ΔH como ΔS positivos, la expresión anterior sólo es menor que cero si el minuendo, ΔH , es mayor que el sustraendo, $T \cdot \Delta S$, pero para los valores que se tienen de ΔH y $T \cdot \Delta S$, se cumple que $\Delta G > 0$, por lo que la reacción no es espontánea. En efecto: $\Delta G = 99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 70,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, muy superior a 0.

c) Si $\Delta G = 0$, $\Delta H = T \cdot \Delta S$, y despejando T, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando se obtiene la temperatura para la que se cumple la condición pedida:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{99,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{94,8 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1.045,57 \text{ K} = 772,57^\circ \text{C}.$$

4. Espontaneidad Energía libre

CUESTION 1B.- En la siguiente tabla se indican los signos de ΔH y de ΔS para cuatro procesos diferentes:

Proceso	(I)	(II)	(III)	(IV)
Signo ΔH	-	+	-	+
Signo ΔS	+	-	-	+

Razona, en cada caso, si el proceso será o no espontáneo.

Solución:

Un proceso es espontáneo cuando se cumple que $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, cuando $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el primer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, éste siempre será espontáneo porque si se le resta cualquier cantidad a otra negativa, el resultado siempre es otra cantidad negativa. Ello es debido a que el producto $T \cdot \Delta S$ es negativo, y al restarlo a otra cantidad negativa, ΔH , el resultado es otra cantidad negativa, $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, condición de espontaneidad.

Para el segundo proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el producto $T \cdot \Delta S$ es positivo por llevar el producto el signo menos delante y ser ΔS negativo, y al sumar a ΔH otra cantidad positiva la expresión $\Delta H - T \cdot \Delta S > 0$, por lo que todo proceso con estos valores de ΔH y ΔS nunca puede ser espontáneo.

Para el tercer proceso en el que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, éste será espontáneo sólo para temperaturas bajas, pues en estas condiciones el valor absoluto de ΔH es superior al valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$, es decir, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$.

Para el cuarto proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, éste será espontáneo solamente para altas temperaturas, pues en estas condiciones el valor absoluto del producto $T \cdot \Delta S$ puede ser superior a ΔH , es decir, $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, y se cumple que $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$ que es la condición de espontaneidad.

5. Espontaneidad Energía libre

CUESTION 1B.- La variación de entalpía de la reacción: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ es $\Delta H^\circ = 30,60 \text{ kJ}$. Sabiendo que la variación de entropía de esta reacción es $\Delta S^\circ = 66,04 \text{ J/K}$, y suponiendo que ΔH° y ΔS° permanecen constante con la temperatura, calcula:

- La variación de energía libre de Gibbs a 25°C , indicando si la reacción es o no espontánea.
- La temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea.

Resultado: a) $\Delta G = 10,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $T = 463,36 \text{ K} = 190,36^\circ \text{C}$.

Solución:

a) La variación de la energía libre de Gibbs se obtiene de la expresión: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.

Llevando a dicha expresión los valores de las variables conocidas y operando se obtiene el valor o variación de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = 30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 10,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Por ser positivo el incremento de energía libre la reacción no es espontánea.

b) La reacción será espontánea si la energía libre de Gibbs $\Delta G < 0$, y esto sólo se consigue para altas temperaturas, pues en estas condiciones, el producto $T \cdot \Delta S$ es más negativo y supera a ΔH en valor absoluto y, al efectuar la diferencia, el resultado es negativo. En efecto, haciendo $\Delta G = 0$, despejando la temperatura de la expresión $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, resulta:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{66,04 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 463,36 \text{ K} \text{ o } 190,36^\circ \text{C}, \text{ y a partir de esta temperatura la}$$

reacción es espontánea, pues $\Delta G < 0$.

6. Entalpía de reacción con estequiometría

ROBLEMA 2.- Bajo ciertas condiciones el cloruro de amonio, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, se disocia completamente en monóxido de nitrógeno, $\text{NH}_3(\text{g})$, y cloruro de hidrógeno, $\text{HCl}(\text{g})$. Calcula:

- La variación de entalpía de la reacción de descomposición del cloruro de amonio en condiciones estándar, indicando si la reacción absorbe o cede energía en forma de calor.
- ¿Qué cantidad de energía en forma de calor absorberá o cederá la descomposición de una muestra de 87 g de NH_4Cl de una pureza del 79 %?
- Si la reacción del apartado anterior se lleva a cabo a 1000 K en un horno eléctrico de 25 L de volumen, ¿cuál será la presión en su interior al finalizar la reacción?

