

# 10 Termoquímica y espontaneidad

- 10.1 Calores químicos
- 10.2 Primer principio de la termodinámica
- 10.3 El primer principio y las reacciones químicas
- 10.4 Espontaneidad y equilibrio
- 10.5 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas

## 10.1 Calores químicos

**Calor.** El *calor* es la energía que se transfiere como resultado de una diferencia de temperatura entre un sistema y sus alrededores. Una reacción es *exotérmica* cuando desprende calor al ambiente y *endotérmica* cuando lo toma de él. A menudo se distingue entre *calor a presión constante* ( $q_p$ ), cuando el proceso se realiza manteniendo la presión constante y dejando variar el volumen, y *calor a volumen constante* ( $q_v$ ), cuando se mantiene constante el volumen. Un procedimiento usual para medir el calor de una reacción es por medio de un *calorímetro*.

**Capacidad calorífica.** La *capacidad calorífica* ( $C$ ) de una sustancia es el calor que se ha de suministrar a una cantidad específica para aumentar su temperatura una unidad. Se suele distinguir entre *capacidad calorífica a presión constante*,  $C_p = (dq/dT)_p$  y *capacidad calorífica a volumen constante*,  $C_v = (dq/dT)_v$ . La *capacidad calorífica específica* ( $c$ ) es la capacidad calorífica por unidad de masa. La *capacidad calorífica molar* ( $C_M$ ) es la capacidad calorífica por unidad de cantidad de sustancia (tabla 10.1).

Tabla 10.1. Capacidades caloríficas molares de algunas sustancias

Sustancia	Al(s)	Ag(s)	AgCl(s)	Au(s)	Cu(s)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	N <sub>2</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)
$C_{M,p}(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	24,3	25,4	50,8	25,4	24,4	28,8	75,3	29,1	35,1

## 10.2 Primer principio de la termodinámica

**Energía interna.** Se llama *energía interna* de un sistema a la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo componen. Un sistema puede intercambiar energía (calor o trabajo) con el resto del universo (sus alrededores). Como la energía no se puede crear ni destruir (*ley de conservación de la energía*), cuando un sistema intercambia calor o trabajo con sus alrededores, su energía interna se modifica, de forma que  $\Delta E = q + w$ . La energía interna de un sistema aislado (que no intercambia ni materia ni energía con sus alrededores) es constante.

Tabla 10.2. Convenio de signos.

	+	-
Energía interna ( $\Delta E$ )	aumenta	disminuye
Calor ( $q$ )	dado al sistema	cedido por el sistema
Trabajo ( $w$ )	hecho sobre el sistema	hecho por el sistema

La energía interna de una sustancia depende del estado físico (gas, líquido o sólido), de la temperatura, y de la presión que experimenta. Depende además de la cantidad de sustancia (es una propiedad *extensiva*). La energía interna es una *propiedad de estado*, es decir, una propiedad independiente de cómo se preparó.

El calor absorbido o desprendido en una reacción química no es una propiedad de estado ya que depende de la manera en la que se realiza la reacción. Si el único trabajo que hace el sistema es en forma de expansión, para una reacción a presión constante,  $q_p = \Delta E + p\Delta V$  (donde  $p\Delta V$  es el trabajo de expansión a presión constante) y para una reacción a volumen constante,  $q_v = \Delta E$ .

**Estado normal.** En la tabla 10.5 se recogen las condiciones en las que se considera que una sustancia está en *estado termodinámico normal*. Los valores normales se denotan con el símbolo  $^\circ$ . Así la entalpía normal de una reacción se denota  $\Delta H^\circ$ . La temperatura del estado normal puede ser cualquiera, pero si no

se especifica, se supone que es 25 °C (298,15 K).

**Entalpía.** Se puede definir una nueva propiedad llamada *entalpía* ( $H$ ) como  $H = E + pV$ . La *entalpía* es también una propiedad de estado. El *cambio de entalpía* ( $\Delta H$ ) de un sistema es igual al calor intercambiado a presión constante,  $\Delta H = \Delta E + p\Delta V = q_p$ .

