

**PRINCIPIOS  
DE  
TERMOQUÍMICA**

# PRINCIPIOS DE TERMOQUÍMICA

**Trino Suárez**

Bernardo Fontal/ Marisela Reyes/ Fernando  
Bellandi / Ricardo Contreras/ Isolda Romero

VII Escuela Venezolana  
para la Enseñanza de la **Química**  
Mérida, del 05 al 09 de Diciembre de 2005

---

## VII ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

### Edición 2005

El libro, *Principios de termoquímica*, fue escrito especialmente como material de apoyo de uno de los cursos ofrecidos en la VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. La Escuela es un programa organizado por CELCIEC-ULA, diseñada en base a Cursos de Actualización dirigidos a los docentes de Química de la Educación Básica, Media y Diversificada.

Evaluación de la edición: Bernardo Fontal, Ricardo Contreras

Comité organizador del VII Encuentro con la Química:

Bernardo Fontal, Fernando Bellandi,  
Marisela Reyes, Ricardo Contreras

Autor: Trino Suárez B.

E-mail: suarez@ula.ve

Portada: Yanelly Gavidia

Diseño y diagramación: Smart Service **C.A.**

Se autoriza la reproducción parcial y total de esta obra, únicamente para fines de enseñanza, respetando los créditos del VII Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química y de los autores.

Derechos reservados © 2005, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela. Tlf.: +58 274 2401380, Fax: +58 274 2401286, E-mail: [escueladequimica@hotmail.com](mailto:escueladequimica@hotmail.com)

Hecho en Venezuela  
Depósito legal:

---

## INDICE

1. Introducción a la termodinámica.....	1
2. Concepto y definiciones fundamentales.....	2
2.1 Definición de sistema, entorno y universo.....	2
2.2 Sistema aislado, cerrado y abierto.....	4
2.3 Paredes contracciones o interfaces.....	4
2.4 Sistemas homogéneos y heterogéneos.....	5
2.5 Propiedades termodinámicas.....	5
3. Variables estado.....	5
4. Función Estado.....	6
4.1 Equilibrio.....	6
4.2 Proceso reversible.....	6
5. Primer principio de la termodinámica.....	7
5.1 Calor y temperatura.....	9
5.2 Trabajo.....	9
6. Calor a volumen constante.....	11
7. Relación $q_v / q_p$ .....	12
8. Capacidad calórica o calorífica.....	13
9. Procesos isotérmicos y adiabáticos.....	14
CAPITULO II.....	18
1. Termodinámica.....	18
2. Relación entre $\Delta H$ y $\Delta E$ .....	21
3. Entalpía normal de formación.....	21
4. Cálculo de entalpía de reacción.....	22
5. Entalpía de combustión.....	23
6. Cálculo de entalpía de reacción aplicando ley de Hess.....	25
7. Entalpía de enlace.....	26
8. Entalpía de formación de iones en solución.....	28
9. Entalpía de hidratación de iones.....	29
10. Entalpía reticular.....	30
11. Entalpía de los cambios de estado.....	32
12. Variación de la entalpía con la temperatura.....	34

---

CAPITULO III.....	37
1. Entropía y segundo principio de la termodinámica.....	37
2. Definición de la entropía con la temperatura.....	39
3. Entropía y cambios de estado.....	40
4. Calculo de entropías absolutas.....	40
CAPITULO IV.....	43
1. Energía libre de Gibbs.....	44
2. Espontaneidad de las reacciones químicas.....	44



# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

La energía mueve a la sociedad. Los incomparables avances económicos y tecnológicos del mundo civilizado, están directamente relacionados con el aumento de la cantidad de energía disponible para llevar a las diversas tareas que antes eran realizadas mediante el esfuerzo muscular del hombre. La disponibilidad de bienes y servicios y la producción industrial en general tienen que ver con el consumo de energía per cápita.

La **termodinámica** (del griego *therme*, “calor”; *dynamis*, “poder”), es la rama de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de la materia de los sistemas macroscópicos, así como sus intercambios de energía; significa que la termodinámica es la ciencia más íntimamente relacionada con las necesidades del hombre en la sociedad actual por su creciente consumo de energía para producir bienes y servicios. Un concepto esencial de la termodinámica es el de **sistema macroscópico**, que se define como un conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable. Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un *proceso termodinámico*. Las leyes o principios de la termodinámica, descubiertos en el siglo XIX a través de meticulosos experimentos, determinan la naturaleza y los límites de todos los procesos termodinámicos.

Existen diferentes formas de energía: el trabajo de fricción de un bloque que se desliza sobre un plano; la energía eléctrica, magnética, nuclear, la energía almacenada en un fotón o cuanto de luz, la energía química de un combustible y muchas otras; todas estas formas de energía caen en el campo del análisis termodinámico las cuales iremos examinando en la medida que avancemos en la temática

Los principios de la termodinámica tienen una importancia fundamental para todas las ramas de la ciencia y la ingeniería. La termodinámica es una teoría de una gran



generalidad, aplicable a sistemas de estructura muy elaborada con todas las formas de propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas complejas. Puesto que la termodinámica se focaliza en las propiedades térmicas, es conveniente idealizar y simplificar las propiedades mecánicas y eléctricas de los sistemas que estudiaremos. En nuestro estudio de la termodinámica idealizaremos nuestros sistemas para que sus propiedades mecánicas y eléctricas sean lo más triviales posibles. Cuando el contenido esencial de la termodinámica haya sido desarrollado, será una cuestión simple extender el análisis a sistemas con estructuras mecánicas y eléctricas relativamente complejas. La cuestión esencial es señalar que las restricciones en los tipos de sistemas considerados no son limitaciones básicas sobre la generalidad de la teoría termodinámica y sólo se adoptan meramente para la simplificación expositiva. Restringiremos nuestra atención a *sistemas simples*, definidos como *sistemas que son macroscópicamente homogéneos, isotrópicos, y desprovistos de carga eléctrica, que son lo suficientemente grandes para que los efectos de frontera puedan ser ignorados, y que no se encuentran bajo la acción de campos eléctricos, magnéticos o gravitacionales.*

El sistema termodinámico más simple se compone de una masa fija de un fluido isotrópico puro no influenciado por reacciones químicas o campos externos. Tales sistemas se caracterizan por las tres coordenadas mensurables: presión  $P$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$  y se llaman sistemas PVT.

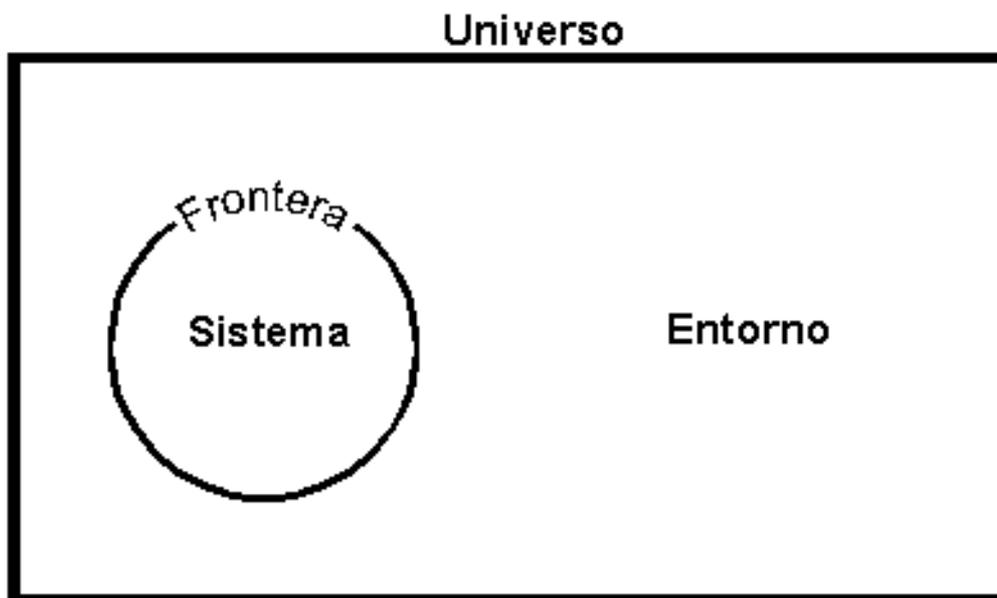
## 2. CONCEPTOS Y DEFINICIONES FUNDAMENTALES.

### 2.1 Definición de sistema, entorno y universo

Un **sistema** puede ser cualquier objeto, cualquier cantidad de materia, cualquier región del espacio, etc., seleccionado para estudiarlo y aislarlo (mentalmente) de todo lo demás, lo cual se convierte entonces en el **entorno** del sistema, otros autores lo llaman **alrededores**, Por ejemplo, cuando realizamos una reacción química en el laboratorio, las sustancias químicas generalmente constituyen el sistema. El sistema y su entorno forman el **universo**. La envoltura imaginaria que encierra un sistema y lo separa de sus inmediaciones (entorno) se llama **frontera** o



**interfase** del sistema y puede pensarse que tiene propiedades especiales que sirven para: a) **aislar** el sistema de su entorno o para b) permitir la **interacción** de un modo específico entre el sistema y su ambiente. Llamamos **sistema**, o *medio interior*, la porción del espacio limitado por una superficie real o ficticia, donde se sitúa la materia estudiada. El resto del universo es el *medio exterior*. La distinción entre sistema y entorno es arbitraria: el sistema es lo que el observador ha escogido para estudiar. Estos conceptos se representan en el esquema 1



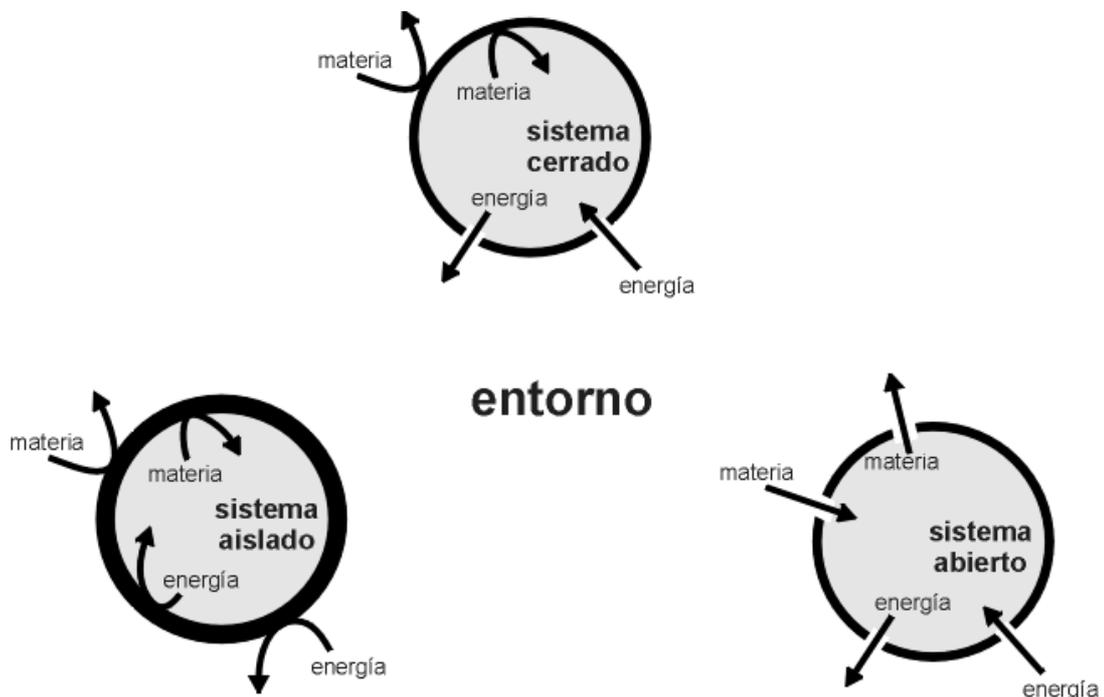
Esquema 1

Si la frontera permite la interacción entre el sistema y su entorno, tal interacción se realiza a través de los **canales** existentes en la frontera. Los canales pueden ser inespecíficos para interacciones fundamentales tales como el calor o la interacción mecánica o eléctrica, o muy específicos para interacciones de transporte.



