

1 Conceptos

Comenzaremos por entender qué es la **termoquímica**: se trata de la rama de la química que se encarga del estudio de la energía intercambiada cuando ocurren reacciones químicas. Hay una serie de términos técnicos que se emplean dentro de este campo de la ciencia y que es importante conocer para poder desenvolvernos en él con soltura:

- **Sistema:** Porción del universo que decidimos estudiar. Un vaso puede ser nuestro sistema, una habitación o incluso el planeta entero. Un sistema puede ser abierto, cerrado o aislado:
 - Un **sistema aislado** no puede intercambiar materia ni energía con sus alrededores.
 - Un **sistema cerrado** no puede intercambiar materia con sus alrededores, pero sí energía
 - Un **sistema abierto** puede intercambiar tanto materia como energía.
- **Alrededores:** Parte del universo que no es el sistema estudiado.
- **Función de estado:** Se entiende por función de estado aquella magnitud que es propiedad de un sistema y que depende solo del estado inicial y final del sistema, no del camino seguido para pasar de uno a otro. La entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, las cuales veremos más adelante, son funciones de estado, porque un sistema **tiene** una cierta entalpía, entropía y energía libre de Gibbs. Por otro lado, el calor y el trabajo no son funciones de estado, ya que son intercambios de energía entre dos sistemas: un sistema puede absorber o transferir calor, pero no tiene un calor determinado.
- **Variable de estado:** Son aquellas magnitudes que definen un sistema, tales como su presión, su volumen o su temperatura.

2 Energía interna

En un sistema existen dos grandes tipos de energía: la **energía a nivel macroscópico** (como podría ser la energía cinética de un cuerpo, la cual tiene que ver con su velocidad) y la **energía interna**, que es debida al conjunto de partículas que conforman el sistema.

La energía interna a su vez se divide en **energía térmica**, provocada por los movimientos de vibración, rotación, etc. de las partículas, y la **energía química**, debida principalmente a los enlaces químicos establecidos entre los átomos y/o moléculas del sistema.

Medir la energía interna de un sistema per se es imposible, pero podemos medir **intercambios de energía**. La transferencia de energía interna entre dos sistemas se lleva a cabo a través del **calor** (Q) y del **trabajo** (W). La **primera Ley de la Termodinámica** postula que la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma, por lo que la suma del calor y el trabajo intercambiados dará lugar al total de la energía interna intercambiada.

VARIACIÓN DE ENERGÍA INTERNA

$$\Delta U = Q + W$$

Todas estas magnitudes son medidas en julios (J) o kilojulios (kJ), siendo 1kJ = 1000 J, o en calorías (cal) o kilocalorías (kcal), siendo 1cal = 4,18 J.

Normalmente se utiliza un **criterio de signos** llamado “egoísta”, ya que todo aquello que es absorbido por el sistema se escribe con signo positivo, mientras que lo liberado por el sistema, se escribe con signo negativo. Así, un calor que es transferido al sistema, se considera un valor positivo (por ejemplo, +20 kJ), mientras que, si es liberado por el sistema, se considera negativo (-20kJ). Lo mismo ocurre con el trabajo.

2.1 El calor

La transferencia de **calor** lleva asociada **cambios de temperatura**: una absorción de calor por parte de un sistema implicará un aumento de su temperatura, mientras que el hecho de que este pierda calor, implicará que disminuya su temperatura. La transferencia de calor siempre se da desde cuerpos más calientes a cuerpos más fríos, deteniéndose el proceso cuando ambos han alcanzado la misma temperatura.

La cantidad de calor que una sustancia debe absorber o emitir para cambiar su temperatura dependerá de dos factores:

1. **El cambio de temperatura que busquemos (ΔT)**: cuanto más se deseé enfriar o calentar el cuerpo mayor intercambio de calor habrá.
2. **La naturaleza la sustancia**: Existen compuestos que requieren una mayor cantidad de calor para aumentar su temperatura en un grado que otros. Estos tendrán un mayor **calor específico (c_e)**, el cual se corresponde con el calor que es necesario aportar a una unidad de masa de material para aumentar su temperatura en un grado.