### 10.3 El primer principio y las reacciones químicas

**La ley de Hess.** Hess (1802–1850) observó que el calor que interviene en una reacción química es independiente de la forma en que ésta se realice. La ley de Hess significa que los calores son *aditivos* (siempre y cuando las reacciones se realicen en las mismas condiciones de presión y temperatura). La ley de Hess es una consecuencia directa del primer principio de la termodinámica.

**Aplicaciones de la ley de Hess.** La ley de Hess puede aplicarse al cálculo mediante ciclos termodinámicos de entalpías de procesos ficticios o de procesos no realizables en el laboratorio.

Las entalpías de algunos tipos de reacciones son muy utilizadas en cálculos termoquímicos, por lo que reciben nombres especiales: *entalpía de formación* de una sustancia, *entalpía de red* de un sólido iónico, *entalpía de sublimación* o *de fusión* de un sólido, *entalpía de vaporización* de un líquido, *entalpía de solvatación* de un ión, *entalpía de disolución* de una sustancia en otra, etc.

**Tabla 10.3. Entalpías normales molares de combustión de algunas sustancias a 25° C\***

<b>Sustancia</b>	acetileno	benceno	carbono	monóxido de carbono	etanol	glucosa	hidrógeno
<b>Fórmula</b>	$C_2H_2(g)$	$C_6H_6(l)$	$C(s)$ , grafito	$CO(g)$	$C_2H_5O(l)$	$C_6H_{12}O_6(s)$	$H_2(g)$
$\Delta H_C^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-1300	-3268	-394	-283	-1368	-2808	-286
<b>Sustancia</b>	metano	metanol	octano	propano	tolueno	urea	
<b>Fórmula</b>	$CH_4(g)$	$CH_3OH(l)$	$C_8H_{18}(l)$	$C_3H_8(g)$	$C_7H_8(l)$	$CH_4ON_2(s)$	
$\Delta H_C^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-890	-726	-5471	-2220	-3910	-632	

\* El carbono se convierte en  $CO_2(g)$ , el hidrógeno en  $H_2O(g)$  y el nitrógeno en  $N_2(g)$ .

### 10.4 Espontaneidad y equilibrio

**Espontaneidad.** Un proceso *espontáneo* es un proceso que tiene una tendencia natural a producirse sin tener que ser realizado por una influencia externa. El proceso reverso a un cambio espontáneo es no espontáneo. El punto en el que cambia el sentido de la espontaneidad es el punto de *equilibrio*.

**Principio de Le Châtelier.** “Cuando un sistema en equilibrio se somete a una acción de cualquier naturaleza, el sistema se desplaza hacia una nueva condición de equilibrio, de forma que se opone a dicha acción”.

**Segundo principio de la termodinámica.** “No se puede transferir calor desde un objeto frío a un objeto caliente sin consumir trabajo para realizar la experiencia” o “El trabajo puede convertirse completamente en calor, pero el calor no puede convertirse completamente en trabajo”. Otra formulación alternativa es que “en todo proceso real espontáneo, el desorden del universo aumenta”. Para medir el desorden, se creó una magnitud llamada *entropía* ( $S$ ).

Boltzmann (1844–1906) propuso una fórmula para calcular la entropía:  $S = (R/N_A) \ln W$ , donde  $W$  es el número de formas equivalentes de construcción del sistema. En un cristal perfecto de partículas indistinguibles e inmóviles,  $W = 1$ , es decir  $S = 0$ , lo que permite calcular entropías absolutas.

La entropía (tabla 10.4) aumenta al pasar de líquido a gas. La entropía aumenta al disolver un sólido o líquido en agua u otro disolvente, pero disminuye al disolver un gas en agua u otros disolventes.

**Tabla 10.4. Entropías normales molares de algunas sustancias a 25° C**

<b>Sustancia</b>	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$NaCl(s)$	$NaCl(aq)$	$HCl(g)$	$HCl(aq)$	$NaCl(s)$	$MgCl_2(s)$	$AlCl_3(s)$
$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	69,9	188,7	72,4	115,4	186,7	55,2	72,4	89,5	167
<b>Sustancia</b>	$CuSO_4(s)$	$CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$					
$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	113	150	225	305					

La entropía aumenta en un sólido iónico con el número de iones por unidad. En una sustancia hidratada aumenta con el número de moléculas de hidrato.