## 2.2 Sistemas aislados, cerrados y abiertos.

Sistema **aislado** es el sistema que no puede intercambiar materia ni energía con su entorno. Sistema **cerrado** es el sistema que sólo puede intercambiar energía con su entorno, pero no materia. Sistema **abierto** es el sistema que puede intercambiar materia y energía con su entorno. Estos conceptos se representan en el Esquema 2.



Esquema 2.

## 2.3 Paredes, Constricciones o interfases.

Es “lo que separa” al sistema del entorno o alrededores. A veces se puede visualizar como “un ente físicamente distinguible”, otras veces no. Por ejemplo, para un gas contenido en un recipiente , la pared es la superficie interna del recipiente.



## 2.4 Sistemas homogéneos y heterogéneos.

Se dice que un sistema es **homogéneo**, si está constituido por una sola fase y es **heterogéneo** si lo constituyen mas de una fase. Una **fase** se define como una porción del sistema físicamente diferente y mecánicamente separable. Si un dado sistema como por ejemplo el formado por agua sólida (hielo, fase sólida), agua líquida (fase líquida) y vapor de agua (fase gaseosa) coexisten entonces cada estado físico en que se encuentra el agua, constituye una fase y cada fase está delimitada físicamente de las otras.

## 2.5 Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas pueden dividirse en dos clases: **intensivas** si dentro de los límites del sistema, son independientes de la cantidad de sustancia como por ejemplo la temperatura, la presión, el volumen específico, densidad, etc. y **extensivas**, cuando sus valores son directamente proporcionales a la masa del sistema como por ejemplo el volumen, la masa, la energía entre otras.

## 3. VARIABLES DE ESTADO

Son magnitudes que pueden variar a lo largo de un proceso (por ejemplo, en el transcurso de una reacción química). Ejemplos: presión, temperatura, volumen, concentración entre otras. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos las propiedades extensivas de las sustancias puras, dependen de dos de las tres variables presión, volumen y temperatura (  $P$ ,  $V$  y  $T$ ) y del número de moles ( $n$ ) de las sustancias presentes. Sólo dos de las variables de estado son independientes debido a que el sistema puede ser definido en principio con una ecuación de estado que relaciona  $P$ ,  $V$  y  $T$ , lo cual permite que conociendo el valor de dos de ellas, podamos determinar el valor de la otra.



## 4. FUNCIONES DE ESTADO

Son variables de estado que tienen un **valor único para cada estado del sistema**. Su variación sólo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado. Son funciones de estado: presión, temperatura, energía interna, entalpía; no lo son: calor, trabajo. Las funciones de estado deben cumplir dos requisitos: 1) al dar valores a unas cuantas funciones de estado, se fijan automáticamente los valores de todas las otras y 2) cuando cambia el estado de un sistema, los cambios en las funciones de estado dependen sólo de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo se logra el cambio.

### 4.1 Equilibrio.

Cuando las funciones de estado medidas en cualquier parte del sistema no cambian con el tiempo se dice que el sistema está en equilibrio. Se puede hablar de diferentes tipos de equilibrio tales como químico, mecánico, térmico, eléctrico, magnético etc.

### 4.2 Proceso reversible.

Cuando el sistema sigue la trayectoria energética de un estado inicial a otro final y la fuerza impulsora sea infinitesimalmente mayor a la fuerza opuesta al proceso, de manera que esta trayectoria puede ser revertida al aumentar en un valor infinitesimal la fuerza opuesta, entonces, estamos en presencia de un **proceso reversible**, de otra manera, cualquier cambio en el sistema que no cumpla con este requerimiento se dice que el **proceso irreversible**.

Estrictamente hablando, los procesos reversibles son imposibles en la naturaleza porque necesitarían de un tiempo infinito para llevarse a cabo. Los procesos reversibles también se denominan **cuasiestáticos**



## 5. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La **ley de la conservación de la energía** o **primera ley de la termodinámica** establece que todas las formas de energía pueden intercambiarse, pero no se pueden destruir ni crear, por lo cual la energía total del universo permanece constante. Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno y viceversa.

La energía total de un sistema o **energía interna** es una función de estado que se define como la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. Es imposible medirla de manera absoluta pero si se puede determinar su variación o cambio de energía interna.

El **cambio de energía interna** ( $\Delta E$ ) es la diferencia entre la energía interna del sistema al término de un proceso y la que tenía al principio. En una reacción química el **estado inicial** se refiere a los **reactivos** y el estado final a los **productos**.

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

o

$$\Delta E = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$$

Cuando  $E_{\text{final}} > E_{\text{inicial}}$ , el valor de  $\Delta E$  es **positivo**, indicando que el sistema ganó energía de su entorno. Se obtiene un  $\Delta E$  **negativo** cuando  $E_{\text{final}} < E_{\text{inicial}}$ , lo que indica que el sistema cedió energía a su entorno.

Cuando un sistema sufre un cambio físico o químico, cambia su energía interna. Este cambio está determinado por el calor ( $q$ ) agregado o liberado del sistema, más el trabajo ( $w$ ) realizado sobre o por el sistema:

$$\Delta E = q - w$$

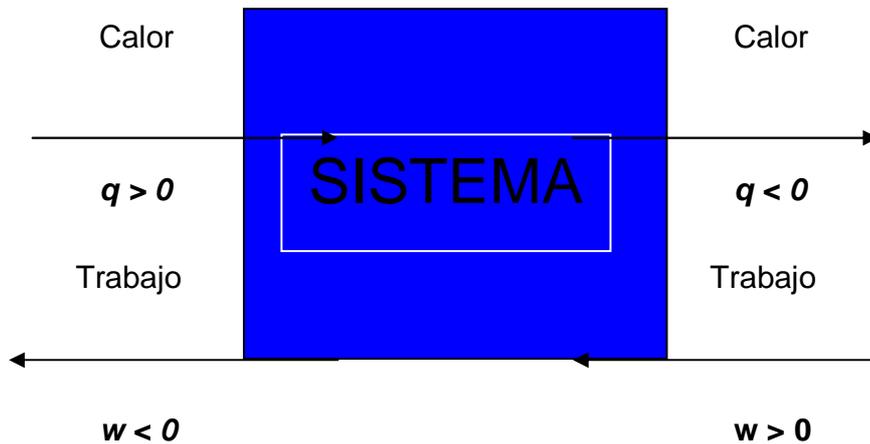
En la Tabla 1 se muestra la relación entre los signos de  $q$  y  $w$  y el signo de  $\Delta E$ .

**Tabla 1.** Convenciones de signos y la relación entre  $q$ ,  $w$  y  $\Delta E$ .



Convención de signo para $q$	Signo de $\Delta E = q - w$
$q > 0$ : se transfiere calor del entorno al sistema $q < 0$ : se transfiere calor del sistema al entorno	$q > 0$ y $w < 0 \Rightarrow \Delta E > 0$ $q > 0$ y $w > 0 \Rightarrow$ el signo de $\Delta E$ depende de las magnitudes de $q$ y $w$ $q < 0$ y $w < 0 \Rightarrow$ el signo de $\Delta E$ depende de las magnitudes de $q$ y $w$
<b>Convención de signo para <math>w</math></b> $w > 0$ : el entorno efectúa trabajo sobre el sistema $w < 0$ : el sistema efectúa trabajo sobre el entorno	$q < 0$ y $w > 0: \Delta E < 0$

Actualmente, se sigue el criterio de que toda energía aportada al sistema (desde el entorno) se considera positiva, mientras que la extraída del sistema (al entorno) se considera negativa de acuerdo al Esquema 3. Así,  $q$  y  $w > 0$  si se realizan a favor del sistema.  $E$  es una función de estado.



Esquema 3.



## 5.1 CALOR Y TEMPERATURA

El calor es una de las formas comunes en que se encuentra la energía. La experiencia cotidiana nos dice que si pensamos en la combustión del gas doméstico (n-butano) que alimenta la hornilla de una cocina, inmediatamente lo asociamos con calor que se genera o cuando un objeto caliente se coloca en contacto con otro frío entonces el calor fluye del objeto caliente hacia el frío. **El calor** es energía cinética de los átomos y moléculas; cuando un objeto está caliente la energía cinética promedio de las partículas que lo componen es grande y contiene en su interior una gran cantidad de calor; si el objeto está frío la energía cinética promedio de las partículas que lo componen es pequeña y por lo tanto tendrá menos calor en su interior. Cuando un objeto caliente está en contacto con uno frío, el calor fluye del caliente al frío hasta que finalmente ambos llegan a tener la misma **temperatura**. Podemos concluir que si dos cuerpos están a la misma temperatura y se ponen en contacto no hay intercambio de calor entre ellos y que el **calor** es una forma de energía que fluye de un cuerpo hacia otro como resultado de una diferencia de **temperatura**.

## 5.2 TRABAJO

En forma general, se realiza trabajo en física cuando se vence una resistencia a lo largo de un camino; algebraicamente lo expresamos mediante la ecuación

$$w = F \cdot l \quad (2)$$

F = resistencia;  $l$  = desplazamiento

El trabajo puede ser expresado como el producto de dos factores un factor *intensidad* y un factor *capacidad*; en la Tabla 2 se puede apreciar algunos ejemplos relacionados con esta propiedad.



**Tabla 2.** Factores intensidad y capacidad para varios tipos de trabajo.

Tipo de Trabajo	Factor Intensidad	Factor Capacidad
Mecánico (J)	Fuerza (N)	Cambio en Distancia (m)
Expansión de Volumen (J)	Presión (N. m <sup>2</sup> )	Cambio en volumen (m <sup>3</sup> )
Aumento Superficial (J)	Tensión superficial (N. m <sup>-1</sup> )	Cambio en área (m <sup>2</sup> )
Eléctrico (J)	Diferencia de potencial (V)	Cantidad de corriente (C = A. s)
Gravitacional (J)	Potencial gravitacional (altura x aceleración) (m <sup>2</sup> . s <sup>2</sup> )	Masa (kg)

Entre los tipos de trabajo el de mayor interés en química está en el trabajo mecánico realizado por los gases en expansión, el cual resulta de un cambio en el volumen del sistema y se le denomina trabajo presión-volumen, P-V. Como ejemplo de este tipo de trabajo tenemos la expansión de los gases en el cilindro del motor de un automóvil que al hacer trabajo sobre el pistón permite hacer girar las ruedas del vehículo.