El calor específico puede expresarse en una gran variedad de unidades. Por ejemplo, un c_e que venga dado en $J/kg\cdot K$ indicará el calor medido en **julios** que será necesario para aumentar en un **grado Kelvin** un **kilogramo** de sustancia. Otras unidades que nos podrían dar serían $cal/g \cdot ^\circ C$, en cuyo caso el calor específico indicará las **calorías** que es necesario aportar a un **gramo** de sustancia para aumentar su temperatura en un **grado Celsius**.

3. **La masa (m)**: Evidentemente se necesitará más calor para calentar un kilogramo de un material que para aumentar en la misma medida la temperatura de un gramo.

Así, el calor que debe absorber la sustancia para cambiar su temperatura se calculará como:

CALOR INTERCAMBIADO

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

🔍 ¡FÍJATE!

Las unidades deben ser consistentes en toda la ecuación: si el calor específico se expresa en $kJ/kg\cdot K$ el calor debe estar en kilojulios, la masa en kilogramos y el incremento de temperatura, en grados Kelvin.

2.2 El trabajo

Por otro lado, el **trabajo** se relaciona con el **volumen** de un sistema: cuando el sistema es comprimido, es decir, se reduce su volumen, el sistema recibe un trabajo, mientras que cuando se expande, es el sistema quien ejerce el trabajo.

El trabajo también tiene que ver con la **presión** que encontramos dentro de un sistema: cuanta mayor sea la presión que hay en este, más trabajo se necesitará para comprimirlo. Para visualizarlo, imagina tapar la salida de una jeringuilla llena de aire y a continuación presionar el émbolo para comprimir el gas; cuanto más lo hemos comprimido, más trabajo nos cuesta seguir empujando el émbolo: esto es debido al aumento de presión que se ha producido. Así, el trabajo viene dado por:

TRABAJO INTERCAMBIADO

$$W = -P \cdot \Delta V$$

Donde “P” es la presión y “ ΔV ”, el incremento de volumen. El signo negativo implica que el signo que tendrá el trabajo es el contrario al del incremento del volumen: un incremento de volumen negativo implica que el volumen final es menor a la inicial, es decir, que se ha producido una compresión, y, como vimos antes, cuando se produce una compresión es porque el sistema ha recibido un trabajo, es decir, este es positivo.

2.3 Casos particulares: calor a presión constante y a volumen constante

Existen dos transferencias de energía de especial interés: el calor transferido entre dos sistemas cuando la presión es constante (expresado como Q_p) y cuando el volumen es constante (Q_v).

Cuando el volumen es constante, el incremento de volumen es nulo, por lo que el trabajo ($W = -P \cdot \Delta V$) es igual a cero. De esta forma:

$$\Delta U = Q_v + W \rightarrow \Delta U = Q_v$$

0

Así se concluye que, a volumen constante, el intercambio de energía interna se produce exclusivamente en forma de calor.

Por otro lado, el calor intercambiado a presión constante tiene una gran relevancia en los estudios termodinámicos, tanta que recibe su propio nombre: **entalpía** (H). Concretamente, el calor intercambiado a presión constante es el incremento de entalpía del sistema:

$$\Delta U = Q_p + W \rightarrow \Delta U - W = Q_p \rightarrow \Delta U - W = \Delta H$$

Esta ecuación puede expresarse de muchas formas, todas ellas importantes a la hora de resolver los ejercicios:

1. Si sustituimos “W” por “ $-P\Delta V$ ” $\rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$
2. Si sustituimos “ ΔH ” por “ Q_p ” y “ ΔU ” por “ Q_v ” $\rightarrow Q_p = Q_v + P\Delta V$

- Utilizando la ecuación de los gases ideales ($P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot T \cdot R$), podemos sustituir en las ecuaciones anteriores " $P\Delta V$ " por " ΔnTR ", donde Δn se calcula restando al número de moles de productos el número de moles de reactivos.

En este caso, el valor de R es de $8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Debido a las unidades de R , siempre que utilicemos estas expresiones debemos expresar la entalpía y la energía interna en julios. Las expresiones que obtendremos serán:

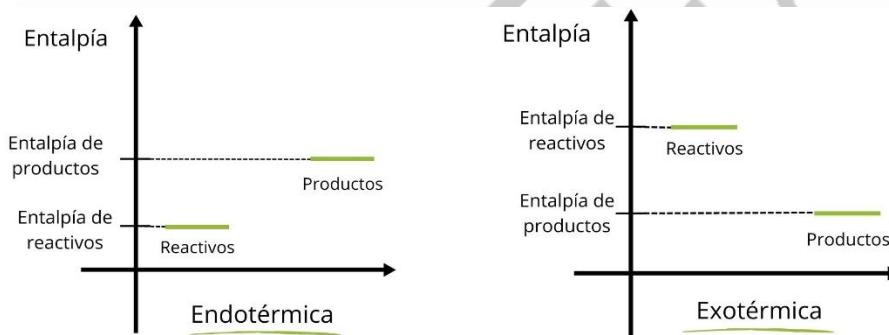
$$Q_p = Q_v + \Delta nTR$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nTR$$

3 Entalpía de reacción

La entalpía de reacción es el calor que se intercambia durante una reacción química que se lleva a cabo a presión constante. Cuando la entalpía de una reacción es negativa quiere decir que esta libera calor, y por lo tanto es una reacción **exotérmica**, mientras que, si la entalpía es positiva, se trata de una reacción **endotérmica**, la cual absorbe calor. Los compuestos químicos tienden a tener la menor energía posible, por lo que las reacciones exotérmicas suelen ser más favorables.

Es típico representar la entalpía de reacción mediante diagramas entálpicos, en los cuales se representa la entalpía de productos y reactivos:



EJERCICIO RESUELTO

(PAU 2025, MODELO) El desierto de Atacama, entre el norte de Chile y el sur de Perú, es uno de los lugares de la Tierra con mayor diferencia térmica entre el día y la noche. La amplitud térmica diaria puede llegar a alcanzar hasta 40°C . En lugares inhóspitos como este, y en situaciones de emergencia, es vital tener sistemas de emergencia que no dependan de la electricidad o de combustibles fósiles, y que permitan generar calor o proporcionar frío de manera rápida y sencilla.

Eres guía de un grupo de geólogos de National Geographic que va a explorar el desierto de Atacama. Diseña un kit de emergencia que incluya paquetes de frío y calor instantáneos. Estos paquetes funcionan mezclando una sal con agua en una bolsa cerrada: la sal está contenida dentro de una cápsula situada en el interior de una bolsa que contiene. Esta cápsula puede romperse con una ligera presión, de modo que la sal se mezcla con el agua, cambiando su temperatura. Para construir el kit dispones de dos sales, nitrato de amonio y cloruro de calcio. Los paquetes del kit deben cumplir las siguientes especificaciones:

- Cada paquete debe ser capaz de cambiar la temperatura de 500 mL de agua en 20°C.
- El paquete de frío debe enfriar el agua de 25°C a 5°C.
- El paquete de calor debe elevar a temperatura del agua de 25°C a 45°C.

Datos: Densidad del agua 1g/mL; Calor específico del agua = 4,18 J/g·°C; Entalpía molar de disolución do NH₄NO₃ = 25,69 kJ/mol; Entalpía molar de disolución do CaCl₂ = -82,8 kJ/mol

- a) Explique que sal escogería para fabricar la bolsa de frío y cuál para la de calor.

Para la construcción de la bolsa de frío se necesita una sal que al disolverse absorba calor para que el agua pueda enfriarse, en este caso, la sal NH₄NO₃, cuya entalpía positiva indica que provoca una reacción endotérmica. Por otro lado, el CaCl₂ dará lugar a una reacción exotérmica, ya que la entalpía de esta es negativa, por lo que liberará calor del entorno, siendo ideal para la construcción de bolsas de calor.

- b) Calcule la cantidad de calor necesaria para cambiar la temperatura de los 500 mL en los 20°C que se indica en el enunciado.

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow 1 = \frac{m}{500} \rightarrow m = 500 \text{ g} \quad \Delta T = 20^\circ\text{C} \quad c_e = 4,18 \text{ J/g·°C}$$

$$q = 500 \cdot 20 \cdot 4,18 = 41800 \text{ J}$$

En este caso las unidades de masa y temperatura coincidían con las del c_e, así que no hubo que hacer ningún cambio de unidades, pero recuerda que estas deben homogeneizarse en caso de que fueran diferentes. Además, debido a que el c_e viene dado en J/kg·°C, las unidades del calor obtenido serán J.

- c) Calcule la masa necesaria de cada una de las sales para el cambio de temperatura indicado.

El enunciado indica el calor liberado y absorbido cuando reacciona un mol de cada sal. Podemos calcular la masa de este mol (masa molar de la sal) y realizar un factor de conversión para determinar qué masa necesitaríamos para intercambiar el calor calculado en el apartado anterior.

$$\text{Mm CaCl}_2 = 35,5 \cdot 2 + 40 = 111 \text{ g/mol} \rightarrow 111 \text{ g liberan } 82,8 \text{ kJ}$$

$$41800 \text{ J} = 41,8 \text{ kJ} \cdot \frac{111 \text{ g}}{82,8 \text{ kJ}} = 56,03 \text{ g de CaCl}_2 \text{ se necesitarán para calentar el agua } 20^\circ\text{C}$$

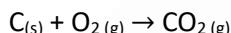
$$\text{Mm NH}_4\text{NO}_3 = 14 \cdot 2 + 4 \cdot 1 + 16 \cdot 3 = 80 \text{ g/mol} \rightarrow 80 \text{ g absorben } 25,69 \text{ kJ}$$

$$41800 \text{ J} = 41,8 \text{ kJ} \cdot \frac{80 \text{ g}}{25,69 \text{ kJ}} = 130,17 \text{ g de NH}_4\text{NO}_3 \text{ se necesitarán para enfriar el agua } 20^\circ\text{C}$$

3.1 Tipos de reacciones a conocer y sus entalpías

Existen dos tipos de reacciones que es muy importante que conozcamos en este tema, ya que seremos nosotros quienes tengamos que plantearlas para poder resolver los ejercicios:

1. **Reacciones de formación:** Son aquellas en la que se forma un mol de una sustancia a partir de los elementos que la conforman en su estado elemental. Por ejemplo, ya que el CO₂ está formado por carbono y oxígeno, su reacción de formación sería:



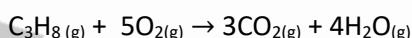
La entalpía asociada a las reacciones de formación se conoce como **entalpía de formación**. Así, la entalpía asociada a la reacción C_(s) + O_{2(g)} → CO_{2(g)} sería la entalpía de formación del CO₂. Debemos saber que la entalpía de formación de un compuesto variará en función a las condiciones de temperatura y presión, y por ello es típico que estas vengan especificadas en nuestros ejercicios.

¡FÍJATE!

La reacción CO_(g) + $\frac{1}{2}$ O_{2(g)} → CO_{2(g)} no sería la reacción de formación del CO₂, ya que, si bien este compuesto es el producto de la reacción, los reactivos no se encuentran en estado elemental.

Cabe destacar que **las formas elementales tienen entalpía de formación cero**. Esto se debe a que no se pueden obtener a través de una reacción de formación, ya que al ser formas elementales no tiene sentido que se puedan sintetizar a partir de formas elementales.

2. **Reacciones de combustión:** Son aquellas en las que un mol de un compuesto reacciona con oxígeno para dar lugar a CO₂ y H₂O, por ejemplo:



Para el ajuste de este tipo de reacciones es recomendable comenzar ajustando los productos y, al final, ajustar el oxígeno de los reactivos. Es común que el coeficiente estequiométrico de este último sea una fracción. Cabe destacar que las reacciones de combustión siempre son **exotérmicas**.

3.2 Cálculo de entalpía de reacción

Si bien es cierto que mediante las fórmulas vistas en el anterior apartado podemos calcular la entalpía de reacción, existen otros métodos que veremos a continuación.

3.2.1 A través de entalpías de formación

La entalpía de una reacción puede calcularse mediante el sumatorio de las entalpías de formación de sus productos menos el sumatorio de las entalpías de formación de sus reactivos. No obstante, debemos tener en cuenta que estas entalpías de formación están asociadas a un mol de sustancia, pero, ¿y si en nuestra reacción aparecen, por ejemplo, dos moles? La solución será multiplicar cada entalpía de formación por el coeficiente estequiométrico del compuesto.

CÁLCULO DE ENALPÍA DE REACCIÓN A TRAVÉS DE ENALPÍAS DE FORMACIÓN

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{formación productos}} - \sum m \cdot \Delta H_{\text{formación reactivos}}$$

Donde "n" y "m" hacen referencia a los coeficientes estequiométricos.

EJERCICIO RESUELTO

Determina la entalpía de la reacción $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaBr} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaBr}_2$ conociendo las siguientes entalpías de formación:

$$\Delta H_{\text{formación CaCl}_2} = -795 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación CaBr}_2} = -675 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación NaBr}} = -361 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{formación NaCl}} = -411 \text{ kJ/mol}$$

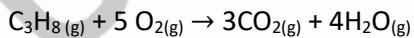
$$\Delta H_{\text{reacción}} = 2 \cdot (-411) + (-675) - (2 \cdot (-361) + (-795)) = 20 \text{ kJ}$$

Así, por cada 2 moles de NaCl y 1 mol de CaBr₂ que reaccionen, se absorberán 20 kJ.

EJERCICIO RESUELTO

(PAU 2025, EXTRAORDINARIA) Las entalpías normales de formación del propano gaseoso (C_3H_8), dióxido de carbono gaseoso y agua son, respectivamente -104,7, -393,5 y -285,8 kJ/mol a 1 atm de presión y 25°C.

- a) Escriba la reacción de combustión del propano y calcule la entalpía de dicha reacción.



$$\Delta H_{\text{reacción}} = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (-104,7) = -2219 \text{ kJ}$$

- b) Calcule el calor que se desprende en la reacción de combustión anterior cuando se hacen reaccionar 150 litros de oxígeno medidos a 25°C y 1 atm de presión con la cantidad estequiométrica de propano.

En el anterior apartado calculamos el calor desprendido cuando reaccionan cinco moles de O₂. Si calculamos los moles de este compuesto que reaccionan en el caso planteado en este apartado, con un simple factor de conversión podremos calcular la entalpía asociada.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow 1 \cdot 150 = n \cdot 0,082 \cdot (25 + 273) \rightarrow n = 6,14 \text{ moles de O}_2 \text{ reaccionan}$$

$$6,14 \text{ moles de O}_2 \cdot \frac{-2219 \text{ kJ}}{5 \text{ mol de O}_2} = -2722,4 \text{ kJ}$$

Se liberan 2723,4 kJ



PREGUNTA TÍPICA DE PAU

Calcular la entalpía de una reacción y, a partir de ella, determinar el calor que se libera cuando reacciona una cierta cantidad de compuesto.

3.2.2 A través de entalpías de enlace

La entalpía de enlace, también conocida como energía de enlace, se define como la energía que se almacena en los enlaces que mantienen unidos a los átomos. La entalpía del enlace puede considerarse como la medida de la fuerza de un enlace químico de tal manera que una mayor entalpía del enlace implica una mayor dificultad para romper el enlace.

CÁLCULO DE ENALPÍA DE REACCIÓN A TRAVÉS DE ENALPÍAS DE ENLACE

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta H_{\text{enlace reactivos}} - \sum m \cdot \Delta H_{\text{enlace productos}}$$

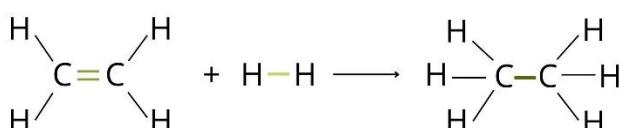
¡FÍJATE!

Si bien al calcular la entalpía de reacción a través de las entalpías de formación restábamos las entalpías de productos menos las de reactivos, al emplear las entalpías de enlace, restaremos las entalpías de los reactivos menos las de los productos.

Puede ser un poco complicado determinar los valores de “n” y “m”, los cuales hacen referencia a la cantidad de enlaces de cada tipo que se rompen o se forman, dependiendo de si son reactivos o productos. Veamos cómo hacerlo a través de un ejemplo. Calcularemos la entalpía de la reacción $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ sabiendo que:

$$\Delta H_{\text{C=C}} = 640 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{\text{C-C}} = 347 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{\text{C-H}} = 414 \text{ kJ/mol}$$

Debemos analizar cuáles de estos enlaces se presentan en cada uno de los compuestos, empleando para ello estructuras de Lewis. La manera en la que están enlazados los átomos en este caso es la siguiente:



Determinamos en primer lugar qué enlaces encontramos en los reactivos: Observamos que en el C_2H_4 hay un enlace tipo $\text{C}=\text{C}$ y cuatro enlaces tipo $\text{C}-\text{H}$, y que en el H_2 hay un enlace tipo $\text{H}-\text{H}$, por lo tanto, la suma de las entalpías de los reactivos será:

$$\text{Suma energías de enlace de reactivos: } 4 \cdot 414 + 436 + 640$$

Por otro lado, en los productos encontramos un enlace tipo $\text{C}-\text{C}$ y seis enlaces tipo $\text{C}-\text{H}$, por lo que el sumatorio de las entalpías de enlace de los productos será:

$$\text{Sumatorio energías de enlace de productos: } 347 + 6 \cdot (414)$$

Así, el cálculo de la entalpía de reacción se hará como:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = 4 \cdot 414 + 436 + 640 - (347 + 6 \cdot (414)) = -99 \text{ kJ}$$

Cabe destacar que en caso de que en la reacción figurase más de un mol de alguna de las sustancias, deberíamos multiplicar todas las entalpías de enlace asociadas a esa sustancia por el número de moles que tenemos.

3.2.3 A través de la Ley de Hess

La **Ley de Hess** se basa en el hecho de que la entalpía intercambiada, al ser una función de estado, será siempre la misma al partir de un reactivo A para llegar a un producto B, independientemente del camino seguido. Es decir, si se parte de la misma sustancia y se llega al mismo compuesto, independientemente de que en el proceso se hayan realizado dos o veinte reacciones, la entalpía total intercambiada será la misma.

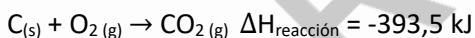
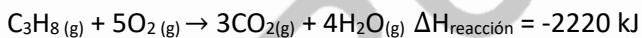
De esta manera, la Ley de Hess implica combinar una serie de reacciones cuyas entalpías conocemos para obtener la reacción cuya entalpía deseamos averiguar. La entalpía de esta reacción se calculará sumando las de las reacciones que hemos combinado.

Sobre las reacciones cuyas entalpías conocemos podemos ejercer dos tipos de cambios en caso de ser necesarios:

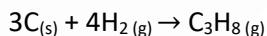
- Podemos multiplicar la reacción por un número, con lo que la entalpía de la reacción quedará multiplicada por ese mismo número.
- Podemos darle la vuelta a la reacción (que los reactivos se conviertan en los productos y viceversa), lo que implicará cambiar de signo la entalpía de la reacción.

Veamos mediante un ejemplo cómo resolver este tipo de ejercicios paso a paso. Procuraremos calcular la entalpía de formación del propano conociendo las siguientes entalpías:

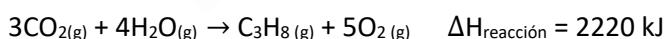
Conocemos las entalpías de las siguientes reacciones:



1. En primer lugar, planteamos la reacción cuya entalpía deseamos calcular:

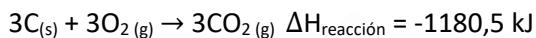


2. A continuación, comenzaremos a modificar las reacciones proporcionadas por el enunciado. Empezaremos dando la vuelta a las reacciones en las que sea preciso. Habrá que invertir la primera, ya que en la reacción a la que queremos llegar el C_3H_8 es un producto mientras que, en esta, es un reactivo. Obtenemos:

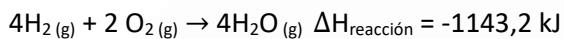


Debido a que en las otras dos tanto el C como el H aparecen como reactivos al igual que en la reacción final, no habrá que darles la vuelta.

3. Proseguimos multiplicando las reacciones por los números que veamos necesarios. La segunda reacción es la única fuente de carbono y, debido a que en la reacción final aparecen 3 moles de esta sustancia, y en la segunda reacción hay tan solo uno, deberemos multiplicarla por tres:



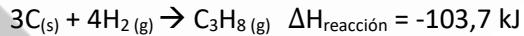
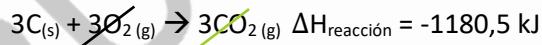
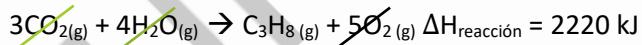
Por otro lado, la tercera reacción es la única fuente de hidrógeno, debiendo multiplicarla por cuatro para obtener los cuatro moles de este compuesto que aparecen en la reacción final:



4. Por último, sumamos las reacciones y sus entalpías. Todos los moles que haya en los reactivos se suman entre sí, y lo mismo ocurre con los que se encuentran en los productos. Si hay moles de un mismo compuesto en los reactivos y en los productos, estos se anulan entre sí.

De esta manera, si hay los mismos moles de dicha sustancia en productos y reactivos, esta sustancia no aparecerá en la reacción final, ya que se cancelan entre sí. Si hubiera, por ejemplo, tres moles en los productos y dos en los reactivos, el compuesto desaparecería de los reactivos y tan solo permanecería un mol en los productos.

Si hemos hecho los cambios correctamente, todos los compuestos que aparecen en las reacciones del enunciado, pero no en la final (como el CO₂, el O₂ o el H₂O) deberían cancelarse:



Al sumar las tres reacciones hemos conseguido la reacción inicial, cuya entalpía será de -103,7 kJ.

4 Entropía

La entropía está directamente relacionada con el desorden de un sistema, de tal manera que mayor entropía indica un mayor desorden. El **segundo principio de la termodinámica** establece que el universo siempre tiende al desorden, por lo que las reacciones en general tenderán a aumentar la entropía de los compuestos.

A partir de este hecho se explica por qué los procesos que ocurren de manera espontánea tienden a ser irreversibles: si una reacción ha ocurrido para dotar de mayor entropía al sistema, este no evolucionará por sí mismo para volver al estado original, ya que no es favorable. Por

ejemplo, cuando la madera se quema y da lugar a cenizas, estas no se unen de manera espontánea para formar madera de nuevo.

Existen ciertos tipos de reacciones que siempre supondrán un aumento de la entropía:

1. Aumento del número de moles gaseosos.
2. Descomposición de un compuesto en varios productos.
3. Disolución de un sólido.
4. Cambios de estado que impliquen el paso de líquido a gas o de sólido a líquido.

Las reacciones opuestas supondrán un incremento de entropía negativo. Aunque todos los compuestos tienen algún grado de desorden, se considera que los compuestos reticulares tienen entropía cero, y este será nuestro punto de referencia para determinar la entropía del resto de sustancias.

Para calcular la entropía intercambiada en una reacción se aplica una fórmula muy similar a la que utilizamos para calcular la entalpía a partir de las entalpías de formación: se restará a la entropía de los productos la de los reactivos, todas ellas multiplicadas por los coeficientes estequiométricos.

Nótese que aquí no hablamos de entropías de formación, sino que es la entropía del propio compuesto, una propiedad intrínseca a la sustancia.

CÁLCULO DE LA ENTROPIA DE REACCIÓN

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \sum n \cdot S_{\text{productos}} - \sum m \cdot S_{\text{reactivos}}$$

5 Energía libre de Gibbs

La **energía libre de Gibbs (G)** determina la **espontaneidad** de una reacción. Cuando es negativa, se trata de una reacción espontánea, mientras que cuando es positiva, no lo es. Para calcular la energía libre de Gibbs, al igual que para calcular la entalpía, podemos utilizar las energías libres de Gibbs de formación de las diferentes sustancias que intervienen en el proceso:

CÁLCULO DE ΔG DE REACCIÓN

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \sum n \cdot \Delta G_{\text{formación productos}} - \sum m \cdot \Delta G_{\text{formación reactivos}}$$

No obstante, lo más común es que los ejercicios nos proporcionen datos para hallar la energía libre de Gibbs utilizando la siguiente fórmula:

CÁLCULO DE ΔG DE REACCIÓN A PARTIR DE ΔH Y ΔS

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

Recordamos que para que la reacción sea espontánea, ΔG debe ser negativo, y podemos determinar fácilmente si esto ocurrirá analizando el signo de ΔH y de ΔS . Pueden darse tres casos diferentes:

1. Anteriormente dijimos que las reacciones más favorables eran aquellas en las que se liberaba energía ($\Delta H < 0$) y en las que aumentaba el desorden, ($\Delta S > 0$). Cuando esto ocurre, obtenemos dos términos negativos sumándose (debido al signo menos situado en el término $T \cdot \Delta S$), por lo que ΔG será sí o sí negativo, es decir, la reacción será **espontánea**.
2. Por otro lado, si ocurre lo contrario ($\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$) tendremos dos términos positivos sumándose, obteniendo $\Delta G > 0$: la reacción será **no espontánea**.
3. Es posible que entalpía sea favorable para que la reacción sea espontánea ($\Delta H < 0$) y la entropía no ($\Delta S < 0$), o viceversa ($\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$). En este caso la temperatura marcará la espontaneidad de la reacción.

Pongamos por ejemplo que la entalpía es -20 kJ (favorable al ser negativa) y la entropía es -30 J (desfavorable al ser negativa). Calculemos la energía libre de Gibbs a dos temperaturas diferentes:

$$T = 200 \text{ K} \rightarrow \Delta G = -20\,000 - 200 \cdot (-30) = -14\,000 \text{ J} \quad \text{Reacción espontánea}$$

$$T = 1000 \text{ K} \rightarrow \Delta G = -20\,000 - 1000 \cdot (-30) = 10\,000 \text{ J} \quad \text{Reacción no espontánea}$$

¡FÍJATE!

Es típico que la entalpía se proporcione en kJ y la entropía en julios. Cuando se van a operar ambas es muy importante que tengan las mismas unidades, y por eso en los cálculos se ha utilizado la entalpía en julios en lugar de en kilojulios.

Hemos visto como, en función de la temperatura, la reacción será o no espontánea. Se conoce como **temperatura frontera** aquella en la que se produce el cambio de espontaneidad. Esta se corresponderá con la temperatura a la que la energía libre de Gibbs es cero. Siguiendo con el ejemplo anterior:

$$0 = -20\,000 - T \cdot (-30) \rightarrow T = \frac{20\,000}{30} = 666,7 \text{ K} \quad \text{es la temperatura frontera.}$$

En este caso, la reacción no será espontánea a temperaturas por encima de ese valor, mientras que sí lo serán a temperaturas más bajas.

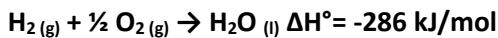
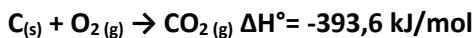
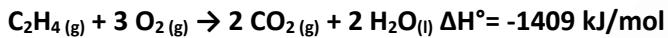


PREGUNTA TÍPICA DE PAU

Es típico que se pida estudiar la espontaneidad de una reacción en función a su entropía y su entalpía.

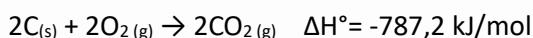
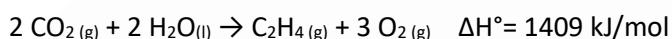
 **EJERCICIO RESUELTO**

(PAU 2024, ORDINARIA) Determine la entalpía de formación estándar del eteno a partir de los siguientes datos:



Calcularemos la entalpía de la reacción de formación del eteno (entalpía de formación del eteno) a través de la Ley de Hess, la cual se basa en el hecho de que la entalpía, al ser una función de estado, no variará independientemente del camino seguido.

Reacción de formación del eteno: $2\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)}$



La entalpía de formación estándar del eteno es de 49,8 kJ/mol

Se han duplicado la segunda y la tercera reacción y se ha invertido la primera

b) Justifique si la reacción de formación del eteno será espontánea a alguna temperatura.

La espontaneidad de reacción vendrá determinada por la energía libre de Gibbs (ΔG). Si esta es positiva, la reacción no será espontánea, mientras que, si es negativa, sí lo será. Puede calcularse como:

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

En base a esta fórmula, podemos estudiar el signo de ΔG en función a los de ΔH y ΔS .

En este ejercicio no se nos proporciona de manera explícita la entropía ni su signo, pero podemos deducirlo en base a la teoría estudiada: fíjate en que en la reacción se produce una reducción de moles gaseosos (mientras que en los reactivos hay cuatro, en los productos hay uno). Hay, por lo tanto, una reducción del desorden, es decir, una disminución de la entropía. Durante este examen muchos alumnos no se dieron cuenta de este detalle, y debido a ello este ejercicio fue fallado por muchos, así que, ¡mucho cuidado!

En nuestro caso, $\Delta H = 49,8 > 0$ y $\Delta S < 0$ al reducirse el número de moles gaseosos, por lo que ΔG será positiva a cualquier temperatura, siendo la reacción no espontánea.

Como siempre, para conseguir una respuesta óptima, buscamos introducir de manera breve conceptos teóricos que conocemos (como decir que usaremos la Ley de Hess y explicar brevemente en qué principio se basa).