### 10.5 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas

**Principio de Berthollet.** Berthollet propuso en 1878 que “todo cambio químico que se produce sin la intervención de energía externa tiende hacia la formación de la sustancia o sustancias que liberan mayor energía”. En otras palabras, las reacciones espontáneas son exotérmicas. Sin embargo, muchos procesos espontáneos son endotérmicos, por lo que el principio de Berthollet no es válido.

**Energía libre.** Es el segundo principio de la termodinámica el que permite conocer el sentido de espontaneidad de una reacción química. En cualquier proceso espontáneo  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$ . Gibbs (1839–1903) demostró que, a presión y temperatura constantes,  $\Delta S_{\text{alrededores}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$ . Por lo tanto, a presión y temperatura constantes, un proceso espontáneo se caracterizará por  $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$ . Si se define una nueva propiedad llamada energía libre ( $G$ ) como  $G = H - TS$ , entonces  $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta G_{\text{sistema}}$ . La energía libre es una *propiedad de estado* cuyo cambio para un proceso indica si éste es o no es espontáneo. En todo proceso espontáneo, a presión y temperatura constantes, la energía libre desciende ( $\Delta G < 0$ ). Un sistema alcanza el equilibrio cuando  $G$  llega a su valor mínimo ( $\Delta G = 0$ ). De acuerdo a la expresión para la energía libre, un proceso será tanto más probable que sea espontáneo cuanto más exotérmico sea y cuanto mayor aumento del desorden produzca.

La *energía libre normal* ( $G^\circ$ ) es la energía libre en condiciones normales. La energía libre molar es la energía libre por mol de sustancia. Al igual que en el caso de las entalpías, podemos hablar de *energía libre de formación de una sustancia, energía libre de sublimación o de fusión de un sólido, energía libre de vaporización de un líquido*, etc.

**Sustancias termodinámicamente inestables.** Una sustancia se dice que es termodinámicamente inestable respecto de sus elementos cuando el proceso de descomposición en ellos es espontáneo, es decir, cuando  $\Delta G_f$  es positivo. Así, el benceno en condiciones normales y a 25°C es termodinámicamente inestable respecto de sus elementos:



**Dependencia de la energía libre de la presión.** Se puede demostrar que, en condiciones distintas a las normales, a temperatura constante,  $G = G^\circ + RT \ln p/p^\circ$ . En general, para un proceso



donde  $Q$  es igual a la relación de actividades y recibe el nombre de *cociente de reacción*.

$$Q = \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b} \quad a = \text{actividad} = \frac{p}{p^\circ} = \frac{c}{c^\circ} \text{ (cuando el comportamiento es ideal)}$$

**Tabla 10.5. Estados normales y actividades en tabulaciones de energía libre y cálculos de constantes de equilibrio termodinámicas**

Sustancia	Estado normal	Actividad ideal, $a = p/p^\circ = c/c^\circ$
Gas puro o en una mezcla	Presión parcial del gas 1 atm	Numéricamente igual a la presión parcial en atm
Líquido o sólidos puros	Líquido o sólidos puros a 1 atm	Igual a 1
Disolvente en una disolución diluida	Disolvente puro	Aproximadamente igual a 1
Soluto	Disolución 1 M del soluto	Numéricamente igual a la concentración molar del soluto en mol/l

**Trabajo máximo distinto al de expansión.** Puede demostrarse que la energía libre representa el trabajo máximo distinto al de expansión que puede realizar de forma espontánea un sistema:  $\Delta G = w_{\text{máx}}$ .

## Bibliografía

Atkins, págs. 187–228 y 588–615; Dickerson, págs. 538–610; Masterton, págs. 114–147, 393–417; Russell, págs. 517–542; Whitten, págs. 430–466.