DATOS: $A_r(\text{H}) = 1 \text{ u}$; $A_r(\text{N}) = 14 \text{ u}$; $A_r(\text{Cl}) = 35,5 \text{ u}$; $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$\Delta H_f^\circ [\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})] = -315,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{NH}_3(\text{g})] = -46,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = -454 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = -583,24 \text{ kJ}$; c) $P = 8,43 \text{ atm}$.

Solución:

a) La reacción de descomposición completa del cloruro de amonio es:

$\text{NH}_4\text{Cl (s)} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)}$, siendo la variación entálpica de la reacción:

$$\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos} = [(-46,3) + (-92,3) - (-315,4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

El signo positivo de la entalpía de reacción indica que a la reacción hay que suministrarle calor para que se produzca, es decir, es endotérmica.

b) Si por cada mol de cloruro de amonio que se descompone hay que suministrar 176,8 kJ, de energía, la que se ha de suministrar para descomponerse los 87 g es:

$$87 \text{ g-NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g-NH}_4\text{Cl-puro}}{100 \text{ g-NH}_4\text{Cl-impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol-NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g-N}_2\text{H}_4} \cdot \frac{176,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol-NH}_4\text{Cl}} = 227,13 \text{ kJ}.$$

c) La reacción completa produce por cada mol de NH_4Cl que se descompone, 1 mol de NH_3 , y 1 mol de HCl , es decir, 2 moles totales de gases, por lo que 87 g de NH_4Cl que se descomponen dan lugar a los siguientes moles totales de gases:

$$87 \text{ g-NH}_4\text{Cl} \cdot \frac{79 \text{ g-NH}_4\text{Cl-puro}}{100 \text{ g-NH}_4\text{Cl-impuro}} \cdot \frac{1 \text{ mol-NH}_4\text{Cl}}{53,5 \text{ g-NH}_4\text{Cl}} \cdot \frac{2 \text{ moles totales}}{1 \text{ mol-NH}_4\text{Cl}} = 2,57 \text{ moles totales, que llevados a}$$

la ecuación de estado de los gases ideales en las condiciones propuestas, da para la presión en el interior del reactor al finalizar la reacción de descomposición:

$$P \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2,57 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K}}{25 \text{ L}} = 8,43 \text{ atm}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ = 176,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b) $Q = 227,13 \text{ kJ}$; c) $P = 8,43 \text{ atm}$.

7. Espontaneidad Energía libre

QUESTION 1.- El proceso de vaporización de un cierto compuesto A puede expresarse mediante la reacción química: $\text{A (l)} \rightleftharpoons \text{A (g)}$. Teniendo en cuenta que para la reacción anterior $\Delta H^\circ = 38,0 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 112,9 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$:

- Indica si la reacción de vaporización del compuesto A es espontánea a 25°C .
- Calcula la temperatura a la cual el A (l) se encuentra en equilibrio con el A (g).

Resultado: b) $T = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ \text{C}$.

a) Una reacción es espontánea cuando cumple que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ < 0$, y como tanto ΔH° y ΔS° son positivos, siendo ΔS° muy inferior con respecto al valor de ΔH° , se comprueba fácilmente que la diferencia $\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ > 0$, lo que pone de manifiesto que la vaporización del compuesto A no es un proceso espontáneo.

En efecto: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Todo sistema se encuentra en equilibrio, a cierta temperatura, cuando $\Delta G^\circ = 0$, es decir, el compuesto A (l) se encuentra en equilibrio con A (g) cuando $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$, y despejando la temperatura, sustituyendo las variables conocidas por sus valores y operando, sale la temperatura para la

que se establece el equilibrio: $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{38,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{112,9 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ \text{C}$.

Resultado: a) No es espontánea; b) $T = 336,58 \text{ K} = 63,58^\circ \text{C}$.

8. Entalpía de reacción con estequiometría

PROBLEMA 2B.- El etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}$, está siendo considerado como un posible sustituto de los combustibles fósiles tales como el octano, $\text{C}_8\text{H}_{18} \text{ (l)}$, componente mayoritario de la gasolina. Teniendo en cuenta que la combustión del etanol como del octano, da lugar a $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ y $\text{H}_2\text{O (l)}$, calcula:

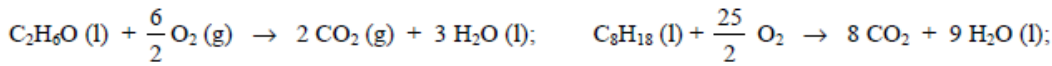
- La entalpía correspondiente a la combustión de 1 mol de etanol y 1 mol de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que desprenderá al quemarse 1 gramo de etanol y compárala con la que desprende la combustión de 1 gramo de octano.
- La cantidad de energía en forma de calor que se desprende en cada una de las reacciones de combustión (de etanol y de octano) por cada mol de CO_2 que se produce.