**Ejemplo 1.** Calcula el cambio de energía interna del sistema en un proceso en el que el sistema absorbe 140 J y efectúa 85 J de trabajo sobre el entorno.



$$\Delta E = q - w = 140J - 85 J = 55J$$

**Ejercicio de práctica**



Calcular el cambio de energía interna del sistema en un proceso en que el sistema absorbe 300 J de calor y simultáneamente se realiza sobre él un trabajo de 150 J. (R: 450 J).

## 6. CALOR A VOLUMEN CONSTANTE

Se designa por el símbolo  $q_v$ . Es el intercambio de energía en un recipiente cerrado que no cambia de volumen.

Si  $V = \text{constante}$ , es decir,  $\Delta V = 0$   $w = 0$   $\Delta E = q - w$   $\Delta E = q_v$

## 6. ENTALPÍA DE UN SISTEMA

La mayoría de los procesos químicos ocurren a presión constante, normalmente la atmosférica ( $p$ ). Los cambios térmicos a presión constante se expresan en términos de otra función de estado, denominada **entalpía** o contenido de calor y simbolizada con la letra **H**. Esta función de estado es definida por la relación:

$$H = E + PV$$

Donde  $P$  es la presión y  $V$  el volumen del sistema.

El cambio de entalpía  $\Delta H$  puede ser escrito como:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

De manera que:

$$H_1 = E_1 + P \times V_1 \quad \text{y} \quad H_2 = E_2 + P \times V_2$$

$$\Delta H = (E_2 + P \times V_2) - (E_1 + P \times V_1) = (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \Rightarrow$$

$$\Delta H = \Delta E + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

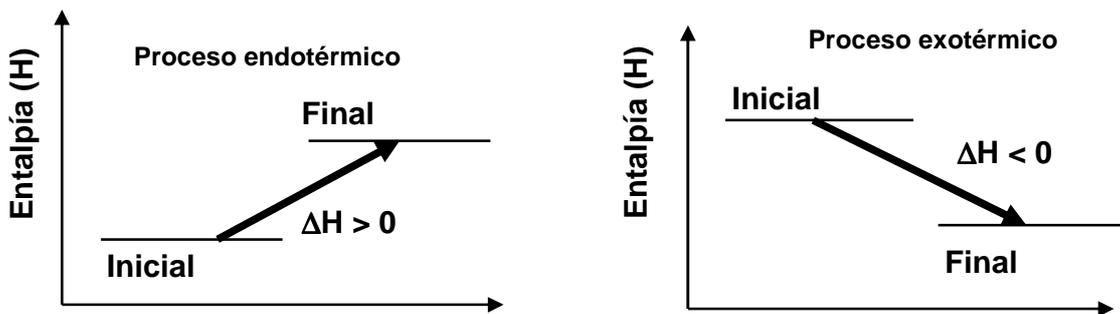


Como la presión permanece constante a lo largo del proceso, entonces

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Esta ecuación nos dice que el cambio de entalpía a presión constante es igual al aumento de la energía interna mas cualquier trabajo presión-volumen hecho. Por lo tanto a presión constante,  $\Delta H$  representa el calor absorbido  $q_p$ , por un dado sistema, que va de un estado inicial a un estado final, o sea que:

$$q_p = \Delta H$$



Esquema 4

Desde el punto de vista de la entalpía, los procesos que absorben calor son **endotérmicos**,  $\Delta H > 0$ , (la entalpía del estado final es mayor que la del estado inicial) y los que liberan calor son **exotérmicos**,  $\Delta H < 0$ , (la entalpía del estado final es menor que la del estado inicial); ver Esquema 3.

## 7. RELACIÓN $q_v$ CON $q_p$

En gases aplicando la ecuación de los mismos:

$$p \times V = n \times R \times T$$



Si  $p$  y  $T$  son constantes, la ecuación se cumplirá para los estados inicial y final:  $(p \times V_1 = n_1 \times R \times T)$ ,  $(p \times V_2 = n_2 \times R \times T)$  con lo que restando ambas expresiones también se cumplirá que:

$$p \times \Delta V = \Delta n \times R \times T$$

Como  $\Delta H = \Delta E + p \times \Delta V$  se cumplirá que:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

En reacciones de sólidos y líquidos apenas se produce variación de volumen y  $q_v \Delta q_p$ , es decir:  $\Delta H \approx \Delta E$

## 8. CAPACIDAD CALORÍFICA O CALÓRICA

La capacidad calorífica o calórica de una sustancia es la cantidad de calor requerida para elevar un grado, la temperatura de un mol de la misma. Dado que el calor no es una función de estado, la cantidad requerida para producir un cambio dado de estado, depende del camino seguido. Así pues se definen dos tipos de capacidad calórica:  $C_p$ , para cambios a presión constante y  $C_v$  para cambios a volumen constante. En el sistema SI, las unidades de la capacidad calórica son J/molxK.

Para sólidos y líquidos,  $C_p \approx C_v$ ; para gases ideales,  $C_p = C_v + R$ . La constante de los gases  $R$  8.31J/molxK.

Estrictamente hablando la capacidad calórica se define como:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} q/\Delta T$$

Para un proceso a volumen constante,  $q = \Delta E$  y para un proceso a presión constante,  $q = \Delta H$ .

Para un gas ideal  $E$  y  $H$  no dependen de  $P$  o  $V$  por lo que finalmente queda:



$$\Delta E = C_v dT \quad \text{y} \quad \Delta H = C_p dT$$

Para fases condensadas o gases reales las expresiones de  $C_v$  y  $C_p$  son mas complejas y frecuentemente se emplean relaciones empíricas del tipo,

$$C_v = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

Para metales a temperatura ambiente,  $C_p$  tiene un valor promedio de  $25,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; para los líquidos, no se puede predecir el valor de  $C_p$ .

## 9. PROCESOS ISOTÉRMICOS Y ADIABÁTICOS

Un proceso **isotérmico** es conducido de tal manera que la temperatura del sistema, permanece constante durante la operación y en un proceso **adiabático**, el sistema estudiado no absorbe ni emite calor.

Para un gas ideal, la energía interna es solo función de la temperatura y si el proceso es isotérmico, entonces  $\Delta E = 0$  y de acuerdo a la primera ley  $q = w$ .

$$w = \int p dv = nRT \int dv/v = nRT \ln V_2/V_1 = nRT \ln P_1/P_2$$

Esta ecuación permite calcular el **trabajo máximo** obtenido en una expansión isotérmica reversible de  $n$  moles de un gas ideal que va desde un volumen  $V_1$  a un volumen  $V_2$  a la temperatura  $T$

**Ejemplo 2-a.** Calcule el trabajo realizado cuando 2,0 moles de hidrógeno se expanden isotérmicamente desde un volumen de 15 a 50 litros contra una presión constante de una atmósfera a  $25^\circ\text{C}$ .

$$w = p(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm}(50-15) \text{ L} = 35 \text{ L.atm.} = \underline{3.540 \text{ J}}$$



**Ejemplo 2-b.** Calcule el trabajo realizado cuando 2,0 moles de hidrógeno se expanden isotérmicamente y reversiblemente, desde un volumen de 15 a 50 litros contra una presión constante de una atmósfera a 25°C.

$$w_m = nRT \ln V_2/V_1 = (2,0 \text{ mol})(8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298\text{K})(\ln(50/15)) = \underline{5.965 \text{ J}}$$

Observe los resultados obtenidos en ambos ejemplos y te podrás dar cuenta que el trabajo máximo se obtiene solo en procesos reversibles.

En un procesos **adiabático**,  $q = 0$  y  $\Delta E = w$ . Para un proceso infinitesimal donde el sistema realiza trabajo sobre los alrededores ( $w < 0$ ) y si la presión es constante, entonces:

$$pdv = -dE \Rightarrow nRTdv/V = -nC_vdT \Rightarrow Rdv/v = -C_vdT/T \Rightarrow$$

$$\ln(V_2/V_1) = -(C_v/R) \ln(T_2/T_1) \Rightarrow V_1(T_1)^{C_v/R} = V_2(T_2)^{C_v/R} = C_1 = \text{Constante. Esta}$$

última ecuación puede ser expresada como  $P_1(V_1)^\gamma = P_2(V_2)^\gamma = C_2 = \text{Constante}$ ; donde  $\gamma = C_p/C_v$

Bajo condiciones no isotérmicas el **máximo trabajo reversible adiabático** en la expansión de un gas ideal puede ser calculado como sigue:

$$PV^\gamma = C \Rightarrow \gamma PV^{\gamma-1}dV + V^\gamma dP = 0$$

$$VdP = -\gamma PdV$$

$$\text{Como } PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT \Rightarrow PdV - \gamma PdV = nRdT$$

$$PdV = nRdT/1-\gamma$$

$$w = \int PdV = \int nRdT/1-\gamma = nR(T_2 - T_1)/1-\gamma$$



**Ejemplo 3.** A PTN, 2,0 moles de hidrógeno son comprimidos adiabáticamente hasta un volumen de 10 L. Para el hidrógeno  $\gamma = 1,41$ . Calcule la presión y temperatura final del gas considerado.

Inicial:  $P_1 = 1 \text{ atm}$ ;  $V_1 = 2(22,4) = 48,4 \text{ L}$ ;  $T_1 = 273 \text{ K}$ ;  $n = 2$ ;  $\gamma = 1,41$ .

Final:  $P_2 = ?$ ;  $V_2 = 10 \text{ L}$ ;  $T_2 = ?$ ;  $n = 2$ ;  $\gamma = 1,41$ .

Aplicando la ecuación,  $P_1(V_1)^\gamma = P_2(V_2)^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1(V_1)^\gamma / (V_2)^\gamma$  luego,

$$P_2 = 1(48,4/10)^{1,41} = 8,30 \text{ atm.}$$

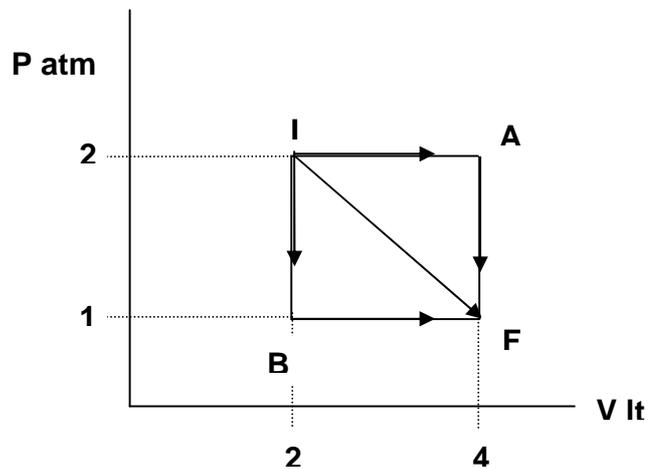
$$T_2 = P_2 V_2 / nR = 8,30 \text{ atm} \cdot 10 \text{ L} / 2 \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ L/mol K} = 505 \text{ K} = 232 \text{ }^\circ\text{C}.$$

## EJERCICIOS DEL CAPÍTULO I

- 1) Calcule el valor de  $\Delta E$  para un gas ideal para un proceso en que el mismo, a) Absorbe 20 J de calor y realiza un trabajo de 20 J al expandirse; b) Desprende 30 J de calor y realiza un trabajo de 50 J al comprimirse.
- 2) Calcule el calor absorbido o desprendido cuando un sistema realiza 65 J de trabajo y su energía interna disminuye 90 J
- 3) Calcule  $\Delta E$ ,  $q$ ,  $w$  y  $\Delta H$  para la compresión reversible de 2,0 moles de un gas ideal desde 1,00 atm hasta 100,0 atm a  $25^\circ\text{C}$ .
- 4) Calcule el cambio de energía interna de un sistema en el que se hacen reaccionar hidrógeno y oxígeno, considerando que cuando los gases se expanden el sistema libera 1 150 J de calor y se efectúa un trabajo de 480 J sobre el entorno.
- 5) Se expande un gas desde un volumen de 10 L hasta un volumen de 20 L contra una presión constante de 2,0 atm, absorbiendo 3000 J de calor. Calcule el cambio en la energía interna de este gas.
- 6) 2,0 L de  $\text{N}_2$  (g) a  $0^\circ\text{C}$  y 5,0 atm de presión se expanden isotérmicamente y reversiblemente contra una presión constante de 1,0 atm hasta que la presión



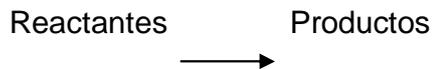
- del gas se hace igual a 1,0 atm. Calcule los valores de  $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $q$  y  $w$ , para este proceso.
- 7) Calcule el trabajo mínimo necesario para comprimir 20g de  $O_2$  (g) desde un volumen de 10 L hasta uno de 5 L a  $0^\circ C$ . ¿Cuánto calor evoluciona en el proceso?.
  - 8) Para un cierto gas,  $C_p = 35,6 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$ . Cuál será el volumen y la temperatura final cuando 2,0 moles de este gas a  $20^\circ C$  y 15 atm, se expanden adiabática y reversiblemente hasta alcanzar una presión de 5 atm.
  - 9) Un mol de gas ideal se calienta lentamente a una presión constante de 2,0 atm desde 20 a 300 K. Suponiendo que  $C_p = 5/2R$ , calcular  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta E$  y  $\Delta H$ .
  - 10) Un gas en un recipiente está a una presión de 1,5 atm y a un volumen de  $4 \text{ m}^3$ ; calcule el trabajo realizado por el gas cuando a) se expande a una presión constante hasta el doble de su volumen inicial y b) se comprime a presión constante hasta un cuarto de su volumen inicial.
  - 11) El valor de la constante  $R$  suele tomarse en unidades del sistema internacional. Ya sabes que  $R = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Determina el valor de  $R$  en el S.I con sus unidades (Recuerda que la atm es equivalente a la presión que ejerce una columna de 76 cm de mercurio de densidad  $13.546 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
  - 12) Un gas ideal se expande desde **I** hasta **F** por tres posibles trayectorias como puede ser apreciado en la figura a continuación. Calcule el trabajo realizado por el gas a lo largo de las trayectorias IAF, IF y IBF



## CAPÍTULO II

### 1. TERMOQUÍMICA.

Es la rama de la fisicoquímica que estudia la relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía asociados a las mismas. El calor asociado con un proceso químico depende no solo del cambio que pueda ocurrir a presión o volumen constante sino de las cantidades de sustancias consideradas, del estado físico de dichas sustancias de la temperatura y de la presión.



El calor de reacción es el valor de  $\Delta E$  o  $\Delta H$  que acompaña la reacción química isotérmica, cuando se lleva a cabo a volumen constante o a presión constante respectivamente. Las reacciones con calores negativos se conocen como **exotérmicas** y aquellas con calores positivos, como **endotérmicas**. El valor de  $\Delta E$  o  $\Delta H$  escritos al lado de una reacción viene a representar el cambio de energía o de entalpía para dicha reacción. Una ecuación termoquímica completa incluye no solo la información estequiométrica y energética sino también una descripción de los estados físicos tanto de los reactantes como de los productos; se utiliza (s) o (c) para el estado sólido y si se requiere mas información se usan los símbolos ( $\alpha$ -s) o



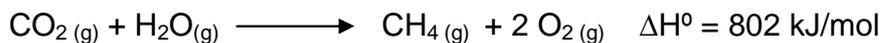
( $\beta$ -s) para identificar las diferentes formas en que se presentan los sólidos; o (diam.), (graf.); para el estado líquido y gaseoso se utilizan los símbolos (l), (g) respectivamente. Un superíndice ( $^{\circ}$ ) indica que la reacción se efectúa en condiciones normales termodinámicas ( $P = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ , Concentración =  $1 \text{ M}$ ).

El cambio de entalpía para una reacción se suele denominar **calor de reacción**, este proceso es muy importante en termoquímica ya que tanto químicos como ingenieros de procesos se inclinan en pensar más en términos de  $\Delta H$  que de  $\Delta E$ ; aún cuando el volumen cambie de manera significativa, la diferencia en magnitud entre  $\Delta H$  y  $\Delta E$  es pequeña.

El cambio de entalpía,  $\Delta H$  para una reacción química viene dado por la diferencia entre la entalpía de los productos y la de los reactantes, o sea,

$$\Delta H = H_{(\text{productos})} - H_{(\text{reactantes})}$$

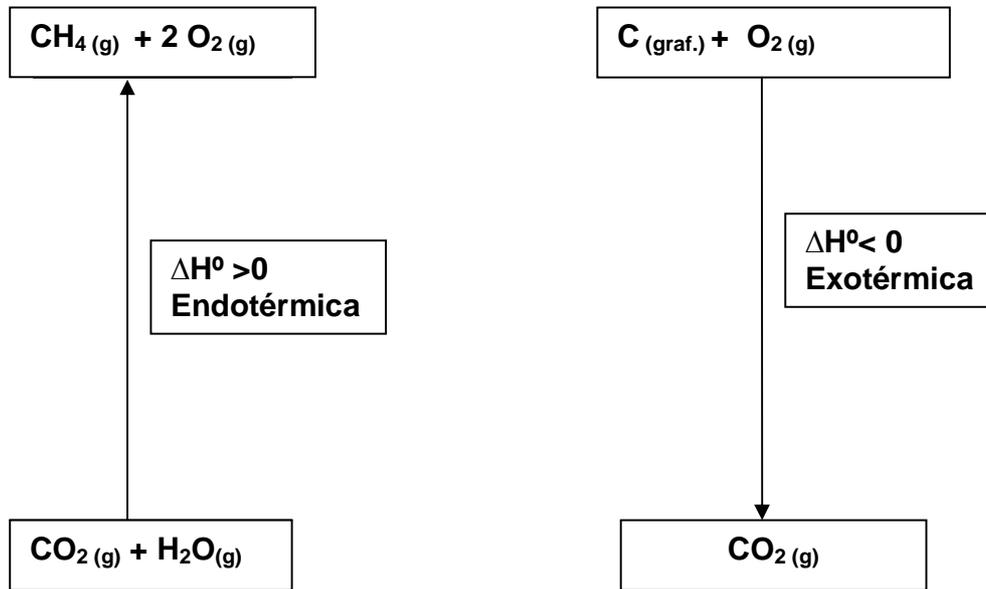
Así, si la entalpía de los productos es mayor que la de los reactantes,  $\Delta H > 0$ , el sistema absorbe calor y la reacción es endotérmica. Por ejemplo:



Si la entalpía de los productos es menor que la de los reactantes,  $\Delta H < 0$ , el sistema libera calor y la reacción es exotérmica. Por ejemplo:



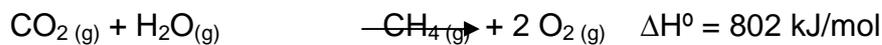
En el esquema 4 podemos representar gráficamente un diagrama energético de estas ecuaciones termoquímicas.



Esquema 4

Hay que tener presente los siguientes aspectos para la entalpía: a) que es una función de estado y b) que es una propiedad extensiva, es decir, depende de la cantidad de materia involucrada.

Si los diferentes coeficientes de una ecuación termoquímica los multiplicamos por un dado número, el cambio de entalpía de la reacción debe ser multiplicado por ese mismo número; así por ejemplo, dada la ecuación termoquímica:



Entonces si multiplicamos por 1/3, queda ahora representada como:

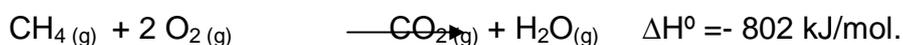


O sea,





O si invertimos la reacción, entonces la función termodinámica también cambia de signo, así por ejemplo,



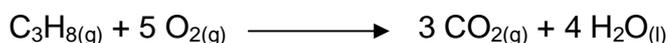
## 2. RELACIÓN ENTRE $\Delta H$ y $\Delta E$ DE REACCIÓN

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{(\text{g})}RT,$$

$\Delta n_{(\text{g})}$  = diferencia de los moles de productos y los moles de reactantes en fase gaseosa.

### Ejemplo 1

Determinar la variación de energía interna para el proceso de combustión de 1 mol de propano a 25°C y 1 atm, si la variación de entalpía, en estas condiciones, es de -2.219,8 kJ.



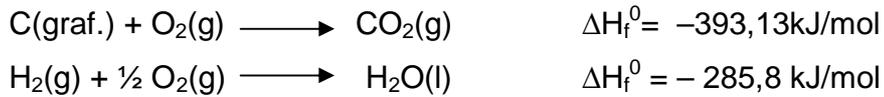
$$\Delta H^\circ = -2.219,8 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{reactivos}} = 1 + 5 = 6 ; n_{\text{productos}} = 3 \text{ (sólo moles de gases)} \quad \Delta n_{(\text{g})} = 3 - 6 = -3$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n \times R \times T = -2.219 \text{ kJ} - (-3 \text{ mol}) \times (8,3 \text{ Jxmol}^{-1}\text{xK}^{-1}) \times 298 \text{ K} = \underline{\underline{2.214 \text{ kJ}}}$$

## 3. ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN O CALOR DE FORMACIÓN ( $\Delta H_f^\circ$ )

Es el calor de reacción cuando se forma **un mol** de un determinado compuesto a partir de los elementos en el estado físico normal (en condiciones normales de presión y temperatura:  $P = 1 \text{ atm}$ ;  $T = 298\text{K}$ ). Se expresa como  $\Delta H_f^\circ$ . Se trata de un "calor molar", es decir, el cociente entre  $\Delta H^\circ$  y el número de moles formados de producto. Por tanto, se mide en kJ/mol.



Hay que tener presente, que por convención, el calor de formación de los elementos en su estado físico natural es idénticamente igual a cero.

Los calores de formación de la mayoría de los compuestos químicos están reportados en la literatura.

### Ejemplo 2

Indique mediante ecuaciones termoquímicas la formación de cada uno de los siguientes compuestos cuyas entalpías normales de formación son dadas: a)  $\text{NaCl}_{(\text{s})}$  ( $\Delta H_f^0 = -411 \text{ kJ/mol}$ ); b)  $\text{NaCl}_{(\text{ac})}$  ( $\Delta H_f^0 = -407 \text{ kJ/mol}$ ); c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3_{(\text{s})}$  ( $\Delta H_f^0 = -1.131 \text{ kJ/mol}$ )

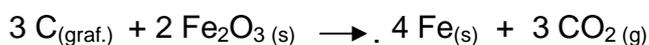


## 4. CÁLCULO DE LAS ENTALPÍAS DE REACCIÓN A PARTIR DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN.

Para la reacción  $A \rightarrow P$ , la entalpía de reacción viene dada por la diferencia algebraica entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactantes; ambas entalpías pueden ser calculadas conociendo las entalpías de formación de productos y reactantes.

### Ejemplo 3

Calcule la entalpía de la siguiente reacción:





Para realizar este cálculo, debemos conocer los  $\Delta H_f^0$  tanto de los productos como de los reactantes los cuales están reportados en kJ/mol, como sigue:

<u>Especie química</u>	$\Delta H_f^0$
C <sub>(graf.)</sub>	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-47
Fe(s)	0
CO <sub>2</sub> (g)	-22,5

$\Delta H^0$  de los productos =  $0 + 3 \times (-22,5) = -67,5$  kJ;  $\Delta H^0$  de los reactantes =  $2 \times (-47) = -94$ , luego

$$\Delta H^0 = -67,5 - (-94) = 26,5 \text{ kJ}$$

Obsérvese que los  $\Delta H_f^0$  tanto del C<sub>(graf.)</sub> como del Fe<sub>(s)</sub> son idénticamente igual a cero porque a 25 °C es el estado termodinámico mas estable para estos elementos; el signo positivo ( $\Delta H^0 > 0$ ) de la entalpía de reacción nos indica que la misma es endotérmica.

## 5. ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN O CALOR DE COMBUSTIÓN.

Es el calor que se libera en la combustión de **un mol** de compuesto orgánico. El calor liberado en la combustión de muchos compuestos orgánicos puede ser cuidadosamente medido utilizando una bomba calorimétrica donde el compuesto orgánico a investigar se somete a la combustión completa en exceso de oxígeno; debido a que este calor es medido a volumen constante, lo que se mide en realidad, es el  $\Delta E^0$  que se relaciona con el  $\Delta H^0$  a partir de la ecuación:

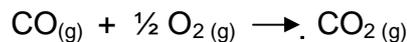
$$\Delta H^0 = \Delta E^0 - \Delta nRT$$



El calor de combustión puede ser empleado directamente para calcular el calor de formación de los compuestos orgánicos.

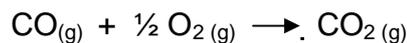
#### Ejemplo 4

a) El calor de combustión del monóxido de carbono es  $-281,65$  kJ/mol. Calcule el calor de combustión a presión constante.



$$\Delta H^{\circ} = \Delta E^{\circ} - \Delta nRT = -281,65 - (1-3/2) \times 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298 \text{K} = \mathbf{-282,90 \text{ kJ/mol}}$$

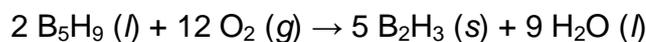
b) Las entalpías de formación del  $\text{CO}_{(g)}$  y del  $\text{CO}_{2(g)}$  son respectivamente  $-110,53$  y  $-393,51$  kJ/mol respectivamente. Calcule la entalpía de la reacción,



$$\Delta H^{\circ} = -393,51 - (-110,53 + 0) = \mathbf{-283 \text{ kJ/mol}}$$

Como puede verse, para la misma reacción, los resultados obtenidos al calcular el calor de combustión a presión constante, medido experimentalmente a través del calor de combustión a volumen constante, y el obtenido a partir de los calores de formación son iguales dentro del error experimental.

c) Calcule el calor liberado **por mol** de compuesto que reacciona con oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Las entalpías estándar de formación del  $\text{B}_5\text{H}_9 (l)$ , del  $\text{B}_2\text{H}_3 (s)$  y del  $\text{H}_2\text{O} (l)$  son  $73,2$ ,  $-1263,6$  y  $-285,8$  kJ/mol, respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_r &= [ (-1263,6 \text{ kJ/mol} \times 5 \text{ moles}) + (-285,8 \text{ kJ/mol} \times 9 \text{ moles}) ] - [ (73,2 \text{ kJ/mol} \\ &\times 2 \text{ moles}) + (0 \text{ kJ/mol} \times 12 \text{ moles}) ] = \\ &= \mathbf{-9036,6 \text{ kJ}}. \end{aligned}$$

Este es el calor que se libera por cada 2 moles de  $\text{B}_5\text{H}_9$  que reaccionan con 12 de  $\text{O}_2$ . Por lo tanto, el calor que se libera por mol de  $\text{B}_5\text{H}_9$  es:



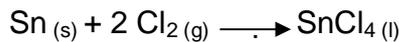
$$\Delta H^{\circ}_r = \frac{-9.036,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -4.518,3 \text{ kJ/mol.}$$

## 6. CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE UNA REACCIÓN APLICANDO LA LEY DE HESS.

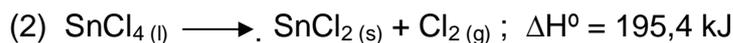
El valor del  $\Delta H$  de una dada reacción es el mismo si esta se lleva a cabo directamente o por etapas pues la entalpía es una función de estado. Esto quiere decir que la entalpía de una dada reacción puede ser expresada como la suma de dos o mas reacciones.

### Ejemplo 5

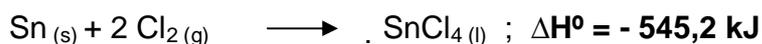
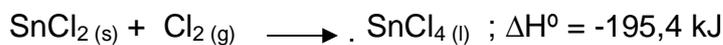
a) Calcule la entalpía normal de la siguiente reacción:



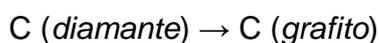
A partir de los valores de las siguientes reacciones termoquímicas:



Por simple inspección nos damos cuenta que si invertimos la reacción (2) y la sumamos algebraicamente con la (1) entonces obtenemos la reacción cuya entalpía desconocemos, o sea:

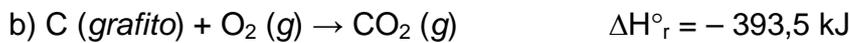


b) Calcula la entalpía estándar de reacción para el siguiente proceso:

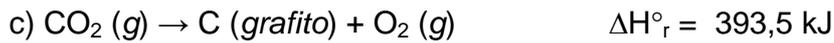




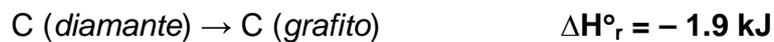
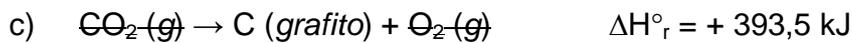
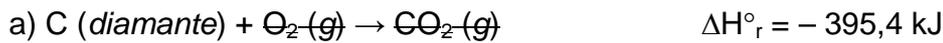
A partir de los valores de las siguientes reacciones termoquímicas:



Invirtiendo la ecuación b) se obtiene:



A continuación se suman las ecuaciones a) y c) para obtener la ecuación deseada:

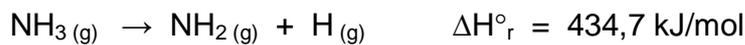


## 7. ENTALPÍA DE ENLACE

Se conoce también como **energía de enlace** o de disociación y se define como el calor de reacción resultante al romper un enlace químico de una molécula gaseosa para dar los respectivos fragmentos moleculares gaseosos. Debido a que el ambiente químico de un átomo tiene influencia en el valor de la energía de enlace, los valores tabulados representan valores promedio teniendo en cuenta varios compuestos.

### Ejemplo 6.

A continuación se muestra la descomposición por pasos del amoníaco gaseoso  $\text{NH}_3 (\text{g})$  con sus respectivos calores de reacción. Calcule la energía promedio del enlace N-H.



Sumando estas tres reacciones junto a sus entalpias se obtiene:

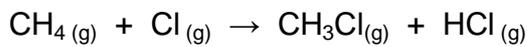


De manera que el valor promedio de un enlace será:

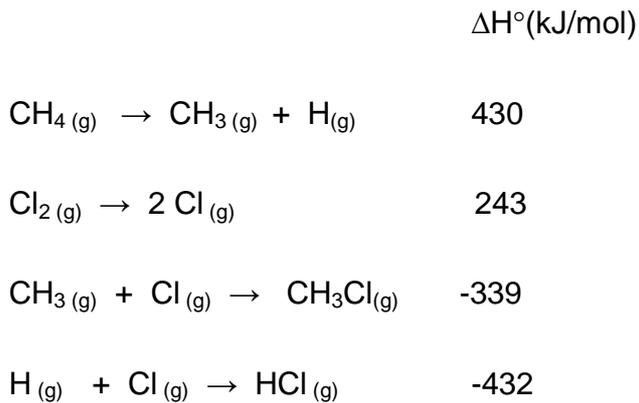
$$1166,2 \text{ kJ/mol} / 3 = \mathbf{388,7 \text{ kJ/mol}}$$

### Ejemplo 7.

Dados los siguientes valores de entalpía de enlace, en kJ/mol:  $\text{H}_3\text{C-H}$ , (430);  $\text{Cl-Cl}$ , (243);  $\text{H}_3\text{C-Cl}$ , (339);  $\text{Cl-H}$ , (432), calcule el valor de  $\Delta H_r^\circ$  para la reacción:



Este proceso lo podemos visualizar como sigue:



Los valores de entalpía de enlace son obtenidos directamente de las tablas.

Al sumar estas cuatro reacciones termoquímicas obtenemos.

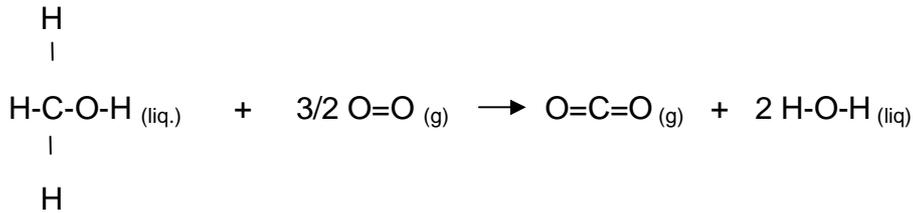


### Ejemplo 8.

Empleando los valores correspondientes a las energías de enlace, calcule el calor de combustión en kJ/mol del metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

La ecuación química que representa este proceso es la siguiente:

---



Para realizar este ejercicio necesitamos conocer las siguientes energías de enlace las cuales se encuentran en las tablas y son las indicadas en kJ/mol.

$$\text{C-H: } 414; \text{ C-O: } 351; \text{ O-H: } 464; \text{ O=O: } 498; \text{ C=O: } 715.$$

Calculemos la energía de enlace de los productos como sigue:

$$2 (\text{C=O}) + 2 (\text{H-O}) = 2 \times 715 + 2 \times 464 = 2358 \text{ kJ}$$

Calculemos la energía de enlace de los reactantes,

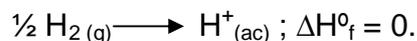
$$3 (\text{C-H}) + 1 (\text{C-O}) + 1 (\text{H-O}) + \frac{3}{2} (\text{O=O}) = 3 \times 414 + 351 + 464 + \frac{3}{2} (498) = 2804 \text{ kJ/mol.}$$

El calor de combustión será entonces la diferencia en la energía de enlaces de los productos y de los reactantes, o sea:

$$2358 - 2804 = -446 \text{ kJ/mol}$$

## 8. ENTALPÍA DE FORMACIÓN DE IONES EN SOLUCIÓN

No se puede medir el calor de formación, en solución acuosa, de los iones individuales; en una reacción entre iones, al menos dos iones están presentes, el principio de electroneutralidad así lo requiere. Los valores tabulados son obtenidos asignándole a la formación del ion  $\text{H}^+_{(\text{ac})}$  un valor idénticamente igual a cero. El proceso de formación acuosa, para el caso del ion  $\text{H}^+_{(\text{ac})}$ , lo podemos representar esquemáticamente como:

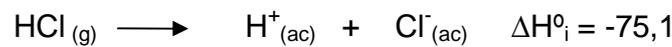




Naturalmente para calcular los valores de  $\Delta H^0_f$  de cualquier ion, hay que conocer otros valores de entalpía que de alguna manera tengan que ver con la formación de este ion.

### Ejemplo 9.

Calcule el  $\Delta H^0_f$  del ion  $\text{Cl}^-_{(ac)}$ , sabiendo que para el  $\text{HCl}_{(g)}$ , las entalpías normales de ionización en agua y de formación, en kJ/mol son respectivamente de -75,1 y -92,3.



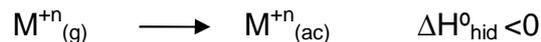
$$-75,1 = (\Delta H^0_f (\text{H}^+_{(ac)}) + \Delta H^0_f (\text{Cl}^-_{(ac)})) - (\Delta H^0_f (\text{HCl}_{(g)})).$$

$$-75,1 = (0 + x) - (-92,3), \text{ luego}$$

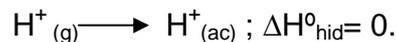
$$x = -167,4 \text{ kJ/mol}$$

## 9. ENTALPÍA DE HIDRATACIÓN DE IONES

Es el calor liberado cuando un ión en estado gaseoso interacciona con el agua líquida (hidratación); el proceso lo podemos representar como sigue:



Estos valores se encuentran tabulados y son obtenidos de manera indirecta a través de otras funciones termodinámicas. Igual que en la formación de iones, a la entalpía de hidratación del ion  $\text{H}^+$  se le asigna un valor idénticamente igual a cero.



### Ejemplo 10

Los valores de  $\Delta H^0_{\text{hid}}$  para los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en kJ/mol son de 686 y -1469 respectivamente. Calcule la entalpía de hidratación del NaCl.

$$\Delta H^0_{\text{hid}} (\text{NaCl}) = \Delta H^0_{\text{hid}} (\text{Na}^+) + \Delta H^0_{\text{hid}} (\text{Cl}^-) = 686 + (-1469) = -783 \text{ kJ/mol}$$



## 10. ENTALPÍA RETICULAR

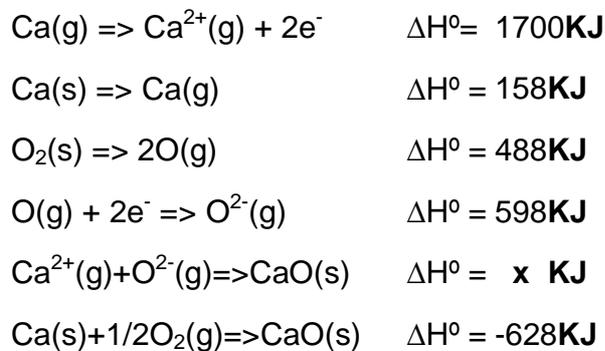
Es la energía que se libera cuando se forma **un mol** de un compuesto iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. Los compuestos iónicos se caracterizan por ser sólidos cristalinos cuyas unidades estructurales (iones positivos y negativos) se encuentran ordenados en forma de una red tridimensional. Este proceso lo podemos representar de la siguiente manera general:



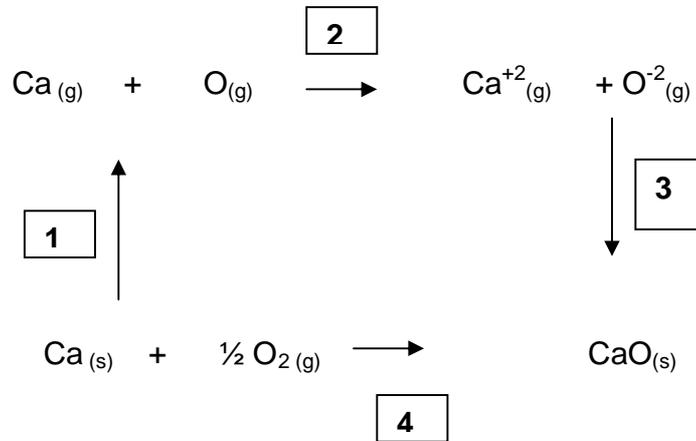
La **entalpía reticular** puede ser calculada conociendo otros parámetros físicos o determinada utilizando valores termodinámicos.

### Ejemplo 11

Calcule la energía reticular del óxido de calcio,  $CaO_{(s)}$  con los datos termodinámicos dados a continuación:



Aprovechando que la entalpía es una función de estado consideremos un conjunto de pasos hipotéticos que llevan a la formación del  $CaO_{(s)}$ .



Con los datos que nos da el problema, procedemos a identificar cada uno de los pasos.

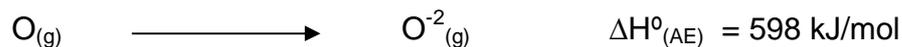
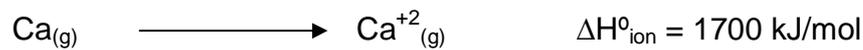
El paso 4 representa el  $\Delta H^0_f(\text{CaO}_{(s)})$ , es decir:



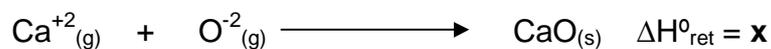
El paso 1 representa la entalpía de atomización del calcio y la entalpía de disociación del oxígeno, es decir:



El paso 2 las entalpías de ionización del calcio y afinidad electrónica del oxígeno, es decir:



El paso 3 representa la entalpía reticular, es decir:





Pues bien: algebraicamente y desde el punto de vista energético, el paso 4 es igual a la suma de los pasos 1, 2 y 3; es decir:

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{CaO}_{(s)}) = \Delta H^{\circ}_{\text{at}}(\text{Ca}_{(s)}) + \Delta H^{\circ}_{\text{dis}}(\text{O}_{2(g)}) + \Delta H^{\circ}_{\text{ion}}(\text{Ca}_{(g)}) + \Delta H^{\circ}_{(\text{AE})}(\text{O}_{(g)}) + \Delta H^{\circ}_{\text{ret}}(\text{CaO}_{(s)}).$$

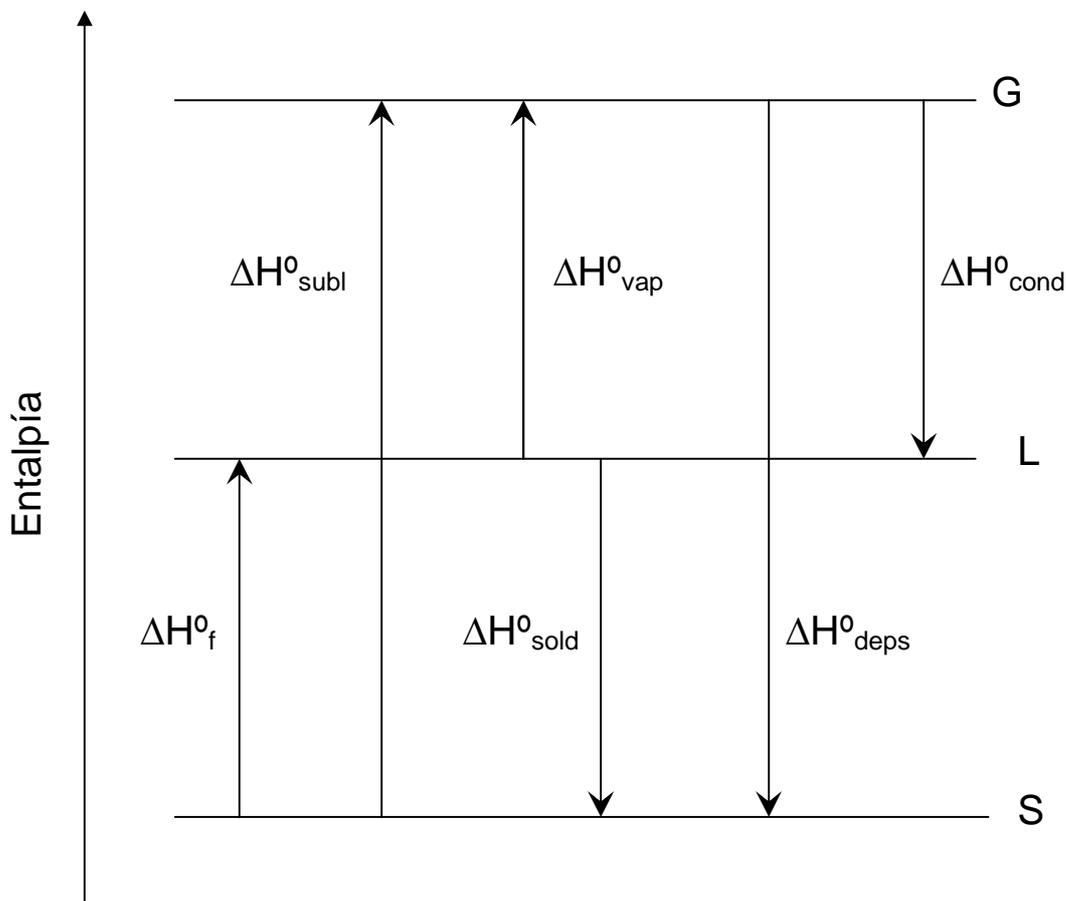
Sustituyendo por los correspondientes valores termodinámicos normales:

$$-628 = 158 + \frac{1}{2}(488) + 1700 + 598 + x;$$

$$x = -3328 \text{ kJ/mol}$$

## 11. ENTALPÍA DE LOS CAMBIOS DE ESTADO.

El cambio de entalpía de los cambios de estado lo podemos apreciar en el Esquema 5. donde los procesos que llevan a la transformación de sólido a



Esquema 5.



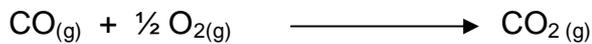
Líquido, de líquido a gas o de sólido a gas son endotérmicos y los procesos opuestos a los anteriores son exotérmicos.

## 12. VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA CON LA TEMPERATURA.

$$\Delta H = \Delta H^0_{298} + \int (C_p(\text{productos}) - C_p(\text{reactantes}))dT = \Delta H^0 + \int \Delta C_p dT$$

### Ejemplo 12

Calcule el valor de  $\Delta H$  a 400K para la reacción:



Datos adicionales que se deben buscar en las tablas:

Entalpías de formación,  $\Delta H^0_f$ , en kJ/mol;  $\text{CO}_{(g)} = -110,53$ ;  $\text{CO}_{2(g)} = -393,51$ .

Capacidades calóricas molares a presión constante,  $C_p$ , en J/mol K;

$\text{CO}_{(g)} = 29,14$ ;  $\text{O}_{2(g)} = 29,36$ ;  $\text{CO}_{2(g)} = 37,11$ .

Entonces:  $\Delta H^0_{298} = -393,51 - (-110,53) = -282,98 \text{ kJ}$

y

$$\Delta C_p = 37,11 - [29,14 + \frac{1}{2} (29,36)] = -6,71 \text{ J/mol K}$$

Si asumimos que  $\Delta C_p$  no cambia con la temperatura entonces,

$$\Delta H_{400} = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p (T_2 - T_1) = -282,98 - 6,71 \times 10^{-3} (400 - 298) =$$

**-283,67 kJ/mol**

## EJERCICIOS DEL CAPÍTULO II

1. Indique mediante ecuaciones químicas la formación de cada una de las siguientes especies: a) azida de potasio,  $\text{KN}_3$ ; b) ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; c)

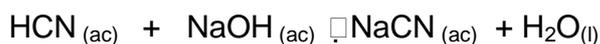


Etanol,  $C_2H_5OH$ ; d) agua líquida,  $H_2O_{(liq)}$ ; e) vapor de agua,  $H_2O_{(g)}$ ; f) triyoduro de potasio,  $KI_3$ ; g) ozono,  $O_3_{(g)}$ ; H) óxido férrico,  $Fe_2O_3_{(s)}$ .

- Calcule el calor liberado en kJ/mol en la combustión completa de 16,00 g de metano,  $CH_4_{(g)}$  en condiciones termodinámicas normales. Las entalpías de formación en kJ/mol del  $CH_4_{(g)}$ ,  $CO_2_{(g)}$  y  $H_2O_{(liq)}$  son -74,85; -393,51 y -285,83 respectivamente.
- El calor de combustión a volumen constante del benceno líquido,  $C_6H_6_{(liq)}$  es de 3265 kJ/mol. Calcule el calor de combustión a presión constante.
- El calor de hidrogenación del propileno es de -124 kJ/mol y el calor de combustión del propano es de -2220 kJ/mol. Conociendo que el  $\Delta H^0_f(H_2O_{(liq)})$  es de -285,83 kJ/mol, calcule la entalpía normal de reacción del proceso de combustión del propileno.
- El poder calorífico de los alimentos puede ser determinado midiendo el calor producido mediante la combustión completa de una cantidad de muestra del alimento en una bomba calorimétrica a volumen constante. El calor desprendido en la combustión de 1,00 g ( $3 \times 10^{-3}$  moles) de una muestra de grasa de pollo fue de 10.000 cal a 37°C. Calcular el poder calorífico en cal/g a 37°C y a presión constante, sabiendo que la reacción puede representarse por la ecuación:

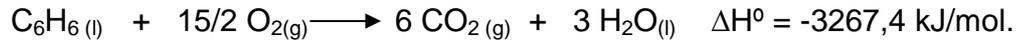


- Dadas las siguientes energías de disociación de enlace en kJ/mol: C-H: 360; C-C: 245; C=C: 418; C=O: 635; O=O: 493; H-O: 461. Calcule el calor de combustión, en kJ/mol, a volumen constante y a presión constante del benceno.
- Calcule la entalpía de neutralización del ácido cianhídrico con hidróxido de sodio.



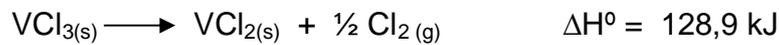
Las entalpías de formación en kJ/mol, son como siguen:  $H_2O_{(l)}$ : -286;  $NaCN_{(ac)}$ : -89;  $NaOH_{(ac)}$ : 469;  $HCN_{(ac)}$ : 105.

- La ecuación termoquímica para la combustión del benceno es:

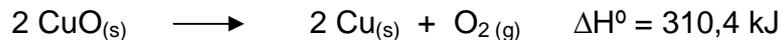


Calcule el calor de formación del benceno en kJ/mol, conociendo que los calores de formación en kJ/mol, del  $\text{CO}_2(\text{g})$  y del  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  son de -394 y -286 respectivamente.

9. Calcule el  $\Delta\text{H}^\circ_f$  del tricloruro de vanadio,  $\text{VCl}_3(\text{s})$  a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:

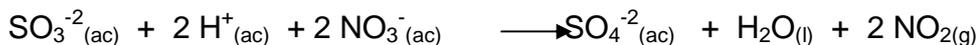


10. Dada la siguiente reacción termoquímica:



a) Calcule el calor de formación del óxido cúprico,  $\text{CuO}(\text{s})$ ; b) Calcule el cambio de entalpía en la formación de 50,0 g de óxido cúprico.

11. Dada la siguiente reacción termoquímica, cuyo  $\Delta\text{H}^\circ = -88 \text{ kJ}$ :



Calcule el  $\Delta\text{H}^\circ_f$  del ión  $\text{SO}_3^{-2}(\text{ac})$ , sabiendo que el calor de formación en kJ/mol de las especies  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$ ,  $\text{SO}_4^{-2}(\text{ac})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y  $\text{NO}_2(\text{g})$  son: -206,6; -907,5; -285,8 y 33,9 en su orden.

- 12 La entalpía de formación del nitrato de magnesio,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$  es - 789 kJ/mol y su entalpía de solución es de -90 kJ/mol. Sabiendo que el  $\Delta\text{H}^\circ_f$  del ion  $\text{NO}_3^-(\text{ac})$  es de -206,6 kJ/mol, calcule el  $\Delta\text{H}^\circ_f$  del ion  $\text{Mg}^{+2}(\text{ac})$ .

13. Calcule la energía reticular del óxido de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ , usando los siguientes valores termodinámicos.



Valores termodinámicos normales en kJ/mol

$\Delta H^0_f$ del $\text{Al}_2\text{O}_3$ (s)	—————>	-1676
$\Delta H^0_{(at)}$ (Al(s))	—————>	330
$I_1$ (Al)	—————>	578
$I_2$ (Al)	—————>	1817
$I_3$ (Al)	—————>	2745
$AE_1$ (O)	—————>	-141
$AE_2$ (O) =	—————>	780
$\Delta H^0_{(dis)}$ $\text{O}_{2(g)}$	—————>	494

14. Calcule el  $\Delta H^0$  a 1000 K para la reacción:  $\text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{HCl}_{(g)}$ .  
 $\Delta H^0_f$  ( $\text{HCl}_{(g)}$ ) = -92,30 kJ/mol; los valores de  $C_p$  en J/mol K son para el  $\text{H}_{2(g)}$ ,  $\text{Cl}_{2(g)}$  y  $\text{HCl}_{(g)}$  de 28,824; 31,665 y 29,12 respectivamente.
15. La energía reticular del sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_{4(s)}$  es de -2653 kJ/mol su calor de solución es de -17,8 kJ/mol. Calcule la entalpía de hidratación del ion sulfato,  $\text{SO}_4^{-2}_{(ac)}$  si la del ion  $\text{Ca}^{+2}_{(ac)}$  es de -1650 kJ/mol.
16. A 25°C y 1 atm de presión, las entalpías de neutralización de los ácidos nítrico y dicloroacético por el hidróxido de sodio son de -57,15 kJ/mol y -62,05 kJ/mol respectivamente. Cuando a un volumen suficientemente grande de una solución que contiene 1 mol de  $\text{HNO}_3$  y 1 mol de  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$  se le agrega a 25°C 1 mol de  $\text{NaOH}$ , se desprenden 58,41 kJ en forma de calor. Calcular la proporción en que se forman las sales  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{Cl}_2\text{CHCOONa}$ .



## CAPÍTULO III

### ENTROPÍA Y EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La entropía es una medida del desorden del sistema que sí puede medirse y tabularse; se simboliza con la letra **S**. Es una **función de estado** cuya variación puede determinarse considerando la entropía de los estados finales e iniciales de un dado sistema termodinámico.

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$$

Existen tablas de  $S^\circ$  (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.

En una reacción química:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \times S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \times S^\circ(\text{reactivos})$$

El cambio de entropía de un sistema para cualquier cambio de estado se define como

$$\Delta S = \int dq_{rev}/T$$

$S^\circ$  (entropía molar estándar) se mide en  $J \times mol^{-1} \times K^{-1}$ .  $\Delta S_{reacción}$  se mide en  $J \times K^{-1}$ .

#### 1. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

En cualquier proceso espontáneo la entropía total del universo aumenta

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) \geq 0$$

Hay que tener presente que:



- a) Las entropías molares normales de las sustancias son siempre cantidades positivas. ( $S^0 > 0$ )
- b) Los elementos químicos tienen entropías positivas. ( $S^0 > 0$ )
- c) Las entropías de los gases son mayores que la de los líquidos y estas a su vez son mayores que la de los sólidos.

### Ejemplo 1

Calcule el cambio de entropía normal, en J/K, para la siguiente reacción:

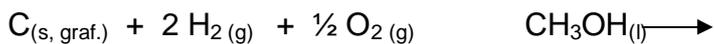


Los valores tabulados de entropía en J/K, son como siguen:  $\text{CaCO}_{3(s)}$ : 92,9;  $\text{CaO}_{(s)}$ : 39,7 y  $\text{CO}_{2(g)}$ : 213,6.

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [S^0(\text{CaO}_{(s)}) + S^0(\text{CO}_{2(g)})] - [S^0(\text{CaCO}_{3(s)})] \\ &= (39,7 + 213,6) - 92,9 = \mathbf{160,4 \text{ J/K}} \end{aligned}$$

### Ejemplo 2

Calcule la entropía absoluta en la formación de metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .



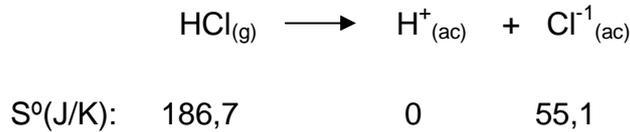
Los valores de entropía absoluta en J/k, son como siguen:  $\text{C}_{(s, \text{graf.})}$ : 5,7;  $\text{H}_{2(g)}$ : 130,46;  $\text{O}_{2(g)}$ : 204,82 y  $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ : 126,65.

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= [S^0(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})] - [S^0(\text{C}_{(s, \text{graf.})}) + 2S^0(\text{H}_{2(g)}) + \frac{1}{2} S^0(\text{O}_{2(g)})] \\ &= 126,65 - (5,7 + 2 \times 130,46 + (1/2) \times 204,82) = \mathbf{-242,38 \text{ J/K}} \end{aligned}$$



### Ejemplo 3

Calcule el  $\Delta S^0$  de la reacción:



$$\Delta S^0 = (0+55,1)-186,7 = -131,6 \text{ J/K}$$

## 2. DEPENDENCIA DE LA ENTROPÍA CON LA TEMPERATURA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA.

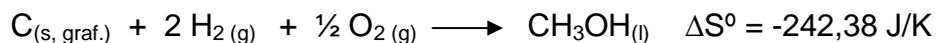
$$\Delta S_T = \Delta S^0 + \int \Delta C_p dT/T$$

Si  $C_p$  es constante o aproximadamente constante dentro del rango de temperatura estudiado entonces,

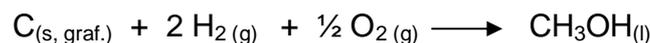
$$\Delta S_T = \Delta S^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT/T = \Delta S^0 + \Delta C_p \ln(T_2/T_1)$$

### Ejemplo 4

Calcule la entropía absoluta a 1000 K en la formación de metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .



Los valores de  $C_p$  en J/mol K, para  $\text{C}_{(s, \text{graf.})}$ ,  $\text{H}_2(g)$ ,  $\text{O}_2(g)$  y  $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$  son: 8,527; 28,824; 29,355 y 81,6 respectivamente.



Si asumimos que  $C_p$  no es función de la temperatura, entonces calculemos  $\Delta C_p$  como sigue:



$$\Delta C_p = \sum n C_p(\text{productos}) - \sum n C_p(\text{reactantes}).$$

$$\Delta C_p = 81,6 - (8,527 + 2 \times 28,824 + \frac{1}{2} \times 29,355) = \mathbf{0,7475 \text{ J/mol K}}$$

$$\Delta S_{1000} = -242,38 + 0,7475 \ln(1000/298) = \mathbf{-241,48 \text{ J/K}}$$

### 3. ENTROPÍA Y CAMBIOS DE ESTADO

Los cambios de estado pueden ser considerados procesos reversibles a presión y temperatura constantes y vienen acompañados por absorción o liberación de calor ( $\Delta H$ ) de la sustancia considerada. Esto lo podemos ilustrar con el siguiente ejemplo:



Debido que a 100°C (373 K) y 1 atm de presión, el punto de ebullición normal del agua, la fase líquida está en equilibrio dinámico con la fase gaseosa.

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(\text{fase líquida})} - S^\circ_{(\text{fase gas})} = \Delta H^\circ/T = 40,62/373 = \mathbf{109 \text{ J/K}}$$

### 4. CÁLCULO DE ENTROPÍAS ABSOLUTAS DE UNA DADA SUSTANCIA DESDE EL 0 K HASTA UNA TEMPERATURA T

Consideremos el caso mas sencillo, cuando la sustancia pasa desde el estado sólido al gaseoso, omitiendo las posibles transiciones, debido a posibles formas cristalinas o alotrópicas que pudiera tener a diferentes temperaturas en el sólido. Las diferentes etapas se pueden describir como sigue, a presión constante:

Tomemos el caso de una sustancia cuyos puntos de fusión y ebullición normal son  $T_f$  y  $T_b$  ( $T_f < 298 \text{ K}$  y  $T_b > 298 \text{ K}$ ) respectivamente, y queremos calcular la entropía absoluta a una temperatura  $T > T_b$ ; sean  $C_p(s)$ ,  $C_p(l)$  y  $C_p(g)$ , las capacidades caloricas del sólido, líquido y gas respectivamente y sean  $\Delta H_f^\circ$  y  $\Delta H_b^\circ$  las entalpías de fusión y vaporización de dicha sustancia, entonces:



$$S(T=0) \longrightarrow S(T=T_f) \quad \Delta S^0_1 = \int_0^{T_f} C_p(s) d \ln T$$

$$S(T=T_f) \longrightarrow L(T=T_f) \quad \Delta S^0_2 = \Delta H^0_f/T_f$$

$$L(T=T_f) \longrightarrow L(T=T_b) \quad \Delta S^0_3 = \int_{T_f}^{T_b} C_p(l) d \ln T$$

$$L(T=T_b) \longrightarrow G(T=T_b) \quad \Delta S^0_4 = \Delta H^0_b/T_b$$

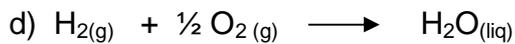
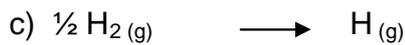
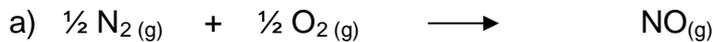
$$G(T=T_b) \longrightarrow G(T=T) \quad \Delta S^0_5 = \int_{T_b}^T C_p(g) d \ln T$$

De manera que la entropía absoluta vendrá dada como sigue:

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_1 + \Delta S^0_2 + \Delta S^0_3 + \Delta S^0_4 + \Delta S^0_5$$

### EJERCICIOS DEL CAPÍTULO III

1. Calcule el  $\Delta S^0$  de cada una de las siguientes reacciones:



#### Valores normales de Entropía en J/K

$$\text{N}_2(\text{g}) = 191,50; \text{O}_2(\text{g}) = 205,03; \text{NO}(\text{g}) = 210,65.$$

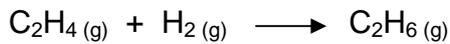
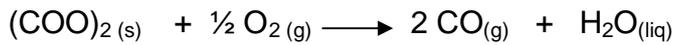
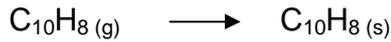
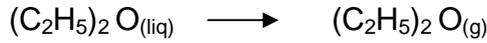
$$\text{Ca}(\text{s}) = 41,42; \text{CaO}(\text{s}) = 39,75.$$

$$\text{H}_2(\text{g}) = 130,575; \text{H}(\text{g}) = 114,604; \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = 69,9$$

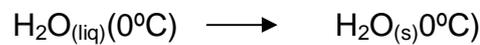
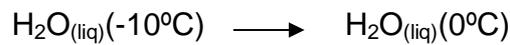
2. Cierta sustancia tiene un  $C_p$  cuyo valor en



3. Prediga el signo del  $\Delta S^\circ$  en cada una de las siguientes reacciones:



4. ¿Cuál es el cambio de entropía cuando un mol de agua sobreenfriada a  $-10^\circ\text{C}$  se congela isotérmicamente? El proceso, tal y como se describe es irreversible, de modo que para calcular  $\Delta S^\circ$  se debe encontrar un camino reversible entre los estados inicial y final; uno de estos caminos es:



$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}, 0^\circ\text{C}) = 6025 \text{ J/mol}$ ;  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}) = 37,7 \text{ J/mol K}$ ;  $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 75,3 \text{ J/mol K}$ .

5. Para una cierta reacción,  $\Delta S^\circ = 247,5 \text{ J/K}$  y  $\Delta C_p = -31,68 + 72,82 \times 10^{-3}T - 16,66 \times 10^{-5}/T^2$ . A partir de estos datos, calcule el  $\Delta S^\circ$  de esta reacción a 400 K.



## CAPÍTULO IV

### 1. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ( $\Delta G$ ) (ENERGÍA LIBRE O ENTALPÍA LIBRE).

En procesos a T constante se define como:  $G = H - T \times S$ ;

Por tanto:  $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$

En condiciones estándar:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0$

$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{entorno}) > 0$  (p. espontáneos)

Multiplicando por “-T” y como “-T  $\times$   $\Delta S(\text{entorno}) = \Delta H(\text{sistema}) - T \times \Delta S(\text{universo})$   
= -T  $\times$   $\Delta S(\text{sistema}) + \Delta H(\text{sistema}) = \Delta G < 0$

En procesos espontáneos se cumple siempre que:  $\Delta G < 0$

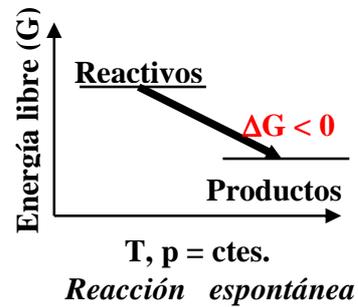
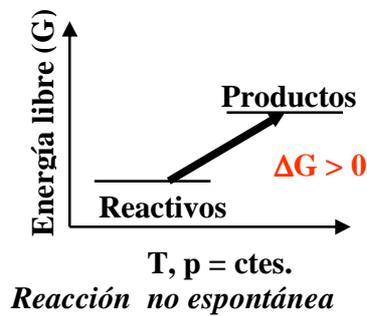
Si  $\Delta G > 0$  la reacción no es espontánea.

Si  $\Delta G = 0$  el sistema está en equilibrio.

G es una función de estado.

Al igual que el incremento entálpico el incremento de energía libre de una reacción puede obtenerse a partir de  $\Delta G_f^0$  de reactivos y productos:

$$\Delta G^0 = \sum n_p \times \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \times \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$



## 2. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

No siempre las reacciones exotérmicas son espontáneas.

Hay reacciones endotérmicas espontáneas:

- Evaporación de líquidos.
- Disolución de sales...

Ejemplos de reacciones endotérmicas espontáneas:

- $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \longrightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \quad \Delta H^0 = 14,7 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g) \quad \Delta H^0 = 44,0 \text{ kJ}$

Una reacción es espontánea cuando  $\Delta G$  ( $\Delta H - T \times \Delta S$ ) es negativo.

Según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  ( $T$  siempre es positiva) se cumplirá que:

- $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$   $\Delta G < 0$  . Espontánea
- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S < 0$   $\Delta G > 0$  . No espontánea
- $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$   $\Delta G < 0$  a  $T$  bajas  $\Delta G > 0$  a  $T$  altas
- $\Delta H > 0$  y  $\Delta S > 0$   $\Delta G < 0$  a  $T$  altas  $\Delta G > 0$  a  $T$  bajas



### Ejemplo:

¿Será o no espontánea la siguiente reacción  $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$  sabiendo que  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol)  $\text{H}_2\text{O} = -285,8$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = -187,8$  y que  $S$  (J/molK)  $\text{H}_2\text{O} = 69,9$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 109,6$ ;  $\text{O}_2 = 205,0$ ?

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \times S^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \times S^\circ(\text{reactivos}) = 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + S^\circ(\text{O}_2) - 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \text{ mol} \times (69,9 \text{ J/mol} \times \text{K}) + 1 \text{ mol} \times (205,0 \text{ J/mol} \times \text{K}) - 2 \text{ mol} \times (109,6 \text{ J/mol} \times \text{K}) = 126,0 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -196,0 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times 0,126 \text{ kJ/K} = \mathbf{-233,5 \text{ kJ}}$$

Luego será **espontánea**.

### Ejercicio F:

En la reacción  $\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(g)$  calcula  $\Delta G$  y di si tal reacción será o no espontánea en condiciones estándar. Datos:  $\Delta H_f^\circ$  (kJ·mol<sup>-1</sup>):  $\text{NH}_3(g) = -45,98$ ;  $S^\circ$  (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>):  $\text{NH}_3(g) = 192$ ;  $\text{N}_2(g) = 191$ ;  $\text{H}_2(g) = 131$

## EJERCICIOS DEL CAPÍTULO IV

1. Calcule el  $\Delta G^\circ$  de la siguiente reacción.

$\text{CaSO}_4(s)$	$\text{Ca}^{+2}_{(ac)}$	+	$\text{SO}_4^{2-}_{(ac)}$	
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	-1432,7		-543	-907,5
$\Delta S^\circ$ (J/K)	106,7		-55,2	17,2

11. Calcule el  $\Delta G_f^\circ$  del metano,  $\text{CH}_4(g)$ .  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{CH}_4(g)$ ) = -74,8 kJ/mol;  $\Delta S^\circ$  ( $\text{H}_2(g)$ ) = 130,6;  $\Delta S^\circ$  ( $\text{C}_{(s, \text{graf.})}$ ) = 5,7 J/K;  $\Delta S^\circ$ ( $\text{CH}_4(g)$ ) = 186,2 J/K.

12. Los tubos de órgano de estaño, en las iglesias sin calefacción, desarrollan la enfermedad del estaño en la que el estaño blanco se transforma en estaño gris.





*Para la variedad, Sn(s, blanco),  $\Delta H_f^\circ = 0,00$  kJ/mol y  $\Delta S^\circ = 51,55$  J/mol K; para la variedad Sn(s, gris);  $\Delta H_f^\circ = -2,09$  kJ/mol y  $\Delta S^\circ = 44,14$  J/mol K. Calcular la temperatura de transición.*