## Seminarios

- 10.1 Escribe la reacción de formación de cada compuesto:  
 a)  $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ , b)  $\text{TiCl}_4(l)$ , c)  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ , d)  $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$ .
- 10.2 ¿Es lo mismo un proceso rápido que un proceso espontáneo?
- 10.3 Señala, en las siguientes parejas de elementos, el de mayor entropía:  
 a) una baraja en un paquete o las mismas cartas extendidas sobre una mesa.  
 b) dióxido de carbono, agua, compuestos de nitrógeno y minerales o el árbol crecido a partir de ellos.  
 c) una sustancia sólida o la misma sustancia en disolución.  
 d) agua líquida o agua gas, a 100 °C.  
 e) 1 mol de  $\text{XeO}_4$  sólido o 1 mol de Xe gaseoso más 2 moles de  $\text{O}_2$  gaseoso.
- 10.4 Predice el signo de la variación de entropía en las siguientes reacciones:  
 a)  $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$ ; b)  $\text{Mg}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{MgCl}_2(s)$ ; c)  $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- 10.5 ¿Un proceso exotérmico es siempre espontáneo?
- 10.6 Una misma cantidad de calor desprendida por el sistema produce un aumento menor en el desorden de “los alrededores” a altas temperaturas que a bajas ( $\Delta S_{\text{alrededores}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$ ). Explica este hecho.
- 10.7 Señala la afirmación correcta para el proceso  $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g)$  a una temperatura y en unas condiciones dadas en las que  $\Delta G$  es  $-42 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
 a) El sistema se encuentra en equilibrio.  
 b) Se formará  $\text{CO}_2(g)$  espontáneamente.  
 c) El  $\text{CO}_2(g)$  se descompondrá espontáneamente.
- 10.8 Señala qué enunciados son correctos:  
 a) En todos los procesos espontáneos, los sistemas tienden al máximo de entropía.  
 b) En todos los procesos espontáneos, los sistemas tienden al mínimo de energía.  
 c) Todos los procesos espontáneos son exotérmicos.  
 d) Las reacciones con  $\Delta H^\circ$  positivo y  $\Delta S^\circ$  positivo nunca pueden ser espontáneas.
- 10.9 a) Una disolución acuosa de iones calcio, ¿tendrá mayor entropía antes o después de hidratarse los iones con agua? ¿Por qué se hidratan entonces los iones?  
 b) Un mol de agua, ¿tendrá mayor entalpía antes o después de evaporarse? ¿Por qué se evapora entonces?
- 10.10 Suponiendo que una reacción alcanza su equilibrio a 200°C, y que su entalpía normal de reacción es +100 kJ, y considerando el efecto de la temperatura sobre la energía libre, muestra cuándo se favorece la formación de más productos y cuándo la de más reactivos si se cambia la temperatura de repente a (a) 205 °C y (b) 195°C. Asume que la entalpía y la entropía de la reacción no cambian.

## Problemas

### capacidad calorífica

- 10.1 Si hacen falta 4,18 J para calentar una pepita de oro que pesa 18,69 g de 10,0 a 27,0°C, ¿cuál será la capacidad calorífica específica del oro?
- 10.2 ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del aluminio ( $M = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$ ) si su capacidad calorífica específica es  $0,902 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ?

### calor, energía interna y entalpía

- 10.3 En la formación del pentafluoruro de rutenio sólido ( $M_{\text{r}} = 196,02$ ), se ha medido una  $\Delta E_{\text{f}}^\circ$  de  $-1721 \text{ kJ}$

$\text{mol}^{-1}$ . ¿Cuál es su entalpía normal de formación? ( $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

- 10.4 Calcula el calor que se desprende a presión constante al reaccionar 1,00 g de hidrógeno según la reacción:



- 10.5 ¿Qué cantidad de calor se desprenderá al quemar 25 litros de hidrógeno ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), suponiendo que se condensa todo el vapor de agua producido en la reacción  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , si la  $\Delta H^\circ$  es  $-572 \text{ kJ}$ ?
- 10.6 Se queman 1,17 g de benceno líquido ( $M = 78,114 \text{ g mol}^{-1}$ ) en una bomba calorimétrica a volumen constante. El calor desprendido a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  es  $-49,06 \text{ kJ}$ . Calcula la entalpía de combustión del benceno ( $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