DATOS: $\Delta H_f^\circ [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH (l)}] = -277,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{C}_8\text{H}_{18} \text{ (l)}] = -250,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2 \text{ (g)}] = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O (l)}] = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_r \text{ (H)} = 1 \text{ u}$; $A_r \text{ (C)} = 12 \text{ u}$;
 $A_r \text{ (O)} = 16 \text{ u}$.

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

b) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -29,71 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -47,98 \text{ kJ}$; c) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -683,35 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -683,76 \text{ kJ}$.

a) Las reacciones de combustión del etanol y gasolina son:



La entalpía de las reacciones de combustión se obtiene de la expresión:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_{f, \text{productos}}^\circ - \sum m \cdot \Delta H_{f, \text{reactivos}}^\circ;$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-277,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8 \cdot (-393,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 9 \cdot (-285,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-250,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) Para determinar el calor que se desprende al quemar 1 g de etanol y 1 g de gasolina, se multiplica la masa por la relación mol-gramos y por la relación ΔH_c -mol de etanol y gasolina en cada

$$\text{reacción: } 1 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}}{46 \text{ g } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} \cdot \frac{-1366,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = -29,71 \text{ kJ}.$$

$$1 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}}{114 \text{ g } \text{C}_8\text{H}_{18}} \cdot \frac{-5470,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } \text{C}_8\text{H}_{18}} = -47,98 \text{ kJ}.$$

c) De las reacciones de combustión se deduce que por cada 2 y 8 moles de CO_2 que se desprenden, respectivamente, se producen $-1366,7 \text{ kJ}$ y $-5470,1 \text{ kJ}$, por lo que para obtener el calor desprendido por mol de CO_2 producido, basta con dividir por 2 y 8 los correspondientes calores de combustión del apartado a), es decir:

$$-1366,7 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{2} = -683,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión del etanol};$$

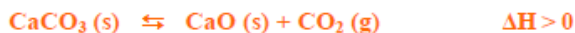
$$-5470,1 \text{ kJ} \cdot \frac{1}{8} = -683,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido en la combustión de la gasolina}.$$

Resultado: a) $\Delta H_r^\circ (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -1366,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\circ (\text{C}_8\text{H}_{18}) = -5470,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

b) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -29,71 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -47,98 \text{ kJ}$; c) $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = -683,35 \text{ kJ}$; $(\text{C}_8\text{H}_{18}) = -683,76 \text{ kJ}$.

9. Espontaneidad Energía libre

CUESTION 2.- Considere la siguiente reacción ajustada de descomposición del carbonato cálcico:



Explica, justificando la respuesta, si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

- La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
- La reacción sólo es espontánea a bajas temperaturas.
- La variación de entropía se opone a la espontaneidad de la reacción.
- La reacción será espontánea a altas temperaturas.

a) Por producirse en la reacción un desorden molecular, se pasa de un mol de sólido a otro más un mol de gas, la variación de entropía es positiva, es decir, $\Delta S > 0$. De otra parte, una reacción es espontánea cuando su variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, es decir, $\Delta G < 0$, y como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, analizando los valores de ΔH y $T \cdot \Delta S$, puede determinarse si la reacción es o no espontánea. En efecto, por ser positivo ΔH y negativo $T \cdot \Delta S$, la reacción no puede ser espontánea para cualquier temperatura, pues para un determinado número de ellas, $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ y, por ello, $\Delta G > 0$, lo que indica que la reacción no es espontánea a cualquier temperatura.

b) Falsa. Para bajas temperaturas ocurre lo expuesto en el apartado anterior, es decir, el valor absoluto de la variación de entalpía es mayor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, lo que indica que $\Delta G > 0$ y, por tanto, la reacción no es espontánea.

c) Falsa. Si en ningún caso pudiera producirse que $\Delta G < 0$, podría decirse que la variación de entropía se opone a la espontaneidad de una reacción, pero no es así, ya que hay casos en los que la variación de entropía favorece el que una reacción sea espontánea.

d) Verdadera. En este caso se cumple que el valor absoluto de la variación de entalpía es menor que el valor absoluto del producto de la temperatura por la variación de entropía, es decir, si $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$, lo que se traduce en que $\Delta G < 0$ y, por ello, a altas temperaturas la reacción es espontánea.