

TEMA 3

TERMODINÁMICA QUÍMICA

- 1 | Introducción á Termodinámica
- 2 | Primeiro principio da Termodinámica
- 3 | Calor de reacción a volume constante e a presión constante. Concepto de entalpía
- 4 | Ecuacións termoquímicas
- 5 | Entalpía normal de formación
- 6 | Lei de Hess
- 7 | As entalpías de enlaces e a entalpía de reacción
- 8 | Determinación das calores de reacción por medidas calorimétricas
- 9 | Espontaneidade dos procesos químicos
- 10 | Segundo principio da Termodinámica
- 11 | Entropía e desorde
- 12 | Entropía de reacción
- 13 | Enerxía libre e espontaneidade das reaccións químicas

Actividade TIC:

- Problemática social e medioambiental dos combustíbeis

Práctica de laboratorio:

- Calorimetría e lei de Hess

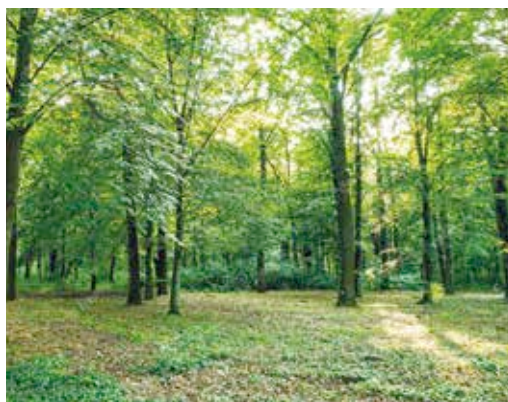
Actividades propostas

Actividades de repaso

Mapa conceptual do tema

É un feito experimental que en toda reacción química hai unha variación de enerxía: a reacción entre limaduras de ferro e ácido sulfúrico para producir sulfato de ferro(II) con desprendemento de hidróxeno gasoso vai acompañada dun desprendemento de enerxía en forma de calor; se queremos descompoñer óxido de mercurio(II) (sólido) en mercurio e osíxeno, débemolo quentar, pois o proceso absorbe enerxía en forma de calor; cando facemos arder un anaco de cinta de magnesio, obsérvase un desprendemento de enerxía luminosa; na fotosíntese absórbese enerxía luminosa; nunha electrólise consómese enerxía eléctrica para producir unha reacción química e nunha pila, a partir dunha reacción química obtense enerxía eléctrica. Poderíamos continuar citando exemplos e en todos eles atoparíamos que, como cada substancia ten un contido de enerxía determinado, ao transformarse unhas substancias noutras variará a enerxía. Polo tanto, todas as reaccións químicas van acompañadas de transformacións ou transferencias de enerxía, actuando como fontes (desprendendo enerxía) ou como sumidoiros (absorbendo enerxía).

Esta variación de enerxía que acompaña ás reaccións químicas maniféstase normalmente en forma de calor. **A termoquímica** é a parte da química que se ocupa da calor absorbida ou desprendida nas reaccións químicas, importante non só porque moitas reaccións teñen por obxectivo o aproveitamento da enerxía desprendida (como as reaccións de combustión), senón tamén porque, como tamén veremos, é necesario para determinar a espontaneidade dos procesos e os estados de equilibrio.



Na fotosíntese, as plantas absorben enerxía luminosa.

1 INTRODUCCIÓN Á TERMODINÁMICA

A termoquímica está intimamente relacionada coa rama da física denominada termodinámica. A termodinámica (de *thermos* = calor e *dinamica* = *potencia*) acadou un pleno desenvolvemento no século XIX e investiga a calor, o traballo, a enerxía e os cambios que se producen nos estados dos sistemas¹.

A termodinámica ten **carácter empírico**, posto que xorde da xeneralización de experiencias observadas e non dun estudo teórico, e ten **carácter macroscópico**, ao estudar as relacións entre magnitudes macroscópicas (que se refiren ao comportamento global dun grande número de partículas), sen postular nada sobre propiedades ou magnitudes microscópicas (que se refiren ao comportamento de partículas individuais como átomos, moléculas, electróns etc.). Falando estritamente, a palabra molécula non forma parte do vocabulario da termodinámica; porén, non seremos tan estritos e en ocasións referirémonos a conceptos moleculares para facilitar o entendemento, aínda que nunca se deban aplicar as leis termodinámicas a sistemas microscópicos.

¹ As primeiras aplicacións mecánicas da calor foron as máquinas ideadas ou melloradas polos británicos Thomas Savery, Thomas Newcomen e James Watt. Con todo, considérase ao francés Sadi Carnot o fundador da Termodinámica, despois de publicar en 1824 o libro *Reflexións sobre a potencia motriz do lume e das máquinas propias para desenvolver esa potencia*.

Para poder aplicar a termodinámica aos procesos químicos é necesario definir unha serie de conceptos.

Chámase **sistema** á porción de universo obxecto de estudo. Un sistema termodinámico sempre é macroscópico, xa que a termodinámica non se ocupa de aspectos microscópicos.

Todo o que rodea ao sistema denomínase **arredores**, contorno ou ambiente. A súa separación co sistema pode ser real ou imaxinaria.

O **universo** é o conxunto do sistema e os seus arredores.

Os sistemas químicos poden ser:

- **Sistemas illados**: non poden intercambiar materia nin enerxía cos arredores. O Universo, en conxunto, considérase un sistema illado. (Ej. botella térmica)
- **Sistemas pechados**: poden intercambiar enerxía cos arredores pero non materia (a súa masa permanece constante). (vaso con agua caliente)
- **Sistemas abertos**: poden intercambiar materia e enerxía cos arredores.

Ej. cuerpo humano, motor de combustión...

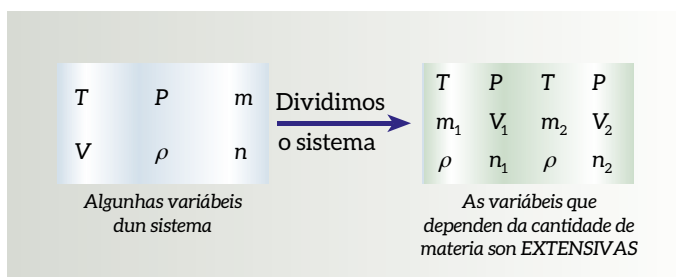
Tamén se poden clasificar en:

- **Sistemas homoxéneos**: cando todas as substancias que o compoñen están na mesma fase: sólida, líquida ou gasosa.
- **Sistemas heteroxéneos**: cando as substancias que o compoñen están en dúas ou máis fases.

Os **sistemas** descríbense mediante os valores de certas propiedades macroscópicas, chamadas **variábeis termodinámicas**, que definen o **estado do sistema**.

As variábeis termodinámicas pódense clasificar en:

- **Variábeis intensivas**: cando non dependen da cantidade de materia do sistema. Por exemplo: presión, temperatura, densidade ou concentración dalgún compoñente do sistema.
- **Variábeis extensivas**: cando dependen da cantidade de materia. Por exemplo: masa, volume ou enerxía.



Non é preciso coñecer os valores de todas variábeis para que o estado dun sistema quede especificado, xa que estas non son independentes entre si, senón que están ligadas por relacións que se poden expresar mediante ecuacións chamadas **ecuacións de estado**. Por exemplo, para os gases ideais, a ecuación: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ relaciona as variábeis que definen o estado no que se encontra o gas.

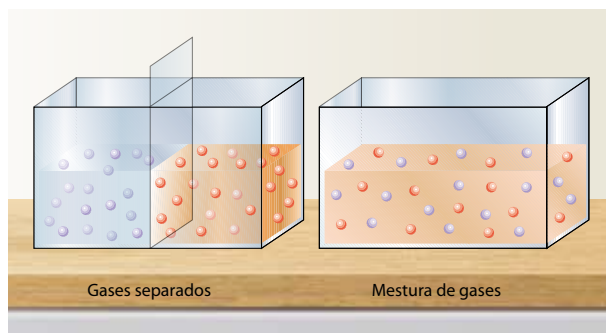
As variábeis que dependen única e exclusivamente do estado no que se encontra o sistema, sen depender dos procesos de transformación que este experimentara para acadar ese estado, reciben o nome de **funcións de estado** e son de grande importancia no estudo dos sistemas. Son funcións de estado: a presión, o volume, a temperatura, a enerxía interna, a entalpía, a entropía e a enerxía libre.

Cando un sistema modifica o valor dunha ou máis variábeis de estado, dicimos que o sistema sufriu unha **transformación** ou un proceso. É moi común estudar procesos nos que algunha variábel mantén o seu valor constante, por exemplo:

- Procesos isotérmicos: ocorren a temperatura constante.
- Procesos isobáricos: ocorren a presión constante.
- Procesos isocóricos: ocorren a volume constante.

Outra clasificación importante dos procesos é diferenciarlos en procesos reversíbeis e procesos irreversíbeis.

Se conectamos dous recipientes que conteñan gases diferentes, ao transcorrer un certo tempo, os gases estarán mesturados. Se deixamos que o sistema siga a súa evolución natural, os gases nunca volverán separarse espontaneamente por moito tempo que pase. O proceso ocorrido é **irreversíbel**.



Para que un proceso irreversible se inverta é necesaria unha modificación finita das variábeis que o definen, feito que esixe a acción dun axente externo ao sistema.

Poderíamos comparar un proceso irreversible coa caída dun bloque de pedra, que non poderíamos deter cun toque coa punta do dedo, faría falla unha intervención moito maior. Tampouco poderemos deter un proceso químico irreversible cun pequeno cambio de presión, temperatura ou dalgúnha outra variábel.

En xeral todos os procesos macroscópicos observados na experiencia cotiá son irreversíbeis.

Existen outros procesos ideais que evolucionan de forma infinitamente lenta a través dunha sucesión de estados de equilibrio, tal que o sentido do proceso se pode inverter en calquera intre, facendo que regrese até o estado inicial. Este tipo de procesos denomínanse **reversíbeis**. **TEMA 5 EQUILIBRIO QUÍMICO**

Un proceso reversíbel invértese modificando infinitesimalmente algunha das variábeis do sistema.

Podemos comparar un proceso reversíbel cunha balanza en equilibrio mecánico, bastaría un toque coa punta dun dedo para que a balanza basculase cara a un lado, así mesmo, un pequeno cambio nalgúnha variábel pode modificar un sistema químico en equilibrio.

2 PRIMEIRO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA

PRINCIPIO CONSERVACIÓN ENERGÍA

A finais do século XVIII a maioría dos científicos aceptaban a teoría do calórico, que consideraba que a calor era un fluído sen masa chamado **calórico** que estaba contido na materia e podía pasar dun corpo a outro. Esta teoría explicaba o feito de que dous corpos que estean a distintas temperaturas igualem estas ao poñerse en contacto, posto que o corpo quente lle cede calórico ao corpo frío.

En 1798, o físico e estadista estadounidense Benjamín Thompson (Conde Rumford) estaba ao mando do exército de Bavaria. Ao observar como perforaban os canóns nunha fábrica de armas de Múnic, deuse conta da gran cantidade de calor que se desprendía pola fricción das ferramentas co metal. Aparentemente, a produción de calor podería continuar indefinidamente, feito imposíbel se a calor era un fluído que contén a materia en cantidade finita. O Conde Rumford realizou varios experimentos que o levaron a afirmar que a teoría do calórico era incorrecta e que o traballo podía converterse en calor. Isto non convenceu á comunidade científica e a teoría do calórico seguiu empregando.

En 1842, o físico alemán Julios Mayer, embarcado como médico, observou que a comida que consome o organismo emprégase, ademais de para producir calor e manter a temperatura corporal, para producir o traballo mecánico que realiza o organismo. Calor e traballo eran dúas formas dunha mesma cousa: a enerxía. Os argumentos de Mayer tampouco foron convincentes.

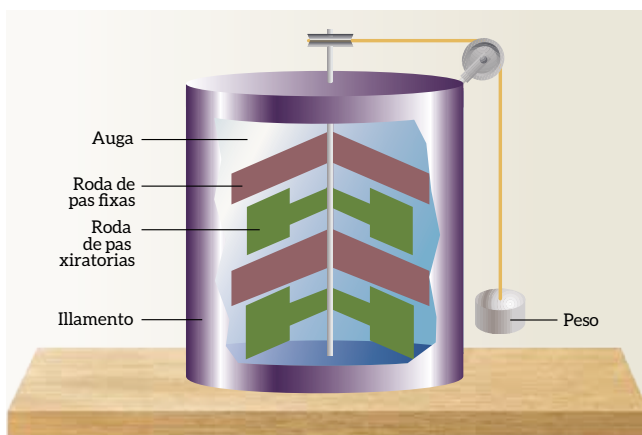
Ao mesmo tempo, o físico británico James Prescott Joule estudou a calor producida ao axitar auga mecanicamente cunhas pas, que se movían cando caían unhas pesas. A enerxía potencial das pesas transformábase en calor e a temperatura da auga aumentaba. Despois de realizar máis experiencias, concluíu que a realización de traballo sobre un sistema pode producir o mesmo efecto que a adición de calor. Joule publicou as súas conclusións, pero a relación entre calor e traballo non foi aceptada de forma xeneralizada porque procedía dun científico considerado “non-ortodoxo”.



Benjamin Thompson (1753-1814).



James Prescott Joule (1818-1889).



Un aparello como este foi o que empregou Joule para estudar o equivalente mecánico da calor.

O home que, por fin, convenceu os científicos da equivalencia entre a calor e o traballo foi o físico alemán Hermann Ludwing von Helmholtz, que en 1847 publica o principio de conservación da enerxía. O seu traballo convenceu a William Thomson (Lord Kelvin) e a Faraday, e estes fixeron que os traballos de Joule se aceptaran gradualmente. Mayer viu como se atribuían a Joule ideas que el consideraba propias, chegando a intentar suicidarse e a pasar dous anos nun asilo mental.

A partir de entón considerouse que tanto a **calor** como o **traballo** son dúas formas de enerxía en tránsito, que poden converterse noutras formas de enerxía, pero non algo que os corpos “teñen”. Ao ser formas de enerxía, a súa unidade no SI é o xulio, J, (nome que se lle deu en honor a Joule).

Se queremos falar da enerxía que ten un sistema, debemos empregar outra magnitude chamada **enerxía interna, U**, que é a suma de todas as enerxías das partículas que compoñen o sistema (enerxía electrónica, enerxía nuclear, enerxía de rotación, enerxía de vibración, enerxía de translación...) e que determina a súa temperatura². A enerxía interna depende da cantidade de partículas do sistema, entón depende da masa e será unha magnitude extensiva.

LEER

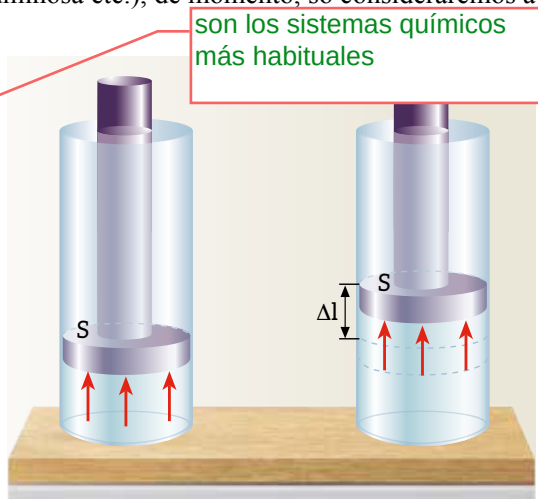
Posto que en toda reacción química hai un reagrupamento dos átomos dos reactivos para formar os produtos, rómpense algúns enlaces e fórmanse outros novos, co que a enerxía interna dos reactivos será distinta da dos produtos. A variación da enerxía interna durante as reaccións químicas só depende da natureza dos reactivos e produtos, non das etapas polas que transcorre o proceso, entón a enerxía interna é unha función de estado. O seu valor absoluto é descoñecido e só poderemos calcular as súas variacións entre dous estados.

O **primeiro principio da termodinámica** foi enunciado polo físico e matemático alemán Rudolf J. E. Clausius en 1848. É unha aplicación do principio de conservación da enerxía e di: **a enerxía dun sistema máis a dos arredores consérvase**. Así, se a cantidade de enerxía dun sistema diminúe, a enerxía dos seus arredores debe aumentar.

De todas as posíbeis formas de enerxía que se consomen e producen nunha reacción química (calor, traballo, enerxía eléctrica, enerxía luminosa etc.), de momento, só consideraremos a calor e o traballo.

Supoñamos un sistema formado por un gas pechado nun cilindro cun émbolo móbil que se pode desprazar sen rozamento como o da figura.

O sistema ten unha enerxía interna U_0 . Podemos facer que a enerxía interna aumente até un novo valor U , se lle comunicamos enerxía en forma de calor ou se realizamos un traballo sobre el, por exemplo movendo o émbolo para que o gas se comprima. A variación de enerxía interna foi positiva.



² Canto maior sexa a enerxía interna dun sistema maior será a súa temperatura. Para un gas ideal a enerxía interna depende da temperatura, non depende nin do volume nin da presión.

A enerxía interna do sistema diminuíra se este perde enerxía en forma de calor ou se realiza un traballo de expansión. A variación de enerxía interna neste caso é negativa.

Segundo isto, pódese facer outro enunciado do primeiro principio da termodinámica no que se explica como afectan os intercambios de calor e traballo á enerxía dun sistema: *a variación de enerxía interna dun sistema é igual á suma da calor e o traballo que o sistema intercambia co seu contorno*³.

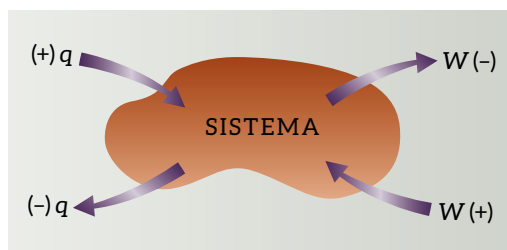
Nun sistema illado non hai intercambio de enerxía co contorno, entón tamén se pode enunciar o primeiro principio dicindo que: *a enerxía interna dun sistema illado permanece constante* ($\Delta U = 0$).

Nunha reacción química ΔU representa a diferenza de enerxía interna entre o estado final (produtos) e o estado inicial (reactivos): $\Delta U = U - U_0$, co que o primeiro principio se pode expresar:

$$\Delta U = q + W$$

É necesario establecer un criterio de signos. A IUPAC recomenda o seguinte:

- Calor cedida polo sistema $\Rightarrow$ signo negativo. Proceso exotérmico.
- Calor absorbida polo sistema $\Rightarrow$ signo positivo. Proceso endotérmico.
- Traballo realizado polo sistema $\Rightarrow$ signo negativo.
- Traballo realizado por forzas externas sobre o sistema $\Rightarrow$ signo positivo.



Na meirande parte das reaccións químicas existe un traballo de expansión (negativo) ou de compresión (positivo), polo xeral, en contra ou a favor dunha presión atmosférica constante. No caso do gas pechado no cilindro con émbolo móbil, o traballo de expansión valerá:

$$W = - F \cdot \Delta l$$

Polo que a expresión do primeiro principio se transforma en:

$$\Delta U = q - F \cdot \Delta l$$

el signo negativo surge porque es una EXPANSIÓN

Se agora temos en conta que a forza realizada será o produto da presión externa, P , contra a que ten lugar o movemento, pola superficie do émbolo, S :

$$\Delta U = q - P \cdot S \cdot \Delta l$$

Como $S \cdot \Delta l = \Delta V$, a expresión do primeiro principio cando só existe traballo de expansión ou compresión será:

$$\Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

³ Como consecuencia do primeiro principio da termodinámica, en calquera máquina fai falla certa cantidade de enerxía para producir traballo ou, o que é o mesmo, é imposible que unha máquina realice traballo sen necesidade de enerxía. Unha máquina hipotética destas características denomínase móbil perpetuo de primeira especie, polo que, ás veces, se enuncia o primeiro principio dicindo que é imposible que exista un móbil perpetuo de primeira especie.

- ♦ A un determinado sistema comunicóuselle unha cantidade de calor de 800 calorías e o sistema realizou un traballo de 2 kJ, cal é a variación que experimentou a súa enerxía interna?

Resolución:

Comezaremos por converter a cantidade de calor a unidades do SI, é dicir, a xulios:

$$q = 800 \text{ cal} \frac{4,08 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 3344 \text{ J}$$

A calor é positiva porque é unha calor gañada polo sistema. Con todo, o traballo será negativo por ser un traballo realizado polo sistema:

$$W = -2000 \text{ J}$$

Aplicando a expresión do primeiro principio:

$$\Delta U = q + W = 3344 - 2000 = 1344 \text{ J}$$

A enerxía interna ten unha variación positiva, aumentou 1344 J.

3 CALORES DE REACCIÓN A VOLUME CONSTANTE E A PRESIÓN CONSTANTE. CONCEPTO DE ENTALPÍA

Aínda que o primeiro principio se pode aplicar a reaccións en calquera estado, sen limitación ningunha, referirémonos a dúas situacións especialmente sinxelas: os procesos nos que o volume permanece constante e aqueles nos que a presión é constante, sendo este último caso o que máis nos interesará.

- **Procesos a volume constante:** cando realizamos a reacción nunha bomba calorimétrica (figura 3.1) na que non pode haber contracción ou dilatación do sistema e o proceso ocorre a volume constante, $\Delta V = 0$. A calor absorbida ou cedida coincide coa variación de enerxía interna:

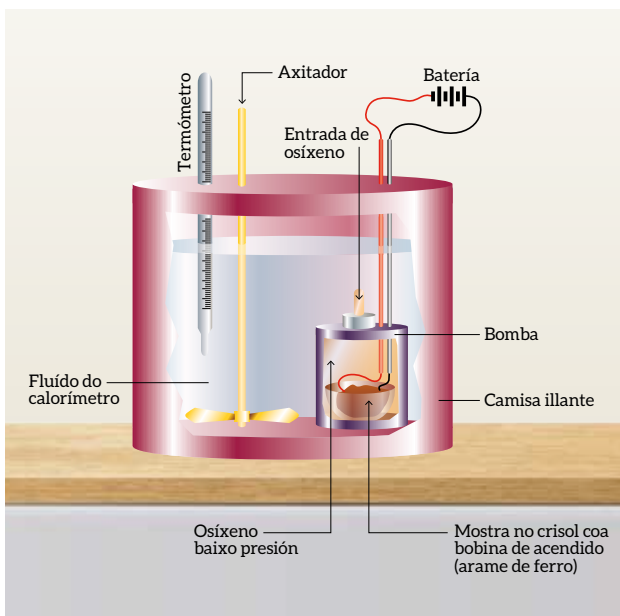


Figura 3.1. Bomba calorimétrica.

$$\Delta U = q_v - P \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = q_v$$

Ec(1)

Se o sistema absorbe calor, a enerxía interna aumenta. Se o sistema desprende calor, a enerxía interna diminúe.

- **Procesos a presión constante:** atopámoslos na maioría das reaccións, xa que nos laboratorios e na industria se adoita traballar a presión atmosférica.

LEER

$$\Delta U = q_p - P \cdot \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P \cdot (V - V_o)$$

$$q_p = U - U_o + P \cdot V - P \cdot V_o$$

$$q_p = U + P \cdot V - (U_o + P \cdot V_o)$$

Introdúcese unha nova función de estado, denominada **entalpía, H** , tal que:

$$H = U + P \cdot V$$

Segundo isto, a presión constante:

$$q_p = H - H_o$$

$$q_p = \Delta H$$

Ec(2)

Nunha reacción química, o estado inicial son os reactivos e o estado final son os produtos obtidos, polo tanto, a variación de entalpía para a reacción⁴ será a diferenza entre a entalpía dos produtos e a dos reactivos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

Se a reacción é exotérmica (desprende calor), a calor é negativa, polo que a variación de entalpía será negativa, entón: $H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$.

Se a reacción é endotérmica (absorbe calor), a calor é positiva e a variación de entalpía será positiva e: $H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$.

A entalpía é unha magnitude extensiva e función de estado.

Lembra que:

$$\Delta H > 0 \Rightarrow \text{Proceso endotérmico.}$$

$$\Delta H < 0 \Rightarrow \text{Proceso exotérmico.}$$

Visto isto, estamos en condicións de establecer unha **relación entre a calor a presión constante e a calor a volume constante**:

$$\Delta U = q_v$$

$$\Delta H = q_p$$

⁴ Acostúmase denominar entalpía de reacción á variación de entalpía de reacción, aínda que sempre se representa como ΔH ou ΔH_r . Os valores absolutos das entalpías non se coñecen, só podemos determinar os das súas variacións.

En procesos a presión constante $q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$. A partir desta expresión podemos obter dúas expresións equivalentes que relacionan a calor a presión constante e a calor a volume constante (ou ΔU e ΔH):

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$q_p = q_v + P \cdot \Delta V$$

- En reaccións nas que todas as substancias que interveñen son líquidos ou sólidos, as variacións de volume son desprezables ($\Delta V = 0$), co que:

$$\Delta U = \Delta H$$

$$q_v = q_p$$

- Se na reacción interveñen gases, as variacións de volume poden ser considerábeis e hai que avalialas. Supoñendo que os gases se comportan como gases ideais e que a temperatura ten un valor determinado:

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$$

Substituíndo isto nas expresións anteriores:

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

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Ec. (3)

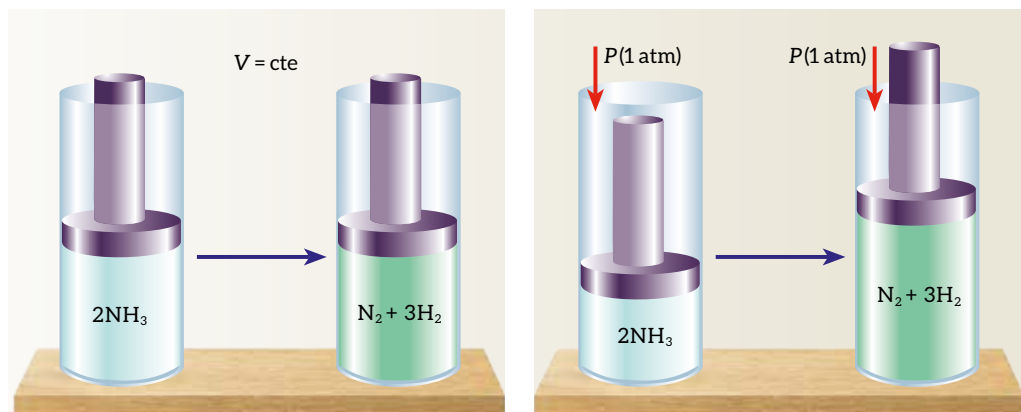
Matematicamente:

Se na reacción aumenta o número de moles de gas ($\Delta n > 0$) entón $q_p > q_v$

Se na reacción diminúe o número de moles de gas ($\Delta n < 0$) entón $q_p < q_v$

Se na reacción non varía o número de moles de gas ($\Delta n = 0$) entón $q_p = q_v$

É importante observar que segundo sexa o signo destas calores, a relación obtida coincidirá ou non coa relación en valor absoluto. En procesos endotérmicos coincide, pero se o proceso é exotérmico (signo negativo para a calor) o valor maior será o máis pequeno en valor absoluto. Normalmente é máis significativo o valor absoluto, xa que o signo só indica se é unha calor cedida ou absorbida. Lembra matizar estes aspectos cando fagas razoamentos deste tipo.

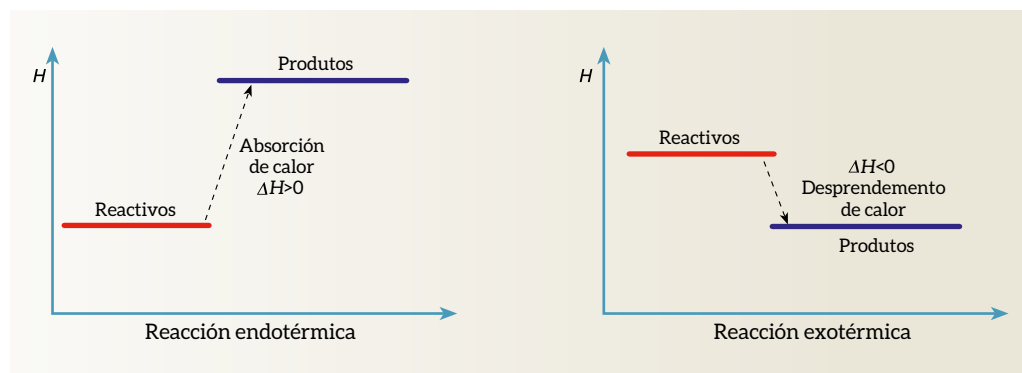


A descomposición do amoníaco en nitróxeno e hidróxeno é un proceso endotérmico. $q_p > q_v$ porque, a presión constante, se consome a enerxía necesaria para o proceso máis a necesaria para realizar o traballo de expansión.

Ao ser a entalpía unha función de estado, cando un sistema evoluciona dun estado inicial (reactivos) a outro estado final (produtos), podemos visualizar a variación de entalpía mediante un **diagrama entálpico**, no que se representan sobre unha escala de enerxías as entalpías de reactivos e de produtos.

Non coñeceremos os valores absolutos das entalpías, pero si a súa variación, que medimos en forma de calor a presión constante, polo tanto, a escala de entalpías que representamos no eixe de ordenadas ten unha orixe arbitraria.

Son diagramas entálpicos, por exemplo:



EXERCICIO RESOLTO

- ♦ Ao vaporizarse 1 mol de auga líquida, á temperatura de ebulición e a 1 atmosfera de presión, absórbense 9,7 kcal. Calcula: a) O traballo que realiza o sistema sobre a atmosfera que o rodea, sabendo que o volume de 1 mol de auga líquida, a 373 K, é 0,019 litros, e supoñendo que o vapor de auga se comporta como gas ideal. b) A variación de entalpía e a variación de enerxía interna do proceso.

Resolución:

a) Xa que só consideraremos o traballo de expansión: $W = -P \cdot \Delta V$

$$\Delta V = V - V_0$$

O volume inicial é: $V_0 = 0,019 \text{ L}$

O volume final, V , calcúlase, supoñendo comportamento ideal, a partir da ecuación de estado dos gases ideais e tendo en conta que a temperatura de ebulición da auga é $100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 1 \cdot 0,082 \cdot 373$$

$$V = 30,59 \text{ l}$$

$$\Delta V = V - V_0 = 30,59 - 0,019 = 30,57 \text{ L}$$

Se queremos calcular o traballo en unidades do SI, debemos converter a variación de volume a unidades adecuadas e expresar a presión en pascals:

$$30,57 \text{ L} = 30,57 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = 3,057 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$W = -P \cdot \Delta V = -1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,057 \cdot 10^{-2} = -3\,097 \text{ J} = -3,1 \text{ kJ}$$

- b) A calor a presión constante, q_p , coincide coa variación de entalpía. O seu valor é 9,7 kcal, que convertemos en xulios:

$$\Delta H = q_p = 9,7 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 40,6 \text{ kJ}$$

A variación de enerxía interna calcúlase a partir da expresión do primeiro principio:

$$\Delta U = q + W = 40,6 + (-3,1) = 37,5 \text{ kJ}$$

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ Ao queimar 4,70 gramos de benceno líquido nunha bomba calorimétrica (a volume constante) e a 25 °C, despréndense 196,5 kJ. Calcula a calor de combustión do benceno a presión constante.

Resolución:

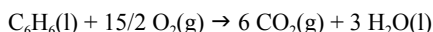
Como a calor a volume constante é unha calor desprendida, será negativa. Ademais podemos calcular a cantidade desprendida para a combustión de 1 mol de benceno:

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_6) = 78$$

$$q_v = - \frac{196,5 \text{ kJ}}{4,70 \text{ g}} \cdot \frac{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = -3,26 \cdot 10^6 \text{ J/mol} = -3260 \text{ kJ/mol}$$

A relación: $q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$, permítenos calcular a calor a presión constante.

Δn é a variación do número de moles de gas, que obteremos observando a ecuación de combustión do benceno:



$$\Delta n = 6 - 15/2 = -1,5 \text{ moles}$$

$$q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T = -3,27 \cdot 10^6 + (-1,5) \cdot 8,31 \cdot 298 = -3,274 \cdot 10^6 \text{ J/mol} = -3274 \text{ kJ/mol}$$

Observa que a calor a presión constante é numericamente menor que a calor a volume constante, pero o que realmente ten significado é o seu valor absoluto, que é maior para a calor a presión constante, polo tanto, despréndese máis calor a presión constante que a volume constante.

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ Para a reacción de combustión do butano: $2 \text{ C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{ CO}_2(\text{g}) + 10 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H < 0$. Indica razoadamente se, á mesma temperatura, a calor desprendida a presión constante é igual, maior ou menor que a calor desprendida a volume constante.

Resolución:

Como $q_p = \Delta H$ e $\Delta H < 0$, a calor a presión constante será negativa. A relación entre a calor a presión constante e a calor a volume constante vén dada por: $q_p = q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$. Se observamos a ecuación do proceso podemos calcular a variación do número de moles de gas:

$$\Delta n = 8 + 10 - 13 - 2 = 3$$

$\Delta n > 0$, entón a calor a presión constante será numericamente maior que a calor a volume constante, pero como é negativa, o valor absoluto da calor a presión constante será menor que o da calor a volume constante. É dicir, despréndese menos calor a presión constante que a volume constante. A razón é que parte da calor desprendida pola reacción, cando se realiza a presión constante, se emprega no traballo de expansión (aumento de volume).

4 ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

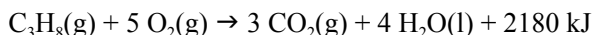
¿Qué son? As **ecuacións termoquímicas** son aquelas nas que, ademais de indicar as fórmulas de reactivos e produtos cos seus coeficientes estequiométricos, se indica o estado de agregación (sólido, líquido, disolución acuosa ou gas) de cada substancia que intervéñen no proceso e a calor que absorbe ou desprende o proceso (como sumando ou en forma de ΔH ou ΔU).

Se se indica a calor absorbida ou desprendida no proceso en forma de variación de entalpía ou de enerxía interna debemos ter en conta:

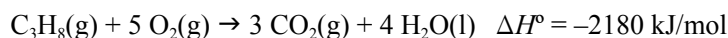
LEER

- Que nos informan de se o proceso ocorre a presión constante ou a volume constante.
- Como estas magnitudes teñen dimensións de enerxía, exprésanse en kJ ou, en ocasións, en kcal.
- Como son magnitudes extensivas, varían coa cantidade de materia, polo que case sempre se refiren a un mol: kJ/mol ou kcal/mol.
- De non aparecer referidas a unha cantidade de materia, o valor dado corresponde ás cantidades que indican os coeficientes da ecuación.
- Se as condicións nas que se mediron os seus valores son condicións estándar (25 °C e 1 atm) simbolizaranse como ΔH° e ΔU° .

Por exemplo, podemos escribir a ecuación termoquímica para a combustión do propano:



Ou tamén:



En ambos casos temos información sobre a calor desprendida no proceso, pero a segunda ecuación infórmanos, ademais, de que o proceso desprende esa calor cando se realiza a presión constante e en condicións estándar. Isto é o que máis se emprega.

A variación de entalpía dun proceso acostúmase chamar entalpía de reacción, pero hai ocasións nas que se fai referencia ao tipo de proceso, por exemplo:

- **Entalpía de combustión:** é a enerxía térmica desprendida cando un mol de substancia arde completamente en osíxeno a presión constante. Acostúmase determinar a calor de combustión a volume constante, nunha bomba calorimétrica, e a partir deste dato calcúlase a entalpía de combustión.
- **Entalpía de disociación:** é a enerxía necesaria para descompoñer, a presión constante, un mol de substancia nos seus átomos constituíntes en estado gasoso. Sempre é positiva.
- **Entalpías de cambios de estado** (de vaporización, fusión, sublimación...): representan a enerxía posta en xogo cando un mol de substancia cambia de estado de agregación, a presión e temperatura constante. Tamén se chaman calores latentes.
- **Entalpía de disolución:** é a enerxía intercambiada, a presión constante, cando un mol dunha substancia se dissolve totalmente nunha cantidade suficiente de disolvente, de forma que por posterior dilución non se produza ningún intercambio de enerxía.

- ◆ Cando, en condicións estándar, 1 gramo de cobre reacciona con osíxeno para formar óxido de cobre(II) (sólido), despréndense 2,44 kJ. Escribe a ecuación termoquímica do proceso.

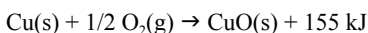
Resolución:

Se imos escribir a ecuación para 1 mol de cobre, debemos calcular a calor desprendida para esa cantidade que, como se mediu a presión constante e en condicións estándar, será a entalpía normal da reacción.

$$A_r(\text{Cu}) = 63,5$$

$$q_p = \Delta H^\circ = - \frac{2,44 \text{ kJ}}{1 \text{ g Cu}} \cdot \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol}} = 155 \text{ kJ/mol}$$

A ecuación termoquímica do proceso será:



Ou mellor:



5 ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN

A partir de estas
calculamos todas las demás

Se se tiveran que tabular as entalpías de todas as reaccións que se poden realizar a presión constante, a lista sería interminábel.

Un composto determinado pode intervir en miles de reaccións químicas, pero só se tabula unha delas, aquela na que se forma o composto a partir dos seus elementos no estado de agregación no que se atopan, normalmente, en condicións estándar.

Defínese a **entalpía normal ou estándar de formación** dun composto, ΔH_f° , tamén chamada calor de formación, como: *a variación de entalpía que ten lugar cando se forma un mol de composto a partir dos elementos que o constitúen, no estado de agregación máis estábel en condicións estándar.*

Pola propia definición da entalpía de formación, asígnaselle un valor de **cero** aos **elementos** no seu **estado máis normal** en **condicións estándar**.

Os valores de ΔH_f° , están tabulados, algúns deles pódense ver na táboa 3-1.

Observando esta táboa, vemos que case todos os valores son negativos (reaccións exotérmicas), polo que o proceso inverso, a descomposición dos compostos, adoita ser endotérmico. Canto máis negativos sexan os valores de ΔH_f° , máis estábel é o composto correspondente.

As entalpías normais de formación son útiles para calcular entalpías reacción, como veremos a continuación.



Reacción exotérmica.

Compostos inorgânicos	ΔH_f° (kJ/mol)	Compostos orgânicos	ΔH_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-241,8	Metano, CH ₄ (g)	-74,9
H ₂ O (l)	-285,8	Etano, C ₂ H ₆ (g)	-84,7
HF(g)	-268,6	Etileno, C ₂ H ₄ (g)	+52,3
HCl(g)	-92,3	Acetileno, C ₂ H ₂ (g)	+226,7
HBr(g)	-36,2	Propano, C ₃ H ₈ (g)	-103,8
HI(g)	+25,9	Propeno, C ₃ H ₆ (g)	+20,4
H ₂ S(g)	-20,6	Propadieno, C ₃ H ₄ (g)	+192,1
LiCl(s)	-408,8	Propino, C ₃ H ₄ (g)	+185,4
NaCl(s)	-411,0	n-Butano, C ₄ H ₁₀ (g)	-124,7
KCl(s)	-435,9	iso-Butano, C ₄ H ₁₀ (g)	-131,6
KCl(s)	-435,9	1-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	+1,2
MgCl ₂ (s)	-641,8	cis-2-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	-5,7
CaO(s)	-635,1	trans-2-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	-10,0
Ca(OH) ₂ (s)	-985,8	1-Butino, C ₄ H ₆ (g)	+165,7
CaCO ₃ (s)	-1206,9	2-Butino, C ₄ H ₆ (g)	+148,0
BaCO ₃ (s)	-1216,7	1,2-Butadieno, C ₄ H ₆ (g)	+165,5
BaSO ₄ (s)	-1444,7	1,3-Butadieno, C ₄ H ₆ (g)	+111,9
BF ₃ (g)	-1110,4	n-Pentano, C ₅ H ₁₂ (g)	-146,4
BCl ₃ (g)	-395,4	n-Hexano, C ₆ H ₁₄ (g)	-167,2
AlCl ₃ (s)	-695,4	n-Octano, C ₈ H ₁₈ (l)	-249,9
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8	Benceno, C ₆ H ₆ (l)	+49,0
CO(g)	-110,5	Metanol, CH ₃ OH(l)	-238,6
CO ₂ (g)	-393,5	Etanol, C ₂ H ₅ OH(l)	-277,6
NO(g)	+90,4	Metanal, HCHO(g)	-115,9
NO ₂ (g)	+33,8	Etanal, CH ₃ -CHO(g)	-166,4
N ₂ O ₄ (g)	+9,2	Ácido metanoico, HCOOH(l)	-409,2
NH ₃ (g)	-46,2	Ácido etanoico, CH ₃ -COOH(l)	-487,0
SO ₂ (g)	-296,1	Clorometano, CH ₃ Cl(g)	-82,0
SO ₃ (g)	-395,2	Cloroformo, CHCl ₃ (l)	-131,8
Cl ₂ O(g)	+76,1	Tetracloruro de carbono, CCl ₄ (l)	-139,3
ClO ₂ (g)	+103,3	Ciclohexano, C ₆ H ₁₂ (l)	-61,9

Táboa 3-1. Entalpias normais de formación dalgúns compostos.

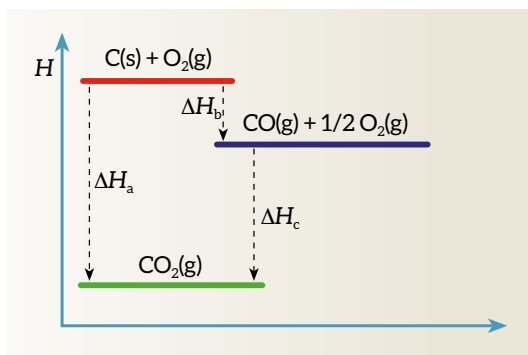
6 LEI DE HESS Definición: pág 141

Esta lei foi enunciada polo físico ruso Germain Henri Hess en 1840 e fai referencia á aditividade das entalpías de reacción. Baséase no feito de que a entalpía sexa unha función de estado, polo que a súa variación só depende dos estados inicial e final e nunca das etapas polas que transcorreu a reacción.

Por exemplo, o $\text{CO}_2(\text{g})$ pódese obter nunha soa etapa a partir de $\text{C}(\text{s})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, ou en dúas etapas: unha primeira na que reaccionan $\text{C}(\text{s})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ para producir $\text{CO}(\text{g})$, seguida doutra na que o $\text{CO}(\text{g})$ reaccionará con máis O_2 para producir o CO_2 . Como a entalpía é función de estado, a do proceso nunha soa etapa, ΔH_a , debe de ser igual á suma das que lle corresponden ás dúas etapas, ΔH_b e ΔH_c , polo tanto:

$$\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c$$

Isto pódese apreciar facilmente observando o seguinte diagrama entálpico:



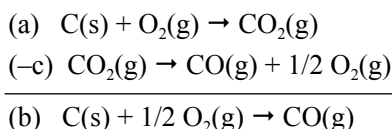
Podemos coñecer calquera destas entalpías a partir das outras, por exemplo, a entalpía da reacción de formación do CO, ΔH_b , calcúlase segundo:

$$\Delta H_b = \Delta H_a - \Delta H_c$$

Chegamos á mesma conclusión se observamos as ecuacións dos procesos implicados:

- (a) $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_a = -393,5 \text{ kJ}$
- (b) $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta H_b = ?$
- (c) $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_c = -283,1 \text{ kJ}$

Vese que se pode obter a ecuación de entalpía descoñecida (b) ao restar a ecuación (c) da (a):



Se facemos a mesma operación coas entalpías de cada etapa obtemos: $\Delta H_a - \Delta H_c = \Delta H_b$, que é a relación que obtiveramos antes.

Facendo cálculos: $\Delta H_b = \Delta H_a - \Delta H_c = -393,5 - (-283,1) = -110,4 \text{ kJ}$

Este tipo de razoamento recóllese na lei de Hess: *se unha reacción se pode expresar como combinación alxébrica doutras, a súa entalpía de reacción é igual á mesma combinación alxébrica das entalpías das reaccións parciais.*

A lei de Hess dinos que podemos tratar as ecuacións termoquímicas como se fosen ecuacións alxébricas; poderemos multiplicalas ou dividilas por números enteiros e sumalas ou restalas⁵ para obter a ecuación química de entalpía descoñecida. Facendo as mesmas operacións coas entalpías destas ecuacións obteremos a entalpía buscada.

Esta lei é especialmente útil nos casos nos que non é posíbel determinar experimentalmente a entalpía de reacción, como no caso da entalpía de formación do CO, que non se pode medir no laboratorio e que acabamos de ver como se calcula.

Como consecuencia, xa que todas as reaccións se poden obter dunha combinación das ecuacións de formación dos seus reactivos e produtos (multiplicando as ecuacións de formación de reactivos e produtos polos coeficientes estequiométricos, n , que os acompañan na ecuación que queremos obter, e restando as que corresponden a reactivos), poderanse calcular as entalpías de reacción a partir dos datos tabulados:

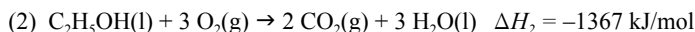
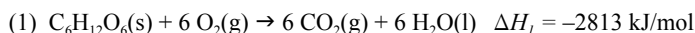
$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ (\text{produtos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ (\text{reactivos})$$

EXERCICIO RESOLTO

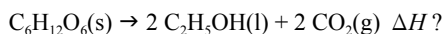
- ♦ Cando fermenta a glicosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), obtense etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e dióxido de carbono. Sabendo que a entalpía de combustión da glicosa é -2813 kJ/mol , e que a entalpía de combustión do etanol é -1367 kJ/mol , calcula a entalpía para a fermentación da glicosa e di se o proceso é exotérmico ou endotérmico.

Resolución:

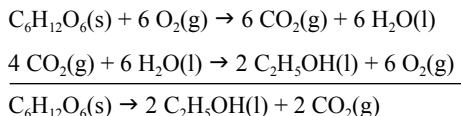
Como coñecemos os datos das entalpías de combustión do etanol e da glicosa, escribimos as ecuacións correspondentes a estes procesos:



Queremos obter a entalpía para a fermentación da glicosa:



Se multiplicamos por 2 a ecuación (2) e lla restamos á ecuación (1), obteremos a ecuación de fermentación da glicosa:



Polo tanto, a entalpía desta reacción obterase combinando do mesmo xeito as entalpías ΔH_1 e ΔH_2 :

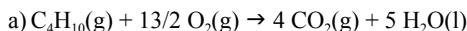
$$\Delta H = \Delta H_1 - 2 \cdot \Delta H_2 = -2813 - 2(-1367) = -79 \text{ kJ/mol}$$

Ao ser $\Delta H < 0$, despréndese calor a presión constante, polo que o proceso é exotérmico.

⁵ Restar unha ecuación e sumar a inversa, é dicir, intercambiar reactivos e produtos.

- ◆ As entalpías normais de formación do butano(g), auga(l) e dióxido de carbono(g) son, respectivamente: -125 , -286 e -394 kJ/mol. a) Formula a reacción de combustión completa do butano. b) Calcula o número total de kcal que unha bombona de butano de 4 kg é capaz de subministrar. c) Calcula o volume de osíxeno, medido en condicións estándar, que se consumirá na combustión de todo o butano contido na bombona. Dato: $1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ}$.

Resolución:



- b) Empregando a lei de Hess pódese obter a entalpía de combustión do butano a partir das entalpías de formación dos produtos e reactivos desa reacción:

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

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

$$\Delta H_r^\circ = 4(-394) + 5(-286) - (-125) - 0 = -2881 \text{ kJ/mol.}$$

Se cada mol de butano que se queima desprende 2881 kJ, podemos calcular a calor cedida pola bombona de 4 kg de butano:

$$M_A(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58$$

$$4 \text{ kg de C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{2881 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{4,18 \text{ kJ}} = 4,75 \cdot 10^4 \text{ kcal despréndense.}$$

$$\text{c) } 4 \text{ kg de C}_4\text{H}_{10} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{58 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} \cdot \frac{13/2 \text{ mol O}_2}{8,5 \text{ g C}_4\text{H}_{10}} = 448 \text{ mol O}_2 \text{ consómense.}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$1 \cdot V = 448 \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$V = 1,09 \cdot 10^4 \text{ L de osíxeno que se consomen.}$$

7 AS ENTALPÍAS DE ENLACE E A ENTALPÍA DE REACCIÓN

En ocasións é interesante calcular a entalpía dunha reacción aínda que sexa de forma aproximada. Isto pódese conseguir empregando unha nova magnitude, a **enerxía de enlace ou entalpía de enlace**, que se define como: *a enerxía que se necesita comunicar para romper un mol de enlaces*.

Os valores das enerxías de enlace dependen do tipo de enlace considerado e están tabulados (táboa 3-2). Como a enerxía dun enlace depende da molécula na que se atope, pola influencia dos átomos veciños, os valores que aparecen na táboa son valores medios.

En toda reacción química rómpense enlaces en reactivos (subministrando enerxía) e fórmanse enlaces nos produtos (desprendendo enerxía), entón a entalpía de reacción calcularase segundo⁶:

⁶ Á hora de consultar táboas convén fixarse en que os valores sexan positivos, xa que definimos as enerxías de enlace como enerxías que hai que comunicar para romper enlaces e formulamos a ecuación segundo este criterio. Nalgúns textos defínense as enerxías de enlace como enerxías desprendidas cando se forma un enlace, co que os valores son negativos; para seguir usando a ecuación indicada arriba conveteranse a valores positivos sempre.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \cdot \Delta H^\circ (\text{enlaces rotos}) - \sum n \cdot \Delta H^\circ (\text{enlaces formados})$$

Sempre que se utilice a ecuación anterior, débese ter en conta que os resultados obtidos son aproximados e que só se pode empregar:

- Se os compostos son covalentes moleculares sinxelos.
- Se todas as moléculas están en estado gas.

Enlace	Enerxía (kJ/mol)	Enlace	Enerxía (kJ/mol)	Enlace	Enerxía (kJ/mol)
H-H	436	C-N	285	O-F	184
C-H	415	C-O	352	F-F	155
N-H	389	C-F	481	Cl-Cl	243
O-H	460	C-Cl	335	Br-Br	192
F-H	563	C-Br	280	I-I	151
Cl-H	431	C-I	213	S-S	213
Br-H	366	N-N	159	C=C	611
I-H	299	N-F	272	C=O	730
Si-H	293	N-Cl	192	C=N	615
S-H	339	O-O	142	C=S	477
C-C	347	O-Si	368	O=O	494
N=N	418	C=N	887	C≡C	830

Táboa 3-2. Enerxías dalgúns enlaces en condicións estándar.

EX. RESOLTO

- ♦ Empregando os datos da táboa 2, calcula a entalpía da reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$.

Resolución:

Nesta reacción rómpense os enlaces H-H e Cl-Cl e fórmanse dous enlaces H-Cl, polo tanto:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ (\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H^\circ (\text{enlaces formados})$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{H-H}) + \Delta H^\circ(\text{Cl-Cl}) - 2\Delta H^\circ(\text{H-Cl}) = 436 + 243 - 2(431) = -183 \text{ kJ}$$

8 DETERMINACIÓN DE CALORES DE REACCIÓN POR MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

Leer fundamento en Openstax; si dudas hacer ejercicios ELORTEGUI

Para realizar a medición da calor transferida nun proceso, emprégase un instrumento chamado **calorímetro**.

Un calorímetro consiste esencialmente nun vaso de paredes malas transmisoras da calor, xeralmente unha dobre parede cun material illante ou baleiro no seu interior. Vai provisto dunha tapa, tamén illante, e de buracos para un tapón, un axitador e un termómetro (figura 3.2).

No interior do calorímetro bótase auga e mídese a súa temperatura co termómetro, despois de uniformala co axitador. Cando a reacción é entre disolucións, serve a auga que teñen estas como disolvente.

A calor cedida na reacción, q , absorbena a auga e o calorímetro, que pasan a ter outra temperatura que podemos medir. Coñecida a variación de temperatura, ΔT , poderemos calcular a calor da reacción:

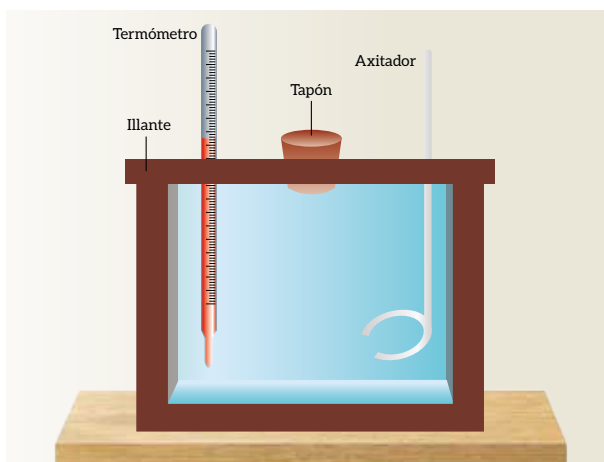


Figura 3.2. Calorímetro.

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}}$$

$$q = -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}})$$

$$q_{\text{auga}} = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

DISOLUCIÓN
Como trabalhamos con disolucións diluídas:
* $c_e(\text{dis}) = c_e(\text{H}_2\text{O})$
* $\text{dens}(\text{dis}) = \text{dens}(\text{H}_2\text{O})$

Onde m = masa de auga e c_e = calor específica da auga⁷.

$$q_{\text{calorímetro}} = C \cdot \Delta T$$

Onde C = capacidade calorífica do calorímetro, constante propia de cada calorímetro.

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T)$$

En ocasións, en lugar de coñecer a capacidade calorífica do calorímetro, coñecemos o seu equivalente en auga, m_e , é dicir, a masa de auga que absorbería ou desprendería a mesma cantidade de calor que o calorímetro con todos os seus accesorios. Neste caso:

$$q_{\text{calorímetro}} = m_e \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$q = -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + m_e \cdot c_e \cdot \Delta T)$$

$$q = -(m + m_e) \cdot c_e \cdot \Delta T$$

As calores determinadas neste tipo de calorímetros son calores a presión constante, xa que non temos un recipiente hermeticamente pechado.

As calores de reacción a volume constante mídense nun tipo especial de calorímetros chamados **bombas calorimétricas** que se empregan, sobre todo, no cálculo das calores de combustión.

Unha bomba calorimétrica é un recipiente de aceiro, indeformábel mecanicamente e hermeticamente pechado, que se introduce noutro recipiente exterior illado e cheo de auga (ver figura 1.1). As paredes do recipiente de aceiro permiten o paso da calor de reacción ao seu través, pero como non permiten que varíe o volume, a cantidade de calor intercambiada será a calor a volume constante, q_v .

⁷ A calor específica da auga é $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou $4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. As unidades da calor específica indicannos as unidades para o resto de magnitudes (masa, temperatura, calor).

Para iniciar a combustión, emprégase un arame de ignición, en contacto coa mostra, que se pon incandescente cando por el pasa corrente eléctrica procedente dunha batería. A calor desprendida na combustión da mostra absórbena a auga e a bomba calorimétrica.

A temperatura inicial e final da auga unifórmase grazas a un axitador e mídese cun termómetro, permitíndonos o cálculo da calor de combustión como vimos antes:

$$\begin{aligned}q_{\text{cedida}} &= -q_{\text{absorbida}} \\q_{\text{reacción}} &= -(q_{\text{auga}} + q_{\text{bomba}}) \\q &= -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T)\end{aligned}$$

Neste caso C = capacidade calorífica da bomba.

EXERCICIO RESOLTO

- ◆ Calcula a calor de disolución do NaOH(s) na auga (a T e P do laboratorio) supoñendo que unha masa de 2,15 g de hidróxido de sodio se dissolve en 450 ml de auga nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 43 g. O aumento de temperatura da auga foi de 1,1 °C.

Resolución:

A densidade da auga é 1 g/ml, polo que 450 ml de auga teñen unha masa de 450 g. Utilizamos a calor específica da auga = 1 cal/g °C, polo que obteremos a calor en calorías e debemos expresar a masa en gramos e a temperatura en °C.

$$\begin{aligned}q_{\text{cedido}} &= -q_{\text{absorbido}} \\q &= -(q_{\text{auga}} + q_{\text{calorímetro}}) \\q &= -(m \cdot c_e \cdot \Delta T + m_e \cdot c_e \cdot \Delta T) \\q &= -(m + m_e) \cdot c_e \cdot \Delta T \\q &= -(450 + 43) \cdot 1 \cdot 1,1 = -542 \text{ cal}\end{aligned}$$

$$-542 \text{ cal} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = -2266 \text{ J}$$

Agora debemos de calcular a calor desprendida na disolución de 1 mol de hidróxido de sodio:

$$\text{Calor molar de disolución} = q_v = -\frac{-2266 \text{ J}}{2,15 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = -42,2 \text{ kJ/mol}$$

9 ESPONTANEIDADE DOS PROCESOS QUÍMICOS DISTINTO A EXOTÉRMICO

LEER

A reacción de combustión da gasolina: $\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow 7 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ é unha reacción espontánea que desprende enerxía en forma de calor ($\Delta H^\circ = -1150 \text{ kcal/mol}$). Se alguén pretendiera obter gasolina a partir dunha mestura de dióxido de carbono e auga, empregando a reacción inversa, perdería o tempo, xa que esa reacción nunca terá lugar porque non é espontánea. Este é un pequeno exemplo da importancia de poder predicir se unha reacción é posíbel.

A termodinámica permítenos avaliar o sentido espontáneo da evolución de calquera proceso en determinadas condicións, aínda que non faga ningunha predición sobre o

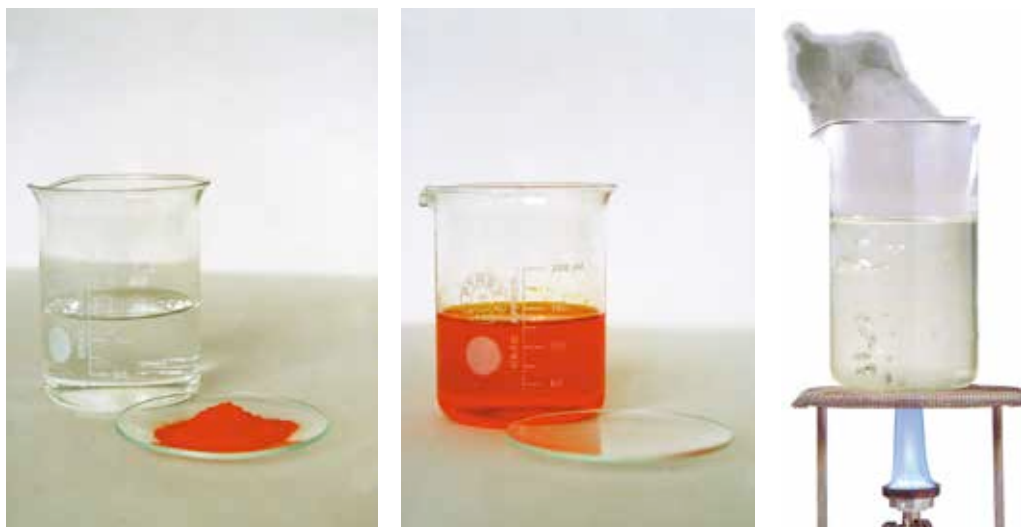
tempo que transcorrerá até que se produza, só predí o que pode ter lugar. Se unha vez que sabemos que unha reacción pode ocorrer en determinadas condicións, resulta ser lenta, podemos buscar métodos para acelerala; pero se non é posíbel (se non é espontánea) non ocorrerá nunca.

Chámase **procesos espontáneos** a aqueles *procesos que, unha vez comezados, son capaces de continuar sen intervención de axentes exteriores.*

Para determinadas condicións, todo proceso ten un determinado sentido espontáneo de evolución para pasar dun estado inicial a un estado de equilibrio, no que se detén a evolución do proceso. Existen moitos feitos que evidencian isto:

- Cando se deixa un líquido nun recipiente aberto, o líquido evapórase espontaneamente cara á atmosfera. O que non ocorre é a condensación espontánea de todo o vapor disperso na atmosfera para xerar de novo o líquido inicial.
- Cando os cristais dun sólido solúbel se poñen en contacto cun volume grande de disolvente, disólvense espontaneamente. Pero que o soluto se separe do disolvente e rexenere o sólido de partida non é un proceso espontáneo.
- Cando se introduce un anaco de ferro nunha disolución de sulfato de cobre(II), de cor azul, prodúcese espontaneamente a decoración da disolución, que agora é de sulfato de ferro(II), e aparece un depósito de cobre metal sobre o ferro ou no fondo do recipiente. En cambio, se se introduce cobre metal nunha disolución de sulfato de ferro(II), non se produce ningunha variación aparente.

En todos estes exemplos, e en moitos outros que poderíamos citar, vemos que a espontaneidade da transformación sempre ten un sentido determinado. Isto non indica que o proceso se produza dunha maneira instantánea no sentido espontáneo, xa que o problema do tempo require un estudo cinético, non termodinámico.



A disolución dos sólidos solúbeis é un proceso espontáneo. Os líquidos evapóranse espontaneamente.

Agora cabe preguntarse: cal é a causa deste sentido espontáneo de evolución?, é posíbel avaliar esta espontaneidade dalgún xeito?

Posto que moitos procesos espontáneos son exotérmicos, en 1870 Hans Peter Górgen Julius Thomsen e Pierre Eugène Marcelin Berthelot enunciaron a regra ou **principio de Berthelot e Thomsen** segundo o que: *sempre que sexan posibles varias transformacións químicas, a que se produce realmente é aquela que dá lugar a un máximo desprendemento de enerxía*. Noutras palabras: todo proceso espontáneo debe ser exotérmico.

Este principio parece razoábel porque o desprendemento de enerxía implica o paso dun estado do sistema a outro de maior estabilidade. Con todo son moitas as excepcións a esta regra, por exemplo:

- A fusión do xeo, a disolución do sal na auga ou a evaporación da auga son procesos endotérmicos e espontáneos a temperatura ambiente.
- Nun equilibrio como: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta H < 0$, tanto a reacción directa como a inversa ocorrerán espontaneamente, sendo a reacción directa un proceso exotérmico e a inversa un proceso endotérmico.
- Existen casos de procesos exotérmicos que non son espontáneos, como a reacción: $\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$, que é exotérmica ($\Delta H = -99 \text{ kJ/mol}$) e non é espontánea a temperatura ambiente.

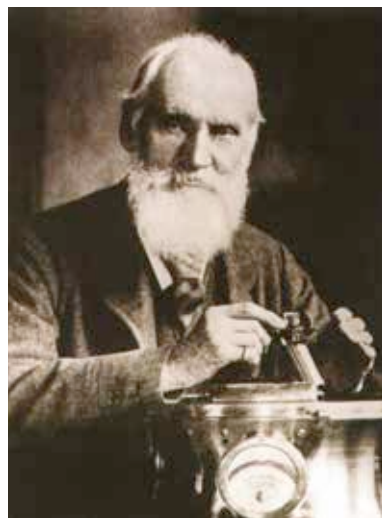
Visto isto, parece lóxico pensar que, se ben hai unha tendencia dos sistemas a evolucionar a un mínimo de enerxía, o criterio entálpico é insuficiente para avaliar a espontaneidade dun proceso e deberemos ter en conta algunha outra magnitude máis para predicir se o proceso será espontáneo.

10 SEGUNDO PRINCIPIO DA TERMODINÁMICA. CONCEPTO DE ENTROPÍA

O primeiro principio da Termodinámica dinos que a enerxía se conserva, pero non pon limitacións ás formas de intercambio de enerxía térmica e mecánica.

O **segundo principio da termodinámica**, formulado por Rudolf Clausius e William Thomson (lord Kelvin) en 1850 establece estas limitacións ao dicir que *calquera forma de enerxía se pode converter por enteiro en calor, porén, cando a calor se transforma noutra forma de enerxía nunca pode facelo de forma completa*. Segundo isto, a transformación de traballo en calor non é un proceso completamente reversíbel⁸.

⁸ Este segundo principio vén dicir que é imposible construír unha máquina cíclica que converta a calor en traballo de xeito indefinido. Tal máquina denomínase móbil perpetuo de segunda especie. Pódese enunciar o segundo principio dicindo que *é imposible construír un móbil perpetuo de segunda especie*.



William Thomson (lord Kelvin) (1824-1907).

O segundo principio establece limitacións ao que é posíbel, lembrándonos que a enerxía non sempre se pode empregar da forma que queremos.

Hai diversos xeitos de enunciar este segundo principio. Calquera deles conduce, coa axuda dalgún cálculo que non imos reproducir aquí, a unha nova función de estado asociada aos intercambios de calor. Esta nova magnitude é a **entropía** do sistema, S .

Desde un punto de vista cuantitativo demóstrase que, en procesos reversíbeis e a temperatura constante, a variación de entropía, ΔS , é igual á calor que intercambia o sistema, q_{rev} , dividido entre a temperatura absoluta, T :

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

OJO unidades!!

En procesos irreversíbeis a variación de entropía cumpre a relación:

$$\Delta S > \frac{q_{\text{irrev}}}{T}$$

Polo tanto, as unidades no SI para a entropía son **J/K**. Ademais, como a entropía é unha magnitude extensiva (depende da cantidade de materia) acostúmase referila a un mol de substancia, expresándoa en J/mol K.

Se consideramos un sistema illado (non intercambia nin materia nin enerxía co contorno), a calor intercambiada é nula ($q = 0$). Substituíndo nas ecuacións anteriores obtemos que:

- $\Delta S = 0$ se o proceso é reversíbel.
- $\Delta S > 0$ se o proceso é irreversíbel.

Como o Universo é un sistema illado no que de forma natural se producen continuamente procesos irreversíbeis, podemos dicir que a entropía do Universo crece constantemente co tempo.

Pódese enunciar o segundo principio da Termodinámica en función da entropía: *nun proceso reversíbel a entropía do Universo permanece constante, pero se o proceso é irreversíbel, a entropía do Universo aumenta*⁹. O feito de que a entropía do Universo tenda ao aumento non implica que non poida diminuír localmente, xa que a entropía dun sistema pode diminuír se aumenta a do seu contorno.



A entropía do Universo crece co tempo, xa que é un sistema onde ocorren procesos irreversíbeis.

⁹ Unha vez que a entropía acade un valor máximo, non será posíbel ningunha transformación: morte térmica do Universo. Isto xustifica a frase: *a entropía é a frecha indicadora do curso do tempo*, no sentido de que o avance do tempo vai ligado a un aumento de entropía, sen que sexa posíbel un retroceso ao pasado, posto que implicaría unha diminución da entropía do Universo.

11 ENTROPÍA E DESORDE

A entropía, tal e como se deduce do segundo principio, non ten ningunha interpretación molecular inmediata, porén, o físico austríaco Ludwig Boltzmann demostrou, no ano 1877, que *a entropía é unha medida cuantitativa do grao de desorde microscópica do sistema*. Segundo isto, a tendencia ao aumento de entropía é unha tendencia ao aumento de desorde.



Ludwing Boltzmann (1844-1906).

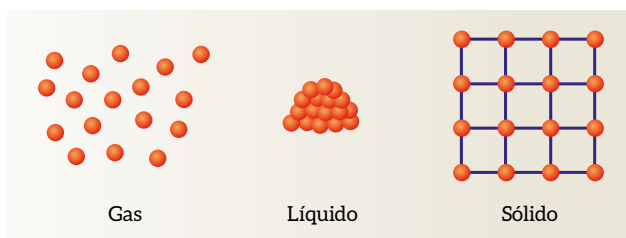
Por exemplo, as moléculas dun gas móvense por todo o volume do recipiente que o contén, chocan e cambian de posición e velocidade continuamente. Dise que un gas é un sistema altamente desordenado que ten unha entropía elevada.

Polo contrario, un cristal é un sistema moito máis ordenado. As súas moléculas, átomos ou ións, só poden vibrar nas súas posicións na rede cristalina. Entón un cristal ten menos entropía que o gas correspondente.

Facendo razoamentos similares chegamos ás seguintes conclusións:

- A semellante masa molecular, os gases teñen maior entropía que os líquidos e estes máis que os sólidos.
- A entropía dun gas diminúe cando se dissolve nun líquido ou nun sólido.
- A entropía dun líquido diminúe se se dissolve nun sólido, pero aumenta se se dissolve nun gas.
- Dous gases separados teñen menor entropía que a súa mestura.
- Cando sólidos ou líquidos se disolven en líquidos, a súa entropía aumenta.
- Se un composto formado por moléculas de peso molecular alto se disocia en substancias formadas por moléculas sinxelas, o estado final ten maior entropía que o inicial.
- Canto maior é o número de átomos ou ións que forman unha especie química, maior é a súa entropía.
- Canto máis débiles son os enlaces entre os átomos que forman unha especie química, maior é a súa entropía. Así, a entropía das substancias brandas é maior que a das substancias duras.

Pensando de novo nun cristal perfecto, a medida que descende a temperatura, as partículas do cristal móvense máis amodo. Ao chegar ao cero absoluto, segundo a teoría cinético-molecular, as partículas carecen de enerxía cinética, ocupando posicións fixas e inmóbiles nos nós da rede cristalina. No cero absoluto, un cristal perfecto ten entropía cero.



Isto é o que nos di o **terceiro principio da termodinámica**: *a entropía dos cristais perfectos de todos os elementos e compostos puros no cero absoluto é cero.*

A partir do 0 K todas as especies químicas teñen valores positivos de entropía, máis altos canto maior sexa a temperatura.

A diferenza do que ocorre coa enerxía interna e coa entalpía, que teñen valores absolutos descoñecidos, o valor absoluto da entropía dunha substancia, a unha temperatura dada, pódese determinar grazas ao terceiro principio. A entropía **molar estándar** dunha substancia, S° , é a diferenza de entropía dun mol de substancia, en condicións estándar, con respecto á que lle corresponde no cero absoluto. Os **valores das entropías molares estándar** están tabulados (táboa 3-3).

Sólidos	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Líquidos	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Gases	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
C(diamante)	2,43	Hg	76,1	He	125,9
C(grafito)	5,73	Br ₂	152,3	H ₂	130,6
S(rómbico)	31,9	H ₂ O	70,0	Cl ₂	223,0
Si	18,9	H ₂ O ₂	109,6	O ₂	205,0
Al	28,3	CS ₂	113,0	N ₂	191,5
Ag	42,7	BCl ₃	209,2	CO	197,9
Na	51,1	H ₂ SO ₄	156,9	HCl	186,7
CaO	39,7	HNO ₃	155,6	NH ₃	192,5
SiO ₂	41,8	C ₅ H ₁₂	261,2	CH ₄	184,1
NaCl	72,5	C ₆ H ₁₄	295,9	C ₂ H ₂	203,2
MgCl ₂	89,5	C ₆ H ₆	172,8	C ₂ H ₆	229,7
CaCO ₃	92,9	CH ₃ OH	126,8	H ₂ O	188,7
Na ₂ CO ₃	136,0	C ₂ H ₅ OH	160,7	SO ₂	248,5
BaCO ₃	112,1	HCOOH	128,9	H ₂ S	205,4
AgNO ₃	140,9	CH ₃ COOH	159,8	CO ₂	213,8
CuSO ₄	113,4	CHC _l ₃	201,7	N ₂ O ₄	304,2
ZnSO ₄	124,7	CCl ₄	216,3	NO ₂	240,0

Táboa 3-3. Entropías molares estándar dalgunhas substancias.



Diamante



Grafito



Calcita (CaCO₃)

12 ENTROPÍA DE REACCIÓN

Como nunha reacción química se obteñen unhas substancias a partir doutras, e a cada substancia correspóndelle un valor de entropía, a entropía variará durante a reacción. Ao ser a entropía unha función de estado, a variación de entropía dunha reacción, ΔS_R , non depende das etapas polas que transcorre o proceso e, a temperatura constante, pódese calcular a partir das entropías absolutas dos produtos e dos reactivos:

$$\Delta S_R = \sum n_p \cdot S_p - \sum n_r \cdot S_r$$

Sendo n_p e n_r os números de moles de produtos e reactivos, respectivamente (coeficientes na ecuación).

Se as condicións son estándar:

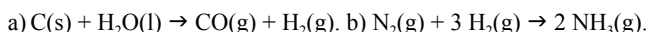
$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

En ocasións non nos interesa o valor numérico de ΔS senón só se a entropía aumenta ou diminúe no proceso, é dicir, o signo de ΔS . Nestes casos debemos ter en conta que:

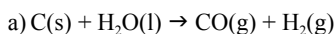
- Se o número de moles de gas aumenta, a entropía aumenta. Se o número de moles de gas diminúe, tamén o fai a entropía.
- Se o número de moles de produtos é considerablemente maior que o de reactivos, e non interveñen gases, a entropía do sistema aumenta.
- Se a variación do número de moles de substancias non gasosas non é moi significativa, e non interveñen gases non se pode predicir cualitativamente se a entropía aumenta ou diminúe no proceso.

EXERCICIO RESOLTO

- ♦ A partir dos valores tabulados, calcula a variación de entropía en condicións estándar que lle corresponde ás reaccións:

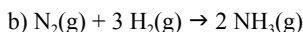


Resolución:



$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S_R^\circ = S^\circ(CO(g)) + S^\circ(H_2(g)) - S^\circ(C(s)) - S^\circ(H_2O(l)) = 197,9 + 130,6 - 5,73 - 70,0 = 252,8 \text{ J/K}$$



$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S_R^\circ = 2 \cdot S^\circ(NH_3(g)) - 3 \cdot S^\circ(H_2(g)) - S^\circ(N_2(g)) = 2 \cdot 192,5 - 3 \cdot 130,6 - 191,5 = -198,3 \text{ J/K}$$

Observa que a unidade da entropía de reacción é J/K, xa que multiplicamos as entalpías absolutas por moles:

$$\text{mol} \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

◆ Sen consultar as táboas, indica o signo da variación da entropía das seguintes reaccións químicas:

- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{g})$
- $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 6 \text{CN}^-(\text{ac}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{ac})$

Resolución:

- $\Delta S > 0$, xa que nos produtos hai un gas e nos reactivos non, ao aumentar o número de moles de gas aumenta a desorde e aumenta a entropía.
- $\Delta S < 0$, xa que nos reactivos hai un gas e nos produtos non, ao diminuír o número de moles de gas diminúe a desorde e diminúe a entropía.
- $\Delta S < 0$, xa que nos reactivos hai catro moles de gas e nos produtos dous, diminúe o número de moles de gas e diminúe a desorde, diminuíndo a entropía.
- $\Delta S < 0$, xa que o número de moles de reactivos é considerabelmente maior que o de produtos, diminúe a desorde e diminúe a entropía.

13 ENERXÍA LIBRE E ESPONTANEIDADE DAS REACCIÓNS QUÍMICAS

Xa comentamos que o factor enerxético non é o único a ter en conta para avaliar se un proceso ocorrerá espontaneamente, e concluímos que, ademais, debe existir outra magnitude relacionada coa tendencia natural dos procesos. Agora xa coñecemos esa magnitude: a entropía.

Para avaliar a espontaneidade dun proceso, debemos ter en conta dous factores:

- O **factor entálpico**: os sistemas tenden a un mínimo de enerxía, polo que $\Delta H < 0$ favorece a espontaneidade.
- O **factor entrópico**: os sistemas tenden a un aumento de desorde ou entropía, polo que $\Delta S > 0$ favorece a espontaneidade.

Para poder considerar conxuntamente os dous factores, procédese á definición dunha función de estado que os engloba e na que intervén a temperatura para que a ecuación sexa homoxénea:



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

Sendo:

ΔG = Máxima cantidade de enerxía que se pode converter en traballo útil a P e T constantes.

$T \cdot \Delta S$ = Enerxía que non se transforma en traballo útil.

A función ΔG denomínase variación da **enerxía libre de Gibbs, G** , que é outra magnitude extensiva e función de estado. A presión e temperatura constantes, a enerxía libre de Gibbs¹⁰ defínese como:

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

Se o proceso se realiza a presión constante, podemos escribir a ecuación $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ como¹¹:

$$\Delta G = q_p - T \cdot \Delta S$$

Se ademais o proceso é espontáneo, é irreversíbel:

$$\Delta S > \frac{q_p}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S > q_p \Rightarrow \Delta G < 0$$

Seguindo o mesmo razoamento para procesos reversíbeis a presión constante:

$$\Delta S = \frac{q_p}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S = q_p \Rightarrow \Delta G = 0$$

Nunca será posíbel un proceso no que aumente a enerxía libre de Gibbs e ocorrerán espontaneamente aqueles procesos nos que esta diminúa. A medida que o sistema evoluciona vai diminuindo a enerxía libre de Gibbs e perdendo a capacidade para seguir cambiando, até que ΔG se fai nula, é dicir, até que se acada o equilibrio.

Resumindo, ao avaliar a enerxía libre de Gibbs para un proceso, podemos predicir se será ou non espontáneo:

- Se $\Delta G < 0$ o proceso é espontáneo.
- Se $\Delta G > 0$ o proceso non é espontáneo.
- Se $\Delta G = 0$ o sistema está en equilibrio

Observando os signos de ΔH e ΔS e a ecuación que as relaciona: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, podemos ver que toda reacción que transcorra cunha diminución de entalpía e un aumento de entropía ($\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$) será espontánea ao ser $\Delta G < 0$ sempre.

Se, polo contrario, a reacción vai acompañada dun aumento de entalpía e dunha diminución de entropía ($\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$) nunca será espontánea ao ser $\Delta G > 0$ sempre.

Ademais pode ocorrer que os termos entálpico e entrópico estean enfrontados. Neste caso a reacción será espontánea ou non dependendo dos valores absolutos destas magnitudes e da temperatura:

¹⁰ Fálase moitas veces de enerxía libre de Gibbs, ou simplemente de enerxía libre ou enerxía de Gibbs para unha reacción, cando en realidade do que se está a falar é da variación de enerxía libre para esa reacción, igual que ocorría coa entalpía.

¹¹ Paralelamente á enerxía libre de Gibbs pódese definir outra función que é a enerxía de Helmholtz: $A = U - T \cdot S$, adecuada para as transformacións a volume constante, mentres que a enerxía libre de Gibbs se emprega cando a transformación é a presión constante. Dado que as reaccións máis frecuentes se producen en sistemas abertos e a presión atmosférica, imos operar só coa enerxía libre de Gibbs.

- a) Cando $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, o proceso será espontáneo para valores suficientemente baixos da temperatura que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto menor que o termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.
- Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).
 - Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ o proceso non será espontáneo ($\Delta G > 0$).
 - Se $|\Delta H| = |T \cdot \Delta S|$ o proceso está en equilibrio ($\Delta G = 0$).
- b) Cando $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, o proceso será espontáneo para valores suficientemente altos da temperatura que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior que o termo ΔH para que a enerxía libre sexa negativa.
- Se $|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|$ o proceso non será espontáneo ($\Delta G > 0$).
 - Se $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ o proceso será espontáneo ($\Delta G < 0$).
 - Se $|\Delta H| = |T \cdot \Delta S|$ o proceso está en equilibrio ($\Delta G = 0$).

O valor da enerxía libre de Gibbs, G , non pode determinarse de forma absoluta, só podemos determinar as súas variacións, ΔG .

Cando a reacción se realiza en condicións estándar, a **enerxía libre normal ou estándar de reacción** calcúlase substituíndo na ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Os valores de ΔH° e ΔS° son a entalpía e a entropía da reacción en condicións estándar que se poden calcular, como xa sabemos, a partir dos datos tabulados.

Chámase **enerxía libre normal ou estándar de formación** dunha substancia, ΔG_f° , á *variación de enerxía libre que acompaña a formación dun mol desa substancia a partir dos seus elementos constituintes no seu estado máis estábel e en condicións estándar*. Atribúese un valor de cero á enerxía libre normal de formación dos elementos en condicións estándar.

Calcúlase segundo:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \cdot \Delta S_f^\circ$$

Os valores das enerxías libres normais de formación están tabulados (táboa 3-4).

Estes valores resultan de grande utilidade para predicir a estabilidade dun composto con respecto á descomposición nos seus elementos constituintes. Os valores de ΔG_f° negativos implican que a formación do composto é un proceso espontáneo e non o será a descomposición deste nos seus elementos, polo que o composto será estábel, tanto máis canto maior sexa o valor absoluto de ΔG_f° . Polo mesmo, os valores de ΔG_f° positivos implican que o proceso de descomposición do composto será espontáneo, polo que o composto non será estábel.

Como a enerxía libre é unha función de estado, podemos calcular a **enerxía libre dunha reacción** a partir das enerxías libres doutras reaccións nas mesmas condicións. Para iso hai

que combinar alxebricamente as reaccións para obter a reacción buscada. Se as reaccións que se combinan son as de formación en condicións estándar, obtense que:

$$\Delta G^{\circ} = \sum n_p \cdot \Delta G_f^{\circ}(\text{produtos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

Compostos inorgánicos	ΔG_f° (kJ/mol)	Compostos orgánicos	ΔG_f° (kJ/mol)
H ₂ O (g)	- 228,6	Metano, CH ₄ (g)	- 50,8
H ₂ O (l)	- 237,2	Etano, C ₂ H ₆ (g)	- 32,9
HF(g)	- 270,7	Etileno, C ₂ H ₄ (g)	+ 68,1
HCl(g)	- 95,3	Acetileno, C ₂ H ₂ (g)	+ 209,2
HBr(g)	- 53,2	Propano, C ₃ H ₈ (g)	-23,5
HI(g)	+ 1,3	Propeno, C ₃ H ₆ (g)	+ 60,2
LiCl(s)	- 383,7	Propadieno, C ₃ H ₄ (g)	+ 202,4
NaCl(s)	- 384,0	Propino, C ₃ H ₄ (g)	+ 193,8
KCl(s)	- 408,3	n-Butano, C ₄ H ₁₀ (g)	- 15,7
CsCl(s)	- 404,2	iso-Butano, C ₄ H ₁₀ (g)	- 18,0
MgCl ₂ (s)	- 592,3	1-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	+ 71,5
CaO(s)	- 604,2	cis-2-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	+ 66,9
Ca(OH) ₂ (s)	- 895,9	trans-2-Buteno, C ₄ H ₈ (g)	+63,3
CaCO ₃ (s)	- 1 128,8	1-Butino, C ₄ H ₆ (g)	+ 203,0
BaCO ₃ (s)	- 1 216,7	2-Butino, C ₄ H ₆ (g)	+ 107,2
BaSO ₄ (s)	- 1 465,2	1,2-Butadieno, C ₄ H ₆ (g)	+ 201,7
BF ₃ (g)	- 1 093,3	1,3-Butadieno, C ₄ H ₆ (g)	+ 152,4
BCl ₃ (g)	- 3 803,3	n-Pentano, C ₅ H ₁₂ (g)	- 8,4
AlCl ₃ (s)	- 636,8	n-Hexano, C ₆ H ₁₄ (g)	+ 42,7
Al ₂ O ₃ (s)	- 1 576,5	n-Heptano, C ₇ H ₁₆ (l)	1,0
CO(g)	- 137,3	n-Octano, C ₈ H ₁₆ (l)	6,4
CO ₂ (g)	- 394,4	Benceno, C ₆ H ₆ (l)	+ 124,5
NO(g)	+ 86,7	Metanol, CH ₃ OH(l)	- 166,3
NO ₂ (g)	+ 51,8	Etanol, C ₂ H ₅ OH(l)	- 174,8
N ₂ O ₄ (g)	+ 97,8	1-Propanol, C ₂ H ₇ OH(l)	- 171,3
N ₂ O ₅ (g)	+ 133,8	2-Propanol, C ₂ H ₇ OH(l)	- 180,3
NH ₃ (g)	- 16,6	Metanal, HCHO(g)	- 109,6
SO ₂ (g)	- 300,4	Etanal, CH ₃ -CHO(g)	- 133,7
SO ₃ (g)	- 370,4	Ácido metanoico, HCOOH(l)	- 346,0
Cl ₂ O(g)	+ 93,7	Ácido etanoico, CH ₃ -COOH(l)	- 392,4
ClO ₂ (g)	+ 123,4	Clorometano, CH ₃ Cl(g)	- 58,6
H ₂ S(g)	- 33,0	Cloroformo, CHCl ₃ (l)	- 71,5
I ₂ (g)	19,4	Tetracloruro de carbono, CCl ₄ (l)	- 68,6

Táboa 3-4. Enerxías libres normais de formación para algunhas substancias.

- ◆ Explica razoadamente, se as seguintes reaccións serán sempre espontáneas, non o serán nunca, ou se a súa espontaneidade depende da temperatura e, neste último caso, como é a súa dependencia:

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{g}) \Delta H > 0$;
b) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) \Delta H < 0$;
c) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H < 0$;
d) $2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$.

Resolución:

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NCl}_3(\text{g}) \Delta H > 0$

Como nos reactivos hai máis moles de gas que nos produtos, a desorde diminúe e, polo tanto, a entropía diminúe, sendo a súa variación negativa: $\Delta S < 0$.

Ao ser $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, a reacción nunca será espontánea, xa que, ao substituír na ecuación $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, sempre obtemos que $\Delta G > 0$.

- b) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) \Delta H < 0$.

Como nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, a desorde aumenta, entón a entropía aumenta e a súa variación é positiva: $\Delta S > 0$.

Ao ser $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, ao substituír en $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sempre obteremos un valor negativo para a variación de enerxía libre de Gibbs, $\Delta G < 0$, e a reacción será espontánea sempre.

- c) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \Delta H < 0$.

O número de moles de gas é menor nos produtos (2 moles) que nos reactivos (4 moles) polo que a desorde diminúe e a entropía diminúe; a variación de entropía é negativa:

$$\Delta S < 0.$$

Ao ser $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, a espontaneidade do proceso dependerá da temperatura. Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, o proceso será espontáneo para valores suficientemente baixos da temperatura que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto menor que o termo ΔH , de forma que predomine o termo negativo e a enerxía libre sexa negativa.

$$\text{Se } |\Delta H| > |T \cdot \Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0$$

- d) $2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$

Como nos produtos hai un gas que non había nos reactivos, a desorde aumenta, entón a entropía aumenta e a súa variación é positiva: $\Delta S > 0$.

Ao ser $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, a espontaneidade do proceso dependerá da temperatura. Como $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, o proceso será espontáneo para valores suficientemente altos da temperatura que fagan que o termo $T \cdot \Delta S$ teña un valor absoluto maior que o termo ΔH , de forma que predomine o termo negativo facendo que a enerxía libre sexa negativa.

$$\text{Se } |\Delta H| < |T \cdot \Delta S| \Rightarrow \Delta G < 0$$

- ◆ Sabendo que a reacción $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ ten unha entalpía de 43,9 kJ, e que a súa variación de entropía é de 75,2 J/K a 27 °C, predi se a reacción será espontánea nesas condicións.

Resolución:

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}; \Delta S = 75,2 \text{ J/K} = 75,2 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}$$

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

$$\Delta G = 43,9 - 300 \cdot 75,2 \cdot 10^{-3} = 21,3 \text{ kJ}$$

Como $\Delta G > 0$ a reacción non será espontánea.

- ◆ Determina, utilizando as táboas 3-1 e 3-3, se a reacción: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{S}(\text{s})$ é espontánea en condicións estándar.

Resolución:

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

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{S}(\text{s})) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta H_r^\circ = 2(-285,8) + 3(0) - 2(-20,6) - (-296,1) = -234,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p \cdot S_p^\circ - \sum n_r \cdot S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + 3 \cdot S^\circ(\text{S}(\text{s})) - 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) - S^\circ(\text{SO}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot 70,0 + 3 \cdot 31,9 - 2 \cdot 205,4 - 248,5 = -423,6 \text{ J/K} = -0,4236 \text{ kJ/K}$$

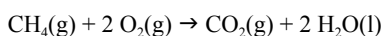
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -234,3 - 298(-0,4236) = -108,1 \text{ kJ} < 0$$

Entón a reacción é espontánea ($\Delta G < 0$) en condicións estándar.

- ◆ A partir dos datos da táboa 3-4, calcula a variación de enerxía libre de Gibbs que lle corresponde á reacción de combustión do metano en condicións estándar.

Resolución:

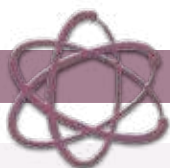
A reacción de combustión para un mol de metano é:



$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta G_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 \Delta G_f^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta G^\circ = -394,4 + 2(-237,2) - (-50,8) - 2(0) = -818 \text{ kJ/mol}$$

**ACTIVIDADES TIC****PROBLEMÁTICA SOCIAL E MEDIOAMBIENTAL DOS COMBUSTÍBEIS**

Son varios os problemas medioambientais que se relacionan co emprego de combustíbeis na produción de enerxía. Busca información e fai un informe sobre esta problemática, as súas consecuencias sociais e as alternativas que poden paliar estes problemas.



PRÁCTICAS DE LABORATORIO

CALORIMETRÍA E LEI DE HESS

Obxectivo: Medir experimentalmente a calor producida en distintos procesos e comprobar que se cumpre a lei de Hess.

Material: Calorímetro, probeta, espátula, vidro de reloxo, variña de vidro, vaso de precipitados e balanza.

Reactivos: Hidróxido de sodio, ácido clorhídrico 1 M e cloruro de amonio.

Procedemento:

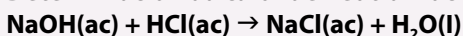
a) Determinación da calor de disolución do NaOH: $\text{NaOH(s)} \rightarrow \text{NaOH(ac)}$

- Anota na táboa a capacidade calorífica do calorímetro que vas empregar.
- Introduce 48 cm³ de auga no calorímetro. Mide a súa temperatura e anótala na táboa.
- Pesa 2 g de NaOH en forma de lentillas, tomando as debidas precaucións, a causa de que o hidróxido de sodio absorbe a humidade do aire. Anota o número de moles que se corresponde con esta masa.
- Introduce o NaOH no calorímetro e péchao. Axita para facilitar a disolución do NaOH, e observa o termómetro. Anota a máxima temperatura alcanzada.
- Reserva a disolución nun vaso de precipitados para realizar a seguinte práctica.
- Mentres esperas que a disolución acade de novo a temperatura ambiente (podes metela nun baño de auga se queres que baixe máis rapidamente), lava o calorímetro.
- Calcula a calor de disolución do NaOH lembrando que:

$$q_{\text{cedida}} = -q_{\text{absorbida}} = -(C \cdot \Delta T + m_d \cdot c_d \cdot \Delta T).$$

Calor específica da disolución $\approx$ calor específica da auga	c_d	4,18 J/g °C
Masa de disolución (g)	m_d	
Capacidade calorífica do calorímetro (J/K)	C	
Número de moles de NaOH	n	
Temperatura inicial (°C)	T_o	
Temperatura final (°C)	T	
Variación de temperatura (°C)	$\Delta T = T - T_o$	
Calor cedida (J)	q_{cedida}	
Calor cedida (kJ)	q_1	
Calor de disolución do NaOH(s) (kJ/mol)	$\Delta H_1 = q_1/n$	

b) Determinación da calor de neutralización dunha disolución de NaOH:

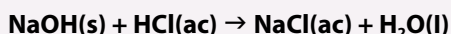


- Introduce 50 cm³ dunha disolución de HCl 1 M, a temperatura ambiente, no calorímetro. Mide esta temperatura e anótala.

- Engádelle a disolución de NaOH da práctica anterior, que tamén estará a temperatura ambiente. Pecha o calorímetro, axita e anota a temperatura máxima alcanzada (a reacción é practicamente inmediata).
- Lava o calorímetro.
- Realiza os cálculos como na calorimetría anterior.

Calor específica da disolución $\approx$ calor específica da auga	c_d	4,18 J/g °C
Masa de disolución (g)	m_d	100 g
Capacidade calorífica do calorímetro (J/K)	C	
Número de moles de NaOH	n	
Temperatura inicial (°C)	T_o	
Temperatura final (°C)	T	
Variación de temperatura (°C)	$\Delta T = T - T_o$	
Calor cedida (J)	q_{cedida}	
Calor cedida (kJ)	q_2	
Calor de disolución do NaOH(s) (kJ/mol)	$\Delta H_2 = q_2/n$	

c) Determinación da calor de neutralización do NaOH sólido:



- Introduce 50 cm³ dunha disolución de HCl 1 M no calorímetro. Mide a súa temperatura e anótala.
- Pesa 2 g de NaOH.
- Introduce o NaOH no calorímetro e péchao. Axita para facilitar a disolución do NaOH e observa o termómetro do calorímetro. Anota a máxima temperatura alcanzada.
- Lava o material.
- Realiza os cálculos.

Calor específica da disolución $\approx$ calor específica da auga	c_d	4,18 J/g °C
Masa de disolución (g)	m_d	
Capacidade calorífica do calorímetro (J/K)	C	
Número de moles de NaOH	n	
Temperatura inicial (°C)	T_o	
Temperatura final (°C)	T	
Variación de temperatura (°C)	$\Delta T = T - T_o$	
Calor cedida (J)	q_{cedida}	
Calor cedida (kJ)	q_3	
Calor de disolución do NaOH(s) (kJ/mol)	$\Delta H_3 = q_3/n$	

d) Comprobación cualitativa dun proceso endotérmico: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{ac}) \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl}(\text{ac})$

- Introduce 50 cm³ de auga no calorímetro e mide a súa temperatura.
- Pesa 2,7 g de cloruro de amonio.
- Introduce o cloruro de amonio no calorímetro, pecha, axita e comproba que a medida que se dissolve o soluto a temperatura diminúe, polo que o proceso é endotérmico.
- Lava o material e garda a disolución de cloruro de amonio (1 M).

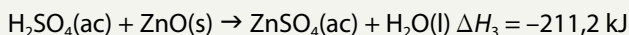
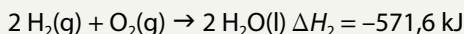
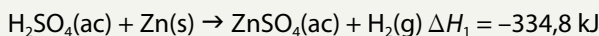
Cuestións:

- a) Compara as entalpías obtidas experimentalmente coas teóricas: $\Delta H_1 = -43,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_2 = -55,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_3 = -98,2 \text{ kJ/mol}$.
- b) Comproba que, dentro dos límites de erro experimental, os procesos 1, 2 e 3 cumpren a lei de Hess e, polo tanto, a suma das entalpías dos dous primeiros procesos equivale á do terceiro.
- c) Di cal das magnitudes medidas experimentalmente introduce un maior erro experimental no valor das entalpías.
- d) Describe o procedemento seguido en cada práctica e o material empregado.


ACTIVIDADES PROPOSTAS

1. Para unha reacción química entre gases, que relación existe entre a calor de reacción a volume constante e a variación de entalpía na reacción? Poden ser iguais? Razóao.
2. Dada a ecuación termoquímica: $2 \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 12 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H < 0$. Indica, de forma razoada, se a igual temperatura a enerxía liberada en forma de calor a volume constante é maior, menor ou igual que a liberada a presión constante.
3. Se a entalpía de formación en condicións estándar do trióxido de xofre gasoso é $-395,2 \text{ kJ/mol}$, calcula a variación de enerxía interna asociada a ese proceso nesas condicións.
R: -394 kJ .
4. O apagado do cal vivo(óxido de calcio sólido) consiste nunha reacción coa auga líquida que produce hidróxido de calcio sólido. Cando se apagan 250 kg de cal vivo despréndense 291,1 kJ, a presión constante. Calcula a entalpía do proceso e escribe a ecuación termoquímica que o representa.
R: $-65,3 \text{ J/mol}$.
5. Calcula a calor de formación do metano (gas) a partir dos datos:
 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}$
 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H_2 = -285,8 \text{ kJ}$
 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta H_3 = -890,2 \text{ kJ}$
R: $-74,9 \text{ kJ/mol}$.

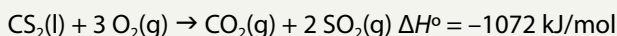
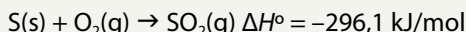
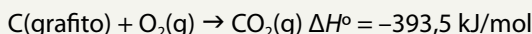
6. Calcula a calor de formación do óxido de cinc a partir dos seguintes datos:



R: -409 kJ/mol.

7. Dada a seguinte reacción: $\text{C}(\text{grafito}) + 2 \text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{l})$.

a) Calcula a entalpía estándar da reacción a partir dos datos que seguen:



b) Calcula a enerxía necesaria. En forma de calor, para a transformación de 5 g de C(grafito) en $\text{CS}_2(\text{l})$, en condicións estándar. (Set-11)

R: a) 86,3 kJ/mol. b) 35,96 kJ.

8. O ácido etanoico_(líquido) (ácido acético) fórmase ao reaccionar carbono_(sólido), hidróxeno molecular_(gas) e osíxeno molecular_(gas). As calores de combustión do ácido etanoico_(l), hidróxeno_(g) e carbono_(s) son respectivamente -870,7; -285,8 e -393,13 kJ/mol. a) Escribe adecuadamente as ecuacións químicas dos distintos procesos de combustión e a correspondente á formación do ácido etanoico. b) Calcula a calor de formación, a presión constante, do devandito ácido etanoico. c) Cantas quilocalorías se desprenden na formación de 1 kg de ácido etanoico? Dato: 1 J = 0,24 cal. (Set-04)

R: b) -487,2 kJ/mol. c) -1949 kcal.

9. a) Calcula a calor de formación do acetileno ($\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$) a partir das calores de formación do $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e do $\text{CO}_2(\text{g})$ e da calor de combustión do $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$. b) Que volume de dióxido de carbono, medido a 30 °C e presión atmosférica (1 atm), se xerará na combustión de 200 g de acetileno? Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})) = -1300 \text{ kJ/mol}$. (Xuñ-07)

R: a) 227,6 kJ/mol. b) 383 L.

10. A entalpía de formación do tolueno gas (C_7H_8) é de 49,95 kJ/mol e as entalpías de formación do $\text{CO}_2(\text{g})$ e do $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son, respectivamente, -393,14 e -285,56 kJ/mol. a) Calcula a entalpía de combustión do tolueno gas. b) Cantos kJ se desprenden na combustión completa de 23 g de tolueno? (Set-07)

R: a) -3944 kJ. b) -986 kJ.

11. As entalpías estándar de combustión do $\text{C}(\text{s})$ e $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{l})}$ son -393,5 kJ/mol e -3301 kJ/mol, respectivamente; e a de formación da $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ vale -285,5 kJ/mol. Calcula: a) A entalpía estándar de formación do benceno_(l). b) A calor, expresada en kJ, necesaria para a obtención de 1,0 kg de benceno_(l). (Xuñ-09)

R: a) 83,5 kJ/mol. b) 1071 kJ.

12. Na fermentación alcohólica da glicosa obtense etanol e dióxido de carbono. A ecuación química correspondente é: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}(\text{l})$. a) Calcula a ΔH° desta reacción. b) Cantos litros de dióxido de carbono, medidos a 25 °C e 0,98 atm, se poderían obter na fermentación de 1 kg de glicosa?

Datos: Entalpías estándar de combustión: $C_6H_{12}O_{6(s)} = -2813 \text{ kJ/mol}$ e $CH_3-CH_2OH_{(l)} = -1371 \text{ kJ/mol}$. (Set-09)

R: a) -71 kJ/mol . b) 277 L .

- 13.** Se supoñemos que a gasolina é unha mestura de octanos de fórmula xeral C_8H_{18} : a) Calcula o volume de aire medido a 25°C e 1 atm ($101,3 \text{ kPa}$) que se necesita para queimar 100 L de gasolina. b) Calcula a calor desprendida cando se queiman 100 L de gasolina. Datos: $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(C_8H_{18(l)}) = 249,8 \text{ kJ/mol}$; osíxeno no aire = 21% en volume; densidade do octano = 800 g/L . (Xuñ-10)

R: a) $1,2 \cdot 10^6 \text{ L}$. b) $-4,19 \cdot 10^6 \text{ kJ}$.

- 14.** a) A partir dos datos das entalpías de formación calcula a entalpía estándar de combustión do metano. b) Sabendo que a combustión de $1,0 \text{ g}$ de TNT libera 4600 kJ calcula o volume de metano, medido a 25°C e 1 atm ($101,3 \text{ kPa}$) de presión, que é necesario queimar para producir a mesma enerxía que $1,0 \text{ g}$ de TNT. Datos: $\Delta H_f^\circ(CH_{4(g)}) = -75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -394 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(H_2O_{(g)}) = -242 \text{ kJ/mol}$. (Xuñ-12)

R: a) -803 kJ/mol . b) 140 L .

- 15.** Para o proceso $Fe_2O_3(s) + 2 Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2 Fe(s)$, calcula: a) A entalpía da reacción en condicións estándar e a calor desprendida ao reaccionar $16,0 \text{ g}$ de Fe_2O_3 coa cantidade suficiente de Al . b) A masa de óxido de aluminio que se obtén no apartado anterior. Datos: $\Delta H_f^\circ(2Al_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)}) = -1662 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(2Fe_{(s)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)}) = -836 \text{ kJ/mol}$. (Set-12)

R: a) -826 kJ/mol ; $-82,6 \text{ kJ}$. b) $10,2 \text{ g}$.

- 16.** As entalpías de formación a 25°C do metanol (líquido), dióxido de carbono (gas) e auga (líquida) son, respectivamente, $-239,1$; $-393,5$ e $-285,8 \text{ kJ/mol}$. a) Escribe a ecuación de combustión do metanol. b) Calcula ΔH° do proceso de combustión. c) Calcula ΔU° do mesmo proceso a 25°C .

R: b) $-726,0 \text{ kJ/mol}$. c) $-724,8 \text{ kJ/mol}$.

- 17.** A entalpía de combustión do propano $_{(gas)}$ é $-526,3 \text{ kcal}$. As ΔH° de formación do dióxido de carbono $_{(gas)}$ e da auga $_{(líquido)}$ son respectivamente $-94,03$ e $-68,30 \text{ kcal/mol}$. Calcula: a) A entalpía de formación do propano. b) Os quilogramos de carbón que serán necesarios queimar (cun rendemento do 80%), para producir a mesma cantidade de enerxía que a obtida na combustión de 1 kg de propano. Dato: A entalpía de combustión do carbón é de 5 kcal/g . (Xuñ-04)

R: a) -29 kcal/mol . b) $2,99 \text{ kg}$.

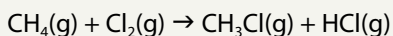
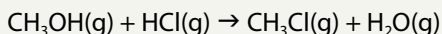
- 18.** Sabendo que a entalpía de combustión da propanona é $\Delta H^\circ = -1787,2 \text{ kJ/mol}$ e que a auga obtida na combustión está en estado líquido, calcula a entalpía normal de formación da propanona, a partir dos datos da táboa 3-1.

R: $-250,7 \text{ kJ/mol}$.

- 19.** A partir das enerxías medias de enlace (táboa 3-2), calcula a entalpía de formación da auga en estado gasoso e condicións estándar. Nota: Ten en conta que o enlace entre os dous átomos que forman a molécula de osíxeno é dobre.

R: -237 kJ/mol .

20. Estima a variación de entalpía normal das seguintes reaccións gasosas, empregando os valores das enerxías medias de enlace da táboa 3-2:



R: -12 kJ/mol; -108 kJ/mol.

21. Quérese determinar a entalpía do proceso de disolución dun composto iónico AB. Indica o procedemento que se debe seguir e o material que se debe utilizar. Se ao disolver 0,2 moles da devandita substancia en 500 ml de auga se produce un incremento de temperatura de 2 °C, cal é o valor de ΔH , en J/mol, para o devandito proceso de disolución? Datos: $C_{\text{e(disolución)}} = C_{\text{e(auga)}} = 4,18 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$; densidade da auga = 1 g/ml; masa de disolución = masa de auga (Set-07 e Xuñ-11)

R: -20900 J/mol.

22. Explica detalladamente como se pode determinar no laboratorio a calor de disolución de KOH(s) en auga. Efectúa o cálculo (á presión e temperatura de laboratorio) supoñendo unha masa de hidróxido de potasio de 4,5 gramos que se disolven en 450 ml nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 15 g. O incremento da temperatura da auga é de 2,5 °C. Datos: Calor específico da auga = 4,18 J/g °C e densidade da auga 1 g/ml. (Set-05)

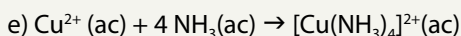
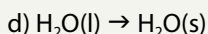
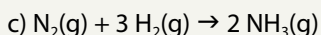
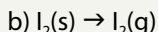
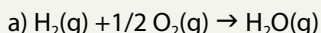
R: -61,3 kJ/mol.

23. Indica, cun exemplo, como determinaría no laboratorio a calor de neutralización dun ácido forte cunha base forte, facendo referencia ao principio, material, procedemento e cálculos. (Xuñ-05)

24. Disponse no laboratorio das seguintes disolucións acuosas: 100 ml de HCl 0,10 M e 100 ml de NaOH 0,10 M. a) Describe o procedemento e material que empregarías para medir a calor de neutralización ao mesturar as dúas disolucións. b) Calcula a calor molar de neutralización se na reacción se liberan 550 J. (Xuñ-09 e Xuñ-10)

R: -55 kJ/mol.

25. Indica, razoadamente, se os procesos seguintes terán unha variación de entropía positiva ou negativa:



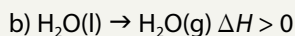
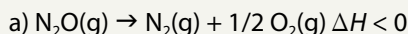
26. Utilizando os datos das táboas, calcula a variación de entropía en condicións estándar para a reacción: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

R: 160,6 J/K.

27. De acordo coa ecuación que relaciona a variación de enerxía libre coa variación de entalpía e a variación de entropía, razoa: a) Cando un proceso químico é espontáneo. b) Cando un proceso químico non é espontáneo. c) Cando está en equilibrio. (Xuñ-03)

28. Podería dicirse que unha reacción da que a variación de entalpía é negativa é espontánea? Xustifícao.

29. Para os procesos seguintes, indica de forma razoada o signo de ΔS e que procesos serán espontáneos e cales non o serán con toda seguridade:



30. Dada a reacción exotérmica: $\text{C(s)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CCl}_4\text{(l)}$. Indica razoadamente o signo de ΔH , ΔS e ΔG para este proceso.

31. Para a reacción de formación da auga, en estado gasoso, sábese que $\Delta H = -241,8 \text{ kJ/mol}$ e que $\Delta S = -44,4 \text{ J/K}$, ambos valores calculados en condicións estándar. Calcula: a) A variación de enerxía libre de Gibbs para esta reacción nestas condicións. b) Temperatura á que se anula ΔG , supoñendo que ΔH e ΔS non varían coa temperatura.

R: a) $-228,6 \text{ kJ}$. b) 5446 K .

32. Na reacción: $4 \text{Ag(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}_2\text{O(s)}$, a variación de entalpía e a variación de entropía a 25°C e 1 atm valen $-61,1 \text{ kJ}$ e $-132,1 \text{ J/K}$, respectivamente. Supoñendo que estes valores son independentes da temperatura, determina, previo cálculo: a) O sentido en que é espontánea a reacción nestas condicións. b) O sentido en que é espontánea a reacción a 500°C . c) A temperatura á que se alcanza o equilibrio químico. (Set-03)

R: c) 463 K .

33. Calcula ΔG° para a reacción de disociación do tetraóxido de dinitróxeno en dióxido de nitróxeno, utilizando os datos das entalpías estándar de formación (táboa 3-1) e as entropías absolutas (táboa 3-3). Fai o mesmo cálculo a partir das enerxías libres de formación en condicións estándar (táboa 3-4) e compara os dous resultados.

R: 6 kJ ; $5,8 \text{ kJ}$.

34. Coñecendo os datos seguintes: Entalpía de combustión do etano(g): $\Delta H^\circ = -1559 \text{ kJ/mol}$; entalpía de combustión do eteno(g): $\Delta H^\circ = -1410,9 \text{ kJ/mol}$; entalpía de formación da auga(l): $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$ e entalpía de formación do dióxido de carbono(g): $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$. a) Calcula a entalpía de formación do etano(g) e do eteno(g). b) Calcula a variación de entalpía, en condicións estándar, no proceso: $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$. c) Se a variación de entropía neste proceso é $\Delta S^\circ = -110,6 \text{ J/K}$, o proceso será espontáneo en condicións estándar? Razona a resposta.

R: a) $-85,4 \text{ kJ/mol}$; $52,3 \text{ kJ/mol}$. b) $-137,7 \text{ kJ/mol}$.

35. Razona baixo que condicións poderían ser espontáneos os procesos de variacións correspondentes aos seus termos entálpicos e entrópicos seguintes: a) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$. b) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$. c) $\Delta H < 0$; $\Delta S > 0$. d) $\Delta H > 0$; $\Delta S < 0$.

36. Sabendo que, a unha temperatura T , a seguinte reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ é espontánea e endotérmica,azona se son ou non correctas as seguintes afirmacións: a) É unha reacción rápida. b) Os produtos están menos desordenados que os reactivos. c) A entalpía dos produtos é maior que a dos reactivos. d) É espontánea a calquera temperatura.

37. Explica brevemente por que moitas reaccións endotérmicas transcorren espontaneamente a altas temperaturas. (Xuñ-07)



ACTIVIDADES DE REPASO

- ▶ A calor que se desprende no proceso de obtención dun mol de benceno líquido a partir de etino gas mediante a reacción: $3 \text{ C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ é de -631 kJ . Calcula:
 - a) A entalpía estándar de combustión do $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{l})}$ sabendo que a entalpía estándar de combustión do $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$ é -1302 kJ/mol .
 - b) O volume de etino, medido a 25°C e 15 atm ($1519,5 \text{ kPa}$), necesario para obter $0,25 \text{ L}$ de benceno.

Dato: densidade do benceno = 950 g/l . (*Xuñ-13*)

R: a) -3275 kJ/mol . b) $14,9 \text{ L}$.
- ▶ Para calcular no laboratorio a entalpía de disolución do NaOH(s) disólvense $2,0 \text{ g}$ de NaOH en 500 mL de auga nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 15 g , producíndose un aumento de temperatura de $1,0^\circ\text{C}$.
 - a) Explica detalladamente o material e procedemento empregados.
 - b) Cal é a entalpía de disolución do NaOH ?

Datos: Calor específica_(auga) $\approx$ Calor específica_(disolución) = $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$. Densidade da auga = 1 g/ml . (*Xuñ-13*)

R: $-43,2 \text{ kJ/mol}$.
- ▶ As entalpías de formación do butano(g), dióxido de carbono(g) e auga(l) a 1 atm ($101,3 \text{ kPa}$) e 25°C son $-125,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Formula a reacción de combustión do butano e calcula:
 - a) A calor que pode subministrar unha bombona que contén 6 kg de butano.
 - b) O volume de osíxeno, medido en condicións normais, que se consumirá na combustión do butano contido na bombona. (*Set-13*)

R: a) $-2,97 \cdot 10^5 \text{ kJ}$. b) $1,50 \cdot 10^4 \text{ L}$.
- ▶ O naftaleno (C_{10}H_8) é un composto aromático sólido que se vende para combater a couza. A combustión completa deste composto para producir $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 25°C e 1 atm ($101,3 \text{ kPa}$) desprende 5154 kJ/mol .
 - a) Escribe as reaccións de formación do naftaleno e a reacción de combustión.
 - b) Calcula a entalpía estándar de formación do naftaleno e interpreta o seu signo.

Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$. (*Xuñ-14*)

R: $75,8 \text{ kJ/mol}$.
- ▶ Considera que a gasolina está composta principalmente por octano (C_8H_{18}) e que no bioetanol o composto principal é o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Cos seguintes datos: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_c^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18(\text{l})}) = -5445,3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_c^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})}) = -1369,0 \text{ kJ/mol}$; densidade a 298 K do etanol = $0,79 \text{ g/ml}$ e do octano = $0,70 \text{ g/ml}$.
 - a) Escribe a ecuación da reacción de combustión do etanol e calcule a entalpía estándar de formación do etanol a 25°C .

b) Cantos litros de bioetanol se necesitan para producir a mesma enerxía que produce 1 L de gasolina? (Set-14)

R: a) $-275,4 \text{ kJ/mol}$. b) 1,42 L.

- a) Indica o material a utilizar e o procedemento a seguir para determinar a entalpía de neutralización de 100 mL de HCl 2,0 M con 100 mL de NaOH 2,0 M.

b) Calcula o valor da entalpía de neutralización expresado en kJ/mol se o incremento de temperatura que se produce é de 12°C .

Datos: Calor específica_(auga) $\approx$ Calor específica_(mestura) = $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$. Densidades das disolucións do ácido e da base = 1 g/ml . Considera desprezábel a capacidade calorífica do calorímetro. (Xuñ-15)

R: $-50,2 \text{ kJ/mol}$.

- a) A partir dos datos da táboa, calcula a entalpía estándar de combustión do metano.

Enlace	Entalpía de enlace en condicións estándar (kJ/mol)	Enlace	Entalpía de enlace en condicións estándar (kJ/mol)
C-H	413	O=O	498
O-H	482	C=O	715

b) Calcula o volume de dióxido de carbono medido a 25°C e 1 atm ($101,3 \text{ kPa}$) que se xerará na combustión completa de 100 g de metano. (Set-15)

R: a) -710 kJ/mol . b) 153 L.

- Deséxase calcular no laboratorio a entalpía de disolución do NaOH(s) e para iso disólvense 4,0 g de NaOH en 500 mL de agua nun calorímetro que ten un equivalente en auga de 15 g, producíndose un aumento da temperatura de $2,0^\circ\text{C}$.

a) Explica detalladamente o material e procedemento empregados.

b) Cal é a entalpía molar de disolución do NaOH?

Datos: Calor específico(auga) $\approx$ Calor específico(disolución) = $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ e densidade do auga = $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. (Set-15)

R: b) $-43,4 \text{ kJ/mol}$.

- a) Tendo en conta a lei de Hess, calcula a entalpía en condicións estándar da seguinte reacción, indicando se a reacción é exotérmica ou endotérmica: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$.
b) Calcula a cantidade de enerxía, en forma de calor, que é absorbida ou cedida para obter 75 g de etanol segundo a reacción anterior, a partir das cantidades adecuadas de eteno e auga.

Datos: $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} [\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})] = -1411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] = -764 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. (Xuñ-16)

R: a) -647 kJ . b) -1055 kJ .

- A partir das entalpías de combustión e aplicando a Lei de Hess, calcula:

a) A entalpía da seguinte reacción: $3\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$.

b) A enerxía liberada cando se queima 1 L de propano medido en condicións normais.

Datos: $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} [\text{C}_{\text{grafito}}(\text{s})] = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} [\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})] = -2219,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{combustión}} [\text{H}_2(\text{g})] = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. (Set-16)

R: a) $-103,8 \text{ kJ}$. b) $-99,10 \text{ kJ}$.

- A reacción : $2 \text{HCl}(\text{ac}) + \text{Sn}(\text{s}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$ é exotérmica. Xustifica o signo de ΔH , ΔS e ΔG para este proceso.
 - Para as seguintes reaccións, e sen consultar as táboas, predí se serán espontáneas:
 - a) $6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{g}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \Delta H > 0$
 - b) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) \rightarrow \text{MgSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) \Delta H < 0$
 - c) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g}) \Delta H < 0$
 - d) $2 \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \Delta H > 0$
 - Empregando os datos das táboas, calcula ΔG° para a reacción: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$; indicando se o proceso será espontáneo en condicións estándar.
- R:** $-16,8 \text{ kJ}$.

MAPA CONCEPTUAL DO TEMA 3