---

**ley de Hess**

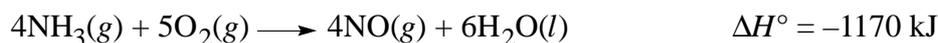
- 10.7 Dado que la entalpía de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  es  $-393,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y que la de formación de  $\text{CO}(\text{g})$  es  $-103,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcula la entalpía para  $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ .
- 10.8 Calcula la entalpía de formación del acetaldehído líquido ( $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$ ) sabiendo que su entalpía de combustión es  $-1170 \text{ kJ}$  y que las entalpías de formación del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son respectivamente  $-393$  y  $-286 \text{ kJ}$ .
- 10.9 Calcula la entalpía normal de formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ , a partir de los siguientes datos:



- 10.10 Dado que el calor de combustión del azúcar,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$  ( $M_r = 180,16$ ) es  $15,7 \text{ kJ g}^{-1}$ , el calor de combustión del etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  ( $M_r = 46,07$ ) es  $29,8 \text{ kJ g}^{-1}$ , calcula el calor producido en la reacción de fermentación  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 10.11 Calcula la energía media de enlace del  $\text{SnCl}_4$ , si para el  $\text{SnCl}_4(\text{l})$  su entalpía de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) es  $-534 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La energía de enlace del  $\text{Cl}_2$  es  $238 \text{ kJ mol}^{-1}$  y las entalpías de vaporización son  $301 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el  $\text{Sn}(\text{s})$  y  $133 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el  $\text{SnCl}_4(\text{l})$ .
- 10.12 Calcula la energía media del enlace (a) N–O en NO y (b) N–H en  $\text{NH}_3$ , teniendo en cuenta las siguientes entalpías normales de formación:  $\Delta H_f^\circ(\text{H}(\text{g})) = 218$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{N}(\text{g})) = 472$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{O}(\text{g})) = 248$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -11$ ,  $\Delta H_f^\circ(\text{NO}(\text{g})) = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 10.13 Sabiendo que las entalpías de formación ( $\Delta H_f^\circ$ ) para  $\text{CaO}(\text{s})$ ,  $\text{CaC}_2(\text{s})$  y  $\text{CO}(\text{g})$ , son respectivamente  $-636$ ,  $-61$  y  $-111 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcula la cantidad de calor necesaria para obtener una tonelada de carburo de calcio ( $M = 64,10 \text{ g mol}^{-1}$ ) a partir de óxido de calcio y carbono, según el proceso



- 10.14 Utiliza las siguientes entalpías de reacción para calcular la entalpía de formación del NO.




---

**entalpía, entropía y energía libre**

- 10.15 Un cuerpo humano genera energía a una velocidad de unos  $100 \text{ W}$  ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ ). ¿Qué aumento de entropía de tus alrededores generas cada día, suponiendo una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ?
- 10.16 Calcula, para la reacción  $2\text{SO}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- a) las variaciones de entalpía y de entropía en la reacción, sabiendo que  $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) = -296,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -395,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_f^\circ(\text{SO}_2(\text{g})) = 11,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta S_f^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -83,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .
- b) la temperatura a la que, en condiciones normales, se establece el equilibrio (suponiendo  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  invariables con la temperatura).

- 10.17 La síntesis de amoníaco tiene lugar según la ecuación  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$
- Calcula  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, sabiendo que  $\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
  - ¿Es una reacción espontánea en dichas condiciones?
  - ¿Cuál es el valor de  $\Delta G$  para la reacción inversa?
- 10.18 Sea la reacción  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Calcula  $\Delta G^\circ$  sabiendo que  $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -50,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -394,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
  - ¿Es esta reacción espontánea en condiciones normales?
  - ¿Cómo puede explicarse el hecho de que los gases metano y oxígeno puedan permanecer mezclados durante largos períodos de tiempo sin reacción detectable?
- 10.19 Se vaporiza 1,00 mol de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , a su temperatura de ebullición y a la presión constante de 1,0 atm. El calor de vaporización medido en un calorímetro a presión constante es  $30,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El punto normal de ebullición del benceno, a 1,0 atm, es  $80^\circ\text{C}$ .
- Calcula  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para este proceso, a la temperatura de ebullición del benceno.
  - Calcula  $\Delta E^\circ$  para el proceso, suponiendo que el vapor de benceno es un gas ideal.
- 10.20 Calcula  $\Delta G$ , para la reacción  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , si la energía libre normal ( $\Delta G^\circ_{298}$ ) es  $-957,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la temperatura es 298K, y las presiones parciales de los componentes son 0,1 atm para  $\text{NH}_3$ , 10 atm para  $\text{O}_2$ , 2,0 atm para  $\text{NO}$  y 1,0 atm para  $\text{H}_2\text{O}$  ( $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

**máximo trabajo útil**

- 10.21 Se lleva a cabo, a 298 K, la reacción  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ , cuyo volumen no varía a presión constante (no hay trabajo de expansión). En una primera experiencia, la reacción se realizó de tal forma que no produjo ningún trabajo útil. El calor desprendido fue de  $41,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En una segunda experiencia, la misma reacción se realizó de forma que produjo la máxima cantidad de trabajo útil. El calor desprendido fue solamente de  $1,673 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcula  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ , para la reacción  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ .

**Soluciones a los seminarios**

- 10.1 a)  $2\text{Al}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ; b)  $\text{Ti}(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{TiCl}_4(\text{l})$ ; c)  $\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; d)  $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ .
- 10.2 No. Un proceso puede ser espontáneo pero lento.
- 10.3 a) Las cartas extendidas; b) dióxido de carbono, agua...; c) en disolución; d) gas; e) Xe más  $\text{O}_2$ .
- 10.4 a) Negativo; b) negativo; c) negativo.
- 10.5 No. Puede ser no espontáneo si hay un aumento del orden.
- 10.6
- 10.7 La b).
- 10.8 a) Falso; b) falso (tienden al mínimo de energía libre); c) falso; d) falso.
- 10.9 a) En el proceso de hidratación aumenta el orden. A pesar de ello es espontáneo porque es exotérmico. b) La evaporación es un proceso endotérmico. A pesar de ello puede ser espontáneo porque aumenta el desorden.
- 10.10  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ : Como  $\Delta H > 0$  y  $\Delta G = 0$  a  $200^\circ\text{C}$ ,  $\Delta S$  debe ser positiva. Luego un aumento de la temperatura aumenta la energía libre y desplaza el equilibrio hacia la izquierda, mientras que una disminución de la temperatura lo desplaza hacia la derecha. La conclusión coincide con la que se puede extraer aplicando el principio de Le Châtelier: un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia donde la reacción es endotérmica.

**Soluciones a los problemas**

- 10.1  $0,0132 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .
- 10.2  $C_M = 24,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- 10.3  $\Delta H_f^\circ = -1727 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 10.4  $-121 \text{ kJ}$ .
- 10.5  $-292 \text{ kJ}$ .
- 10.6  $\Delta H_C = -3279 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 10.7 a)  $\Delta H = -290,8 \text{ kJ}$ .
- 10.8  $-188 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 10.14 a)  $\Delta H_f^\circ = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 10.15  $2,95 \cdot 10^4 \text{ J K}^{-1}$ .
- 10.16 a)  $\Delta H^\circ = 198,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 189,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  
b)  $T = 1045 \text{ K}$ .
- 10.17 a)  $\Delta G = -33,26 \text{ kJ}$ ; b) Sí es espontánea; c)  $\Delta G = 33,26 \text{ kJ}$ .
- 10.18 a)  $\Delta G_f^\circ = -817,97 \text{ kJ}$ ; b) muy espontánea;  
c) la velocidad de la reacción espontánea es lenta.
- 10.19 a)  $\Delta H^\circ_{353} = 30,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ_{353} = 0$ ,  $\Delta S^\circ_{353} =$

- 10.9  $\Delta H_f^\circ = -821 \text{ kJ}$ .  
10.10  $\Delta H = -82 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
10.11 295 kJ por mol de enlaces.  
10.12 a) 516 kJ, b) 379 kJ.  
10.13  $7,25 \cdot 10^6 \text{ kJ}$ .

- 86,5  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta E_{353}^\circ = 27,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
10.20  $\Delta G = -956,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
10.21  $\Delta E = \Delta H = -41,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = -5,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  
 $\Delta G = -40,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .