**CAPITULO 9. LA QUÍMICA Y LA ENERGÍA.**

***9 . 1 . Introducción.***

Se llama la Química y la Energía a la parte de la Química – Física que estudia la energía en los fenómenos químicos clásicos,por ejemplo, calor de reacción, equilibrio químico, sentido posible de un fenómeno, energía eléctrica en pilas químicas.

Se aplican principios de una parte de la Física Clásica llamada **Termodinámica,**también se llama Termoquímica o Termodinámica Química. La Termodinámica es la parte de la Física que estudia interconversiones de energía, calor y trabajo, propone principios que al aplicarlos a fenómenos químicos clásicos fenQC se obtienen conclusiones importantes, por ejemplo, **calor y trabajo durante los fenQC**, equilibrio químico, sentido posible de un fenómeno químico clásico fenQC.

**La Termodinámica estudia los fenómenos clásicos en sistemas macroscópicos.**

Este tema se desarrolla con el criterio de estudiar conceptos básicos de la Termodinámica y aplicarlos en los fenómenos químicos clásicos fenQC.

***9 . 2 . Trabajo de una fuerza y energía. Propiedades de estado.***

**No se debe omitir** que la energía **E** es la capacidad de un sistema de producir trabajo de una fuerza W, es *cualquier propiedad de un sistema que es capaz de producir trabajo de una fuerza.* La propiedad puede o no estar identificada, pero **siempre que hay trabajo de una fuerza hay variación de energía ∆E en el sistema.**

**El trabajo de una fuerza W** es una medida del cambio en un sistema causado por la fuerza: e*l cambio puede ser en una o varias propiedades del sistema,* por ejemplo:

\* velocidad **v.**

**\*** posición **x.**

**\*** volumen **V.**

**\*** temperatura **T**

\* forma del sistema.

\* composición química.

El trabajo **W** durante un cambio de posición **Δx** *(para F constante durante ∆x)* es:

**W = F . Δx (Joule = N . m = Kg . m2 / s2)**

**No se debe omitir** que son fundamentales los conceptos de **sistema** (porción del Universo elegida para estudiar, el resto del Universo es el medio ambiente) y **tipo de sistema***según intercambio de masa y energía E con el medio ambiente:***aislado, cerrado, abierto**.

Un sistema tiene, en general, varias clases de E, que pueden ser externas o internas:

\* **E externas:** cuando son propiedades respecto a un sistema exterior, por ejemplo, energía potencial, energía cinética. Estas energías intervienen en Mecánica Clásica.

**\* E internas:** son propias del sistema, por ejemplo, presión, volumen, temperatura, energía química. Estas energías son las que intervienen en la Termodinámica.

La energía E tiene distintas formas, distintas propiedades del sistema pueden producir trabajo **W**, todas las E, en general, son interconvertibles, se pueden convertir una en otra.

**No se debe omitir *definir propiedad de estado*** (Ver 4.5.1)***:*** es cualquier propiedad de un sistema que tiene un valor definido para cada estado del sistema, su valor depende **únicamente**del estado del sistema, *es independiente de la forma que se alcanzó el estado y/o de la historia del sistema.*

**La energía E es una propiedad de estado extensiva (depende de la masa) y es una magnitud escalar.**

Un sistema tiene propiedades de estado que, en general, no son independientes entre sí, una *ley que expresa matemáticamente una relación natural entre ellas se llama* ***ley o ecuación de estado,*** por ejemplo, la ley de los gases ideales: 4.5.6.

El valor de la variación de una propiedad de estado X **(ΔX)** **depende únicamente** de los valores de la propiedad X en los estados final **EF (XF) e inicial EI (XI):**

 **ΔX = XF  - XI**

**No se debe omitir** que el W interviene únicamente **durante** una variación de energía **∆E** de un sistema:**ΔE = EF  - EI = W**

**El calor Q** es otra forma de trabajo W de una fuerza, luego también interviene únicamente **durante** una variación de energía **ΔE: ΔE = EF  - EI = Q**

Una diferencia fundamental entre el trabajo **W** y el calor **Q** es:

\* **durante** el W hay variaciones macroscópicas, por ejemplo, posición, forma, volumen, este trabajo de una F se llama **W macroscópico.**

\* **durante** el Q no hay variaciones macroscópicas, el W es microscópico, por ejemplo, calor de reacción, cambio en la T, este trabajo de una F es **W microscópico.**

**La naturaleza de ambos es idéntica,** *la diferencia es el efecto de* **∆E**.

**No se debe omitir** que el **W y el Q son energías en tránsito** porque intervienen *únicamente durante la variación de ∆E*, *no son propiedades de estado*, sus valores dependen del camino, cómo pasó el sistema del estado inicial EI al estado final EF. Cuando hay una variación de E **∆E** en un sistema **hay W y/o Q durante ∆E**.

**El primer principio de la Termodinámica** se refiere a la conservación de la energía E en fenómenos clásicos.

**El segundo principio** **de la Termodinámica** se refiere al sentido posible de los fenómenos naturales y a la transformación de calor Q en trabajo W, propone una propiedad de estado relacionada con el estado de desorden estadístico de un sistema macroscópico relacionado con la estadística: **la entropía S.**

***9 . 3 . Primer principio de la Termodinámica: conservación de la energía.***

En los fenómenos químico-físicos clásicos la cantidad de energía E que interviene no es elevada y *se puede aplicar el principio clásico de la conservación de la energía E*.

En los fenómenos químicos nucleares interviene gran cantidad de energía, se cumple el principio de conservación de la masa – energía según la ley de Einstein (Ver 1.7):

 **∆E = ∆m . c2**

La energía **E total** (y la masa) de un sistema aislado es constante: **ΔE = EF  - EI = 0**

Para un **sistema cerrado** (masa cte., energía E variable)**:**

**EFinal = EInicial + EIntercambiada con el medio ambiente**

*La energía E es una propiedad de estado,* luego la variación de E en un camino cerrado (ciclo) EInicial = EFinal es cero: **∆E ciclo = 0.**

*Se aplica el primer principio de conservación de la E a un sistema cerrado (m = cte.)* que intercambia con el medio ambiente durante ∆E únicamente calor Q y trabajo W, las energías **E** que intervienen son la energía interna del sistema **U**, calor **Q** y trabajo **W:**

**ΔU = UF  – UI = Q + W**

**UI → Q + W → UF**

**No se debe omitir** que en un sistema cerrado con EI y EF determinados, el valor de ΔU es fijo porque depende únicamente de los EI y EF, *pero los Q y W intercambiados con el medio ambiente dependen del camino entre el estado inicial (EI) y el estado final (EF),* Q + W es constante, pero los valores de Q y W son distintos según las condiciones termodinámicas durante el ∆U del sistema entre EI → EF.

**La expresión anterior es para el sistema:** *los signos de* **Q y W** indican si el sistema gana (absorbe) o pierde (entrega) Q y/o W: s*i el sistema gana energía el signo es positivo* **(+)***, si pierde el signo es negativo* **(-).**

Hay muchos valores positivos y negativos de calor Q y trabajo W cuyo resultado algebraico es igual a la variación de energía interna U **∆U.**

Para obtener valores de**Q y W** *durante* **EI → EF** *se deben elegir las condiciones de un camino:* se elige un camino a **presión P y temperatura T constantes**.

Si el **W** es únicamente por variación o cambio de volumen V **∆V (a P cte.)**:

 **W = F . ∆x = P . ∆V = P . (VF – VI)**

Aplicando el primer principio:

**ΔU = UF – UI  = Q + W = Q + P (VF – VI)**

Si la variación de V del sistema **∆V es > 0 (VF > VI),** el sistema se expande (aumenta V) y entrega o pierde W, *este* **W** *es negativo para el sistema.* Viceversa: si se comprime (disminuye V) **∆V < 0 (VI > VF)**, el **W** *es positivo para el sistema*, luego la expresión matemática para el sistema es:  **ΔU = Q – P . ΔV**

Con los valores de **VF – VI** y el calor **Q** ganado o perdido por el sistema (a P y T ctes.), se aplica el 1er. principio, se realiza el balance de energía **E** y se obtiene la variación de energía interna **∆U** del sistema.

***9 . 4 . Energía en los fenómenos químicos clásicos.***

En los fenómenos químicos clásicos fenQC hay intercambios de energía E:

 **Reactivos ↔ Productos + ΔEnergía**

La **ΔE** es la variación de E entre el estado final (EF) y el estado inicial (EI):

 **∆E = EF (E del EF) - EI (E del EI)**

La ΔE se puede intercambiar con el medio ambiente, por ejemplo, como **Q**, trabajo mecánico **∆V**, trabajo eléctrico.

La Termoquímica estudia los intercambios de **Q y W por ∆V.**

**El calor Q y el trabajo W** *no son propiedades de estado,* sus valores dependen del camino entre el EI y EF, por lo tanto es imprescindible elegir los caminos posibles: se eligen dos caminos entre EI y EF:

**\* a V y T constantes.**

**\* a P y T constantes.**

Aplicando el primer principio  **ΔU = Q – P . ΔV**

\* **a V y T constantes**, el W por ∆V es nulo y no depende de P (∆V = 0), ΔU es igual al Q intercambiado a V y T ctes.: **∆U**  **= QVT**

\* **a P y T constantes: ΔU = QPT  – P . ΔV ; ∆U + P . ∆V = QPT**

 **(UF  - UI) + P (VF - VI) = QPT**

 **QPT = (UF + PVF) - (UI  + PVI)**

La expresión (**U + PV)** es suma de propiedades de estado del sistema, *define otra propiedad de estado extensiva que se llama* **entalpía H: H = U + PV**

**La entalpía H** es la energía E que tiene un sistema por sus propiedades de estado extensivas **U, P y V.** Luego: **QPT = HF - HI = ∆H**

Un fenQC se puede producir por muchos caminos distintos entre EI y EF, pero según los dos elegidos, para cada uno el *Q intercambiado por el sistema es*: **QPT** y **QVT**.

Para un sistema cerrado, aplicando el primer principio de la termodinámica:

 **QVT = ΔU ; QPT = ΔH**

***9 . 4 . 1 . Entalpía y calor o efecto calorífico de reacción* *QR.***

**El efecto calorífico o calor de reacción** **QR** es el Q intercambiado por el medio ambiente, *por lo tanto es opuesto al Q intercambiado por el sistema:*

 **QR = - QPT = - ΔH**

 **QR = - QVT = - ΔU**

**No se debe omitir** que lo anterior es para los caminos EI → EF determinados, **∆U (V y T ctes.) y ∆H (P y T ctes.)** dependen únicamente de EI y EF del sistema. Los calores **QPT y QVT** son de distinto valor, es simple demostrar: **QPT  = QVT + PΔV = ∆H = - QR**

Los fenQC, en general, se producen a **P y T ctes**., por lo tanto:

\* si la entalpía disminuye **ΔH < 0**, **QR > 0**, el sistema **expulsa QPT** al medio ambiente, *la reacción química es* **exotérmica QR > 0.**

**\*** si **∆H > 0, QR < 0,** el sistema **absorbe QPT,** *la reacción química es* **endotérmica.**

Se aplica la *variación de H a los cambios de estados (fenómenos físicos)* de los cuerpos puros (a P y T ctes.:4.4), por ejemplo:

 **A (s) 🡪 A (l) + ΔHf** **ΔHf = - Lf (calor latente de fusión o licuación) [E/m]**

Se aplica la variación de H a las disoluciones (ac) (Ver 5.3), *calor de disolución* **Qdis**:

**X ( ) 🡪 X (ac) + ΔHdis = H(ac) – HX( )** = **- Qdis** **[E / mol]**

**No se debe omitir** *que igual que la energía* **E***, la entalpía***Hes extensiva*,***en el valor de**ΔH** se debe indicar la unidad de masa*, las unidades de* **H****son E / masa** (Ver 9.4.1).

***9 . 4 . 2 . Entalpía estándar de formación*** ∆***Hf0.***

**No se debe omitir** que para obtener el valor de la entalpía **H** de un sistema es necesario medir **U, P y V**, pero lo que interesa son las **variaciones ∆H,** los *valores absolutos de* **H***no se conocen.*

*Para calcular**la variación de entalpía* **∆H** se adoptan convencionalmente como referencia condiciones arbitrarias que se llaman **condiciones estándar** **CE: t = 25 oC., P = 1 atm.**

La entalpía **H** de los cuerpos puros simples en los estados macroscópicos **(s), (l), (g-v)** como se encuentran en CE se adoptan convencionalmente cero: **H0 = 0***.*

La entalpía estándar de formación **∆Hfo** (para el sistema) o efecto calorífico de formación **Qfo**(para el medio ambiente MA, valores opuestos) de un cuerpo compuesto es la **∆H0** *de su obtención por combinación a partir de los cuerpos simples en condiciones estándar CE cuya entalpía H convencionalmente es 0.* La entalpía de formación **∆Hfo = - Qfo** de un cuerpo compuesto es medida con respecto a las entalpías **H** de los cuerpos simples en CE adoptadas convencionalmente como 0. Se destaca que los valores de ∆**Hfo = - Qfo** se expresan en unidades de **E / mol de sustancia.**

Las disoluciones acuosas (ac) también tienen ∆**Hdiso = - Qdiso**

En el Suplemento de Datos se encuentran *∆***Hfo** de muchas sustancias.

Para un cuerpo compuesto **ABC ( ) en CE:** **A ( ) + B ( ) + C ( ) = ABC ( ) + ΔHfo**

**A ( ), B ( ) y C ( )** son los cuerpos simples en el estado macroscópico ( ) en CE: **H0 = 0.**

**ABC ( )** es el cuerpo compuesto en el estado macroscópico ( ) en CE.

Para la ecuación química anterior: **∆Hfo  = HFo – HIo  = HABC ( ) – [HA ( ) + HB ( ) + HC ( )]**

La **HIo** es convencionalmente 0, luego la **HFo** es: **∆Hfo = - Qfo de ABC ( ).**

**No se debe omitir** que el valor de **∆Ho es extensivo, ∆Hfo** se expresa en unidades de **E /mol de sustancia.** Para el ejemplo anterior, la entalpía de formación**Hfo** se expresa en **E/mol de ABC ( )**.

Cuando se forma un mol de **ABC ( )**a partir de los cuerpos simples en CE (25 oC., 1 atm), el efecto calorífico a P y T cteses**Qfo E / mol ABC ( ) = - ∆Hfo**

La descomposición de **ABC ( ): ABC ( )** = **A ( ) + B ( ) + C ( ) + ∆Hodescomposición**

Según el principio de conservación de la energía: **∆Hfo = - ∆Hodescomposición**

Se señala que la elección convencional de **Ho = 0 de los cuerpos simples en CE** se fundamenta en que lo que se calcula son **variaciones de H** y cualquiera sea el origen o referencia elegida, *aunque los valores de HI y HF son distintos, el valor de ∆H es el mismo.*

Este concepto es idéntico al caso de la elección del nivel y origen de la E (E = 0) del electrón en los átomos hidrogenoides (Ver 1.3.3) y a los valores de potenciales de reducción estándar **Eo** (Ver 8.3.3).

Un ejemplo de la elección de**H0 = 0** para los cuerpos simples se presenta en el carbono **C (s),** en CE **C (s)** se encuentra en dos formas cristalinas *(****alotropía cristalina****)*: *el diamante y el grafito* (Ver 3.3), al adoptar una forma cristalina como **H0 = 0, la otra tiene H0 ≠ 0.**

Se elige: **H0 C (graf) = 0**, luego el **Hfo C (diam) = 1,90 kJ / mol de C(diam)**

Otro ejemplo es el bioxìgeno **O2** y el trioxìgeno **O3** (Ver Tablas en Supl. de Datos).

***9 . 4 . 3 . Cálculos de la variación de entalpía ∆Ho.***

Si no se explicitan otras condiciones, los cálculos de ∆H se realizan en condiciones estándar CE y no se coloca el supraíndice **o**.

**No se debe omitir** que para calcular la ∆H de un fenómeno químico clásico fenQC es imprescindible explicitar la ecuación química usada,

**\* ∆H** *se llama entalpía de reacción (para el sistema).*

**\* QR = - ∆H** *se llama efecto calorífico o calor de reacción (para el medio ambiente MA).*

En general, una ecuación química se representa:

**a A ( ) + b B ( ) = c C ( ) + d D ( ) + ∆H**

 **∆H = HF – HI = [c Hf C ( ) + d Hf D ( ) ] - [a Hf A ( ) + b Hf B ( )]**

Los datos de **Hf** **= - Qf** de cada sustancia [A ( ); B ( ), etc.] se encuentran en tablas y en el Suplemento de Datos, expresados en **E /mol de X ( )**, *siempre se debe indicar la sustancia X y el estado macroscópico (s), (l), (g-v).*

**No se debe omitir** el significado del valor de ∆H para la ecuación química anterior **(∆H = HF – HI):** *es la E intercambiada si reacciona una unidad de reacción*, desaparecen **a** moles de **A** y **b** moles de **B** y aparecen **c** moles de **C** y **d** moles de **D.**

**Este significado es independiente del EI del sistema.**

Si la reacción es **c C + d D = a A + b B**, el significado y signo de ∆H es el opuesto.

Si**∆H = - Qr** *está expresado únicamente en unidades de energía* **E** *sin otra unidad,* corresponde a una unidad de reacción de la ecuación química usada.

Si**∆H** se expresa como la energía **E** intercambiada cuando desaparece (o aparece) un mol (o masa) de una de las sustancias de *una ecuación química explicitada,* el significado está indicado en las unidades de **∆H = - Qr**: **E / mol (masa) de X**.

**No se debe omitir** que si una ecuación química se multiplica por un número, el valor de **∆H** (propiedad extensiva) también se multiplica por el mismo número, **∆H sin la ecuación química explicitada no tiene significado*.*** Con cualquier ecuación química (mínima o múltiplo) se pueden realizar los cálculos.

El cálculo anterior de **∆H** se llama **“directo”** porque corresponde a una sola ecuación química, pero **H** es una propiedad de estado (depende únicamente del EI y EF) extensiva y escalar, *luego se pueden combinar dos o más ecuaciones químicas para obtener otra ecuación química deseada* y los ∆H de cada una se operan algebraicamente: ley de Hess.

Este cálculo de **∆H** de una ecuación química se llama **“indirecto”.**

Por ejemplo, la ecuación química anterior se combina con otra ecuación:

 **a A ( ) + b B ( ) = e E ( ) + f F ( ) + ∆H2**

El cálculo de ∆H de esta ecuación es igual al anterior: este ∆H es **∆H2**, el anterior **∆H1.**

Se desea obtener la **∆H3** de la ecuación química:

 **c C ( ) + d D ( ) = e E ( ) + f F ( ) + ∆H3**

Esta ecuación se obtiene sumando la primera ecuación invertida y la segunda ecuación:

 **c C ( ) + d D ( ) = a A ( ) + b B ( ) ∆H1\* = - ∆H1**

 **a A ( ) + b B ( ) = e E ( ) + f F ( ) ∆H2**

 **c C ( ) + d D ( ) = e E ( ) + f F ( ) ∆H3 = - ∆H1 + ∆H2**

Al invertir la primera ecuación, el valor de **∆H1\*** es el opuesto a **∆H1**: **∆H1\* = - ∆H1**

La operación químico - matemática que se realiza es sumar algebraicamente las dos ecuaciones químicas y las **∆H.**

**No se debe omitir** que en los cálculos de **∆H** anteriores, además de los signos indicados, se deben agregar los signos de **∆Hf** de cada sustancia que se indican en las tablas.

Lo anterior justifica la convención de adoptar las **Hfo** de los cuerpos simples en CE como nulas (Hfo cuerpos simples = 0), se pueden combinar todas las ecuaciones químicas de formación de los cuerpos compuestos A ( ), B ( ), C ( ), D ( ), E ( ), F ( ) de las ecuaciones anteriores para obtener los **∆H** de cada ecuación química.

La ley de Hess permite, por ejemplo, calcular algebraicamente un **Qfo** con el **Qfo** de otra sustancia obtenido experimentalmente **y QRo** de otra ecuación química.

Un ejemplo es el cálculo indirecto del**Qfo del CO (g)** que no se puede obtener experimentalmente, pero con los datos experimentales del **Qfo del CO2 (g)**y del **QRo** de la ecuación química **CO (g) + O2 (g) = CO2 (g),** se obtiene el **Qfo del CO (g).**

Los cálculos de variación de entalpia **∆H** pueden ser:

\* para una única ecuación química, se llaman **directos.**

\* para varias ecuaciones químicas o físicas con sus **∆H** correspondientes el cálculo se llama **indirecto,** por ejemplo, el **CO (g).** También con otros **∆E,** por ejemplo**, EIon, AfE, calores de transformación, EEnlace**, (Born-Haber: 9.4.4)**.**

Todas las **∆E** son propiedades de estado y se pueden operar algebraicamente.

La figura 9.1. muestra algunos conceptos en un sistema cerrado (**mI = mF**).

**** Figura 9.1**

Las magnitudes **t, m, P, T, U, Vson propiedades de estado,** las variaciones **EFinal – EInicial** son independientes del camino, **Q y W** dependen del camino **EI → EF**

***9 . 4 . 4 . Energía de la red cristalina de un sólido iónico (Born – Haber).***

Un ejemplo importante de aplicación de los conceptos de energía es el cálculo indirecto de la *energía de la red cristalina de un sólido iónico* (Ver 4.9.4): **es la energía necesaria para separar un mol de una sustancia iónica en sus iones en estado gas:**

**A+B- (s) → A+ (g) + B- (g) + Ered [J/mol AB] (EF > EI)**

La **Ered** no se puede medir directamente, es siempre positiva, se debe entregar energía (endotérmico) al sistema sólido iónico para separar los iones.

La ecuación inversa, formación de un mol de sólido iónico es exotérmica, entrega calor al medio ambiente: **EF < EI**

La **Ered** no se puede medir experimentalmente en forma directa, pero se puede calcular indirectamente *aplicando el concepto que la energía es una propiedad de estado extensiva,* combinando valores de ∆E para distintos fenómenos químicos o físicos, *este cálculo indirecto de* **Ered** *se llama* **ciclo de Born – Haber.**

Se señala que los cálculos son en condiciones estándar CE, a P y T constantes.

Según el caso, los valores de ∆E para calcular la Ered son, por ejemplo:

\* entalpía de formación **Hf0** del sólido iónico (Ver 9.4.2).

\* calor de sublimación **Lsubl (s) → (v)** (Ver 4.4).

\* energía de enlace **EE: X2 (g) ↔ X (g) + X (g) + ∆H = - EE** (Ver 3.4).

\* energía de ionización **EIon** (Ver 2.6.5).

\* afinidad electrónica **AfE** (Ver 2.6.6).

**La energía de enlace covalenteEEenlace** (o entalpía de enlace) es la energía necesaria en CE para romper o desunir un mol de enlaces o uniones entre átomos covalentes (no iónicos) en estado gas en átomos gaseosos: **X2 (g) + EEnlace ↔ 2 X (g)**

*La* **EEnlace** *es siempre positiva*, el enlace absorbe o gana energía para desunirse.

Combinando los datos anteriores y aplicando la ley de Hess, *se calcula* ***indirectamente*** *la energía de red cristalina* **Ered.**

Se desarrolla el ejemplo del solido iónico **Li+F- (s):**

**I)** cambio de estado **Li (s) ↔ Li (v)**: sublimación.

La entalpía de sublimación: **∆H1 = 155,2 kJ/mol.** El **Li (s)** absorbe calor: endotérmico.

**II)** disociación del **F2 (g)**: **½ F2 (g) ↔ F (g)**

La energía de enlace covalente del **F2 (g) = 150,6 kJ/mol**, medio mol: **∆H2 = 71,3 kJ**

**III)** ionización de un mol de átomos de **Li (g) → Li+ (g) + NA e- + EIon**

La energía de ionización del **Li (g)**: **∆H3 = 520 kJ/mol**

**IV)** agregado de un mol de e- al **F (g) + NA e- → F- (g) + AfE**

La afinidad electrónica del **F (g): ∆H4 = - 328 kJ/mol** (exotérmico)

**V)** el calor de formación **Qf** del **LiF (s)**:  **Li (s) + ½ F2 (g) ↔ LiF (s) + ∆Hf**

La entalpía estándar de formación: **∆Hf = - 594,1 kJ/mol**

Al sumar las ecuaciones **I + II + III + IV** con sus **∆H** más la ecuación **Li+ (g) + F- (g) ↔ LiF (s) + ∆Hx =- Ered**, se obtiene la ecuación de calor de formación del **LiF (s):**

La suma algebraica de las **∆H** es:

**∆H1** + **∆H2 + ∆H3 - ∆H4 + ∆Hx = ∆Hf LiF (s)**

Reemplazando los valores de **∆H** y despejando **∆Hx,** se obtiene:

 **∆Hx = - 1017 kJ / mol LiF**

La energía de red cristalina es el valor opuesto: **Ered = 1017 kJ/mol LiF** (endotérmico)

Se señala que la unión entre átomos UA en la sustancia **LiF** se justifica según el modelo de Lw porque al **F** le falta 1 e- y al **Li** le sobra 1 e- (UA iónica), **energéticamente** el **Li absorbe E** para pasar a **Li+** **(EIon)** y el **F cede E** al pasar a **F-(AfE)**.

Se destaca quela **EEnlace** es para *uniones covalentes*, la **Ered** es para *uniones iónicas*.

Se debe indicar la ecuación química que expresa la desunión covalente de la sustancia, el caso más simple es: **H2 (g) ↔ 2 H (g) + ∆Ho = EE = 435 kJ / mol** **enlaces**

Se indica otro ejemplo menos simple:

 **CH4 (g) ↔ C (g) + 4 H (g) + 1665 kJ/mol CH4**

El valor anterior es para 4 uniones **C – H**, luego el valor promedio para una unión covalente C – H en el metano: **1665 / 4 = 416 kJ/mol de enlaces**.

Una aplicación de la EEnlace (propiedad de estado) es para calcular el **QR** de una ecuación química en estado gas, todos las UA covalentes (Ver 9.4.1).

El **∆HRo** de **una ecuación química explicitada** es la energía necesaria para romper *todos los* **enlaces covalentes** *de los cuerpos gaseosos moleculares reactivos menos la energía necesaria para romper todos los enlaces covalentes de los cuerpos gaseosos moleculares de los productos:* **∆HRo = Σ EEreactivos - Σ EE productos**

También el calor de reacción de una ecuación química **(QR = - ∆HRo)** es la cantidad de energía que se intercambia al formar todos los **enlaces covalentes** de los productos menos la cantidad de energía que se libera al separar todos los enlaces de los reactivos.

***9 . 5 . Segundo principio de la Termodinámica. Entropía.***

**No se debe omitir** que el segundo principio de la Termodinámica se refiere al sentido posible de los fenómenos naturales. En un sistema, **el sentido** *de un fenómeno significa hacia dónde puede cambiar desde un estado inicial EI cualquiera.*

El sentido temporal de todos los fenómenos naturales es hacia el futuro, *siempre la variación de tiempo es positiva:* **∆t = tF  – tI  > 0**

**No se debe omitir** que no se debe confundir sentido posible con espontáneo:

***\** sentido**significa*,* por ejemplo, si dos cuerpos están a distinta temperatura T (distinto nivel de energía), hacia dónde se puede transmitir la E: de la mayor T a la menor T; en un fenQC reversible, desde un EI cualquiera, hacia donde se puede producir el fenQC.

\* **espontáneo**significa que el fenómeno se produce sin ninguna intervención.

Analizando este y otros fenómenos, en 1865 R.Clausius (1822 - 1888) propuso:

**Segundo Principio de la Termodinámica**: cuando se produce un fenómeno natural en un sistema el desorden aumenta, el sentido de los fenómenos naturales es *aumentar el desorden del Universo*, **aumenta la entropíaS***.* La **entropía S** es la propiedad de estado estadística relacionada con el desorden de un sistema macroscópico.

**Tercer principio de la Termodinámica**: la **S** *de un sólido cristalino perfecto en el cero absoluto* **T = 0 K es cero (S =** **0)**, al aumentar la T, la entropía S (desorden) aumenta.

Por el tercer principio, la entropía tiene un origen absoluto (igual que la temperatura), los valores de **S son 0 para T = 0 K** y para **T > 0 K son positivos absolutos.**

*La entropía* ***S*** *es una medida del desorden*, el segundo principio de la Termodinámica postula que en los fenómenos naturales la **entropía S** del Universo aumenta: **∆Suniv > 0**

Siempre se elige un sistema para estudiar, *sistema es una porción del Universo y el resto es el medio ambiente.* **∆Suniv = ∆Ssist + ∆Sma > 0**

El único sistema que no tiene medio ambiente es el Universo.

Según el caso, **∆Ssist y ∆Sma** pueden ser positivos, *pero si uno es negativo, por lo tanto inevitablemente el otro debe tener un valor positivo mayor para que se cumpla:*

 **∆Suniv > 0**

Si un fenómeno es reversible termodinámicamente (se llama evolución cuasiestática) durante todo el cambio el sistema está en equilibrio y **∆S = 0.**

Si el fenómeno es natural, **no es reversible termodinámicamente, aumenta el desorden: ∆Suniv > 0**

Se señala que el concepto de reversibilidad termodinámica es distinto a la reversibilidad química.

Estos conceptos se aplican a los fenómenos químicos clásicos reversibles y se obtienen conclusiones muy importantes para la comprensión del equilibrio químico y el sentido posible de un fenómeno químico clásico desde un estado inicial EI cualquiera.

***9 . 5 . 1 . Energía libre G: equilibrio químico, sentido posible.***

**Espontáneo** *significa que en un sistema se produce un fenómeno desde un estado inicial cualquiera sin intervención de ninguna acción exterior*, por ejemplo, en CE disolución de **Na+Cl-** **(s)** en agua líquida, reacción química entre **Fe (s) y Cu2+ (ac)**.

**Sentido posible** significa que desde un estado inicial cualquiera un fenómeno natural que se debería producir porque no está en equilibrio no se produce, el sistema está en *equilibrio metaestable,* por ejemplo, metano **CH4 (g) + O2 (g); C (s) + O2 (g)**

Según lo anterior: **∆Suniv = ∆Ssist + ∆Sma**

Para sistemas a **P y T constantes,** se demuestra:

\* **∆Ssist = ∆Hsist / T**

**\*** **∆Sma** es opuesta a **∆Ssist.** Luego: **∆Sma = - ∆Ssist = - ∆Hsist / T**

 **∆Suniv = ∆Ssist + ∆Sma = ∆Ssist - ∆Hsist/T**

**T . ∆Suniv = T . ∆Ssist - ∆Hsist**

Se define una propiedad de estado para un sistema cerrado a P y T ctes. que se llama **energía libre G:** **G = H - T . S**

 **∆Gsist** = **GF  – GI**  = **∆Hsist - T . ∆Ssist**

*La* **energía libreG***es una propiedad de estado extensiva, combinación de las propiedades de estado* **H, T, S.** En la energía libre **G** se aplican iguales conceptos que para la entalpía **H**, por ejemplo, *se define* **G0** *en condiciones estándar* **CE** *para las sustancias*, el significado de **∆Go** por las unidades.

El Suplemento de Datos tiene **∆G0f** de muchas sustancias.

Para evaluar el sentido posible de un fenómeno químico clásico desde un EI cualquiera se aplican los conceptos de equilibrio químico (Ver 6.3) y de energía libre G.

Para una ecuación química explicitada a T cte. el valor de la constante de equilibrio K es único. *Todos los fenómenos químicos clásicos son reversibles,* la K es siempre positiva y adimensional (Ver 3.2; 6.3).

Para evaluar el sentido posible de un fenómeno natural a P y T ctes. se aplica:

 **∆G = GF  – GI = ∆Go + R . T . ln Q**

En 8.3 se presentó la ley de Nernst para el potencial **E**, la anterior es también la ley de Nernst para **∆G = - n.F.E.**

**∆G** es la variación de G a 25oC, 1 atm, **a (M SId) (ac) o (g) ≠ 1; ∆G0** es ∆G **en CE; R** es la constante de los **GId; T = 298,15 K; Q** es el cociente de reacción. **∆Go** significa la variación de **G en CE** para un cambio de una unidad de reacción en la ecuación química explicitada,

el significado de **∆Go** es igual al desarrollado para **∆Ho** (Ver 9.4.2).

**El signo de ∆G** indica el sentido posible de un fenómeno.

Para la siguiente ecuación química:

 **a A ( ) + b B ( ) ↔ c C ( ) + d D ( )**

**A , B , C , D** son sustancias, ( ) indica el estado del cuerpo (s), (l), (g – v), (ac).

Según la representación anterior, **A y B** son reactivos, **C y D** son productos.

Para un estado inicial EI cualquiera de la ecuación química anterior,

 **Q = Cc . Dd / Aa . Bb**

Si **SId**, A, B, C, D son concentraciones molares **M** para (ac) o (g), **1** para (s) y (l).

Se indican las conclusiones termodinámicas al aplicar la ley anterior:

\* si todas las sustancias del estado inicial están en CE (M = 1), Q = 1, ln Q = 0:

 **∆G** = **∆Go**

\* si el sistema está en equilibrio químico, **Q = K, ∆G = 0**, **∆Go** **= - R . T . ln K**

\* **si Q no es igual a 1 ni a K**, **∆G**≠ 0 y su valor positivo o negativo indica el sentido posible de la ecuación química reversible explicitada:

 **∆G = - R . T . ln K + R . T . ln Q = R . T (ln Q – ln K) (298,15 K)**

El estado inicial EI de una reacción química puede ser cualquiera, *para una ecuación química explicitada* se calcula **Q** con los valores del EI (M para SId), se conoce **K** (o se calcula con **∆Go)** y se calcula **∆G, si ∆G ≠ 0**, *el sistema no está en equilibrio químico*:

\* si Q < K, **∆G < 0,** el sentido posible de la ecuación química es **R → P** pero no significa que se produce espontáneamente (puede estar en un estado metaestable).

\* si Q > K, **∆G > 0** la conclusión es la inversa, el sentido posibles es **P → R.**

El análisis anterior también se puede realizar cualitativamente, en general, aplicando el principio de Le Chatelier (Ver 6.7).

Se puede calcular la constante de equilibrio K con el valor de **∆Go** para la ecuación química explicitada: **∆Go = Σ GoF - Σ GoI**

**La constante de equilibrio K se calcula: ∆Go = - R . T . ln K**

Se menciona que los valores de **∆Gof** ( ) se encuentran en el Suplemento de Datos (y en tablas), los valores de **∆G** son independientes del origen, igual que **∆H y Ep.**

Se pueden calcular las variaciones de S: **∆S0 = S0F – S0I** porque **S0**es el valor absoluto de la **S** de una sustancia en CE referidos a **S = 0 a T = 0 K.**

En las tablas se observa que para los cuerpos simples en CE la **Hf0 y la Gf0** son = 0 y la **S0 ,** en general, es **> 0**, *los orígenes de cada propiedad de estado son distintos.*

En el concepto de espontaneidad interviene la velocidad de reacción **vR** (cap. 7), depende de los mecanismos de reacción química.

En algunos casos, desde un estado metaestable se debe superar una barrera energética para que la reacción se produzca (Ea: energía de activación:7.3), el sistema absorbe energía, luego se produce con una **vR**. Un catalizador puede producir el mismo efecto.

**El equilibrio químico y la cinética química son independientes,** en el equilibrio intervienen únicamente el estado inicial EI y el final EF del sistema, en la cinética intervienen los mecanismos de reacción.

El siguiente análisis es importante para comprender los fenómenos químicos clásicos:

\* si en EI hay únicamente R (no hay P), Q = 0, ∆G < 0, luego el único sentido posible es

 **R → P**.

\* si en EI hay únicamente P, el análisis es semejante, todos los fenQC son reversibles.

\* cuando se forman P, el sistema alcanza el equilibrio químico cuando **Q = K**.

\* para un EI cualquiera de un sistema, el valor de ∆G indica el sentido posible **R ↔ P**

La figura 9.2. muestra algunos conceptos

**Figura 9.2.**.

Los temas desarrollados en 8.3.están relacionados con el 2do. principio.

Se puede demostrar: **∆G0 = - n . F . E0p**

\* **n** es el número de Faradays en la ecuación química redox usada.

\* **F** es 1 Faraday ≈ 96500 C.

\* **E0p** es el potencial en CE de la pila química (intensivo).

\* **∆G0** extensiva; **∆G0 / n** intensivo.

Reemplazando en **∆G = ∆Go + R . T . ln Q,** se obtiene la ecuación de Nernst (Ver 8.3.2).



***9 . 6 . Problemas de aplicación.***

Los problemas teóricos (sin cálculos numéricos) aplican conceptos desarrollados.

Los problemas numéricos son muy importantes porque para resolverlos se aplican y desarrollan conceptos y se pueden verificar o causar su comprensión.

Los problemas numéricos propuestos se resuelven con el Suplemento de Datos que contiene

leyes fisicoquímicas y datos (equivalencias, constantes, etc.) necesarios.

**NOTA:** Se debe explicitar la ecuación química con la que se realizan los calculos

9.1) Para la siguiente ecuación química la variación de H en CE es: ∆**H = - 361,60 kJ.**

**4 NO (g) = 2 N2 (g)+ 2 O2 (g)**

a) calcular y justificar la entalpia estándar de formación del **NO (g).**

b) justificar si la reacción química es endo o exotérmica.

9.2) El óxido de **Cr (III)** se reduce por el **Al (s)** y se obtiene **Cr (s)** y óxido de **Al (III).**

a) calcular la variación de entalpía estándar para una ecuación química.

b) justificar si la reacción química es exo o endotérmica.

9.3) El efecto calorífico de la combustión completa del acetileno **C2H2** en CE para la siguiente ecuación química es:

**2 C2H2 (g) + 5 O2 (g) ↔ 2 H2O (l) + 4 CO2 (g) QR = 2600,10 kJ**

a) calcular la entalpía de formación estándar del acetileno.

b) justificar si la reacción es endo o exotérmica.

9.4) El agua (l) se descompone en **H2 (g) y O2 (g).**

a) calcular el calor en CE que interviene cuando se descomponen **58,30 g de H2O (l).**

b) justificar si la descomposición es exo o endotérmica.

9.5) El **Ca (s)** se combina con el **Cl2 (g)** y se forma **cloruro de Ca (II)**-

a) calcular la energía en CE que interviene si se forman **25,60 g** de cloruro de Ca (II).

b) justificar si la reacción es endo o térmica.

9.6) El monóxido de N **NO (g)** se combina con el **O2 (g)** y se produce dióxido de N:

**2 NO (g) + O2 (g) ↔ 2 NO2 (g) QR = - 27140 cal / mol**

Calcular entalpía estándar de formación del **dióxido de N.**

9.7) Se acepta que el gas natural por metano **CH4 (g)** y el kerosen por **C10H22 (l)**.

a) indicar una ecuación de combustión completa para cada sustancia.

b) calcular la ∆H en CE para una ecuación de combustión de cada sustancia **(∆H0fC10H22 (l) = - 249,60 kJ/mol)**.

c) justificar cual combustible produce mayor calor por gramo.

9.8) La siguiente reacción es la combustión completa en CE de la sacarosa **C6H12O6 (s):**

 **C6H12O6 (s) + O2 (g) ↔ CO2 (g) + H2O (l).** Calcular en **CE:**

a) el **QR** de una ecuación química de la combustión completa de la **C6H12O6 (s).**

b) lavariación de energía interna **∆U** para una ecuación química de la combustión completa de la **C6H12O6 (s).**

c) la K de equilibrio químico para una ecuación química de combustión de la sacarosa.

d) lavariación de energía interna **∆U** para una ecuación química de la combustión completa del benceno **C6H6 (l).**

9.9) El fósforo (s) está formado por moléculas poliatómicas **P4** y tiene alotropía cristalina: rojo y blanco. Las siguientes son ecuaciones químicas en CE del **P4 (s):**

**2 P4 (blanco) + 12 Cl2 (g) ↔ 8 PCl3 (l) QR = 2,30 . 103 kJ**

**P4 (rojo) + 6 Cl2 (g) ↔ 4 PCl3 (l) ∆H = - 12300 J**

Para la ecuación química **P4 (rojo) ↔ P4 (blanco),** calcular:.

a) la entalpía estándar de reacción

b) la K de equilibrio químico en CE.

9.10) En los altos hornos para obtener **Fe (s)** se produce la siguiente reacción química de reducción: **Fe2O3 (s) + CO (g) ↔ Fe (s) + CO2 (g)**

Se indican ecuaciones químicas en CE:

**3 Fe2O3 (s) + CO (g) ↔ 2 Fe3O4 (s) + CO2 (g) ∆H = - 46400 J**

**6 FeO (s) + 6 CO (g) ↔ 6 Fe (s) + 6 CO2 (g) ∆H = 54,100 kJ.**

**2 Fe3O4 (s) + 2 CO (g) ↔ 6 FeO (s) + 2 CO2 (g) ∆H = 82,000 kJ**

a) calcular el **QR** en CE de una ecuación química de reducción del **Fe2O3 (s).**

b) justificar si es exo o endotérmica.

9.11) La siguiente es una reacción química:

**NO2 (g) + H2O (l) ↔ H+ (ac) + NO3- (ac) + NO (g)**

Calcular la K de equilibrio químico en CE para una ecuación química.

9.12) El C (s) se encuentra en la Tierra en dos estructuras cristalinas: diamante y grafito. La siguiente es la reacción química: **C (diam) ↔ C (graf)**

a) justificar el sentido posible de la reacción química en CE.

b) calcular la K de equilibrio en CE de una ecuación química.

c) calcular la temperatura en la cual el diamante y el grafito están en equilibrio.

9.13) Las siguientes son reacciones químicas redox:

**Zn (s) + Ag+ (ac) ↔ Ag (s) + Zn2+ (ac)**

**Cu (s) + NO3- (ac) + H+ (ac) ↔ Cu2+ (ac) + NO (g + H2O (l)**

a) calcular las K de equilibrio en CE para una ecuación química de cada una.

b) calcular los potenciales **E0P** para cada reacción redox.

9.14) Se enumeran varios fenómenos y se debe justificar en cada uno si la entropía aumenta o disminuye:
a) construcción de un edificio con ladrillos, hormigón, etc.

b) la volatilización del iodo (s):  **I2 (s) ↔ I2 (g)**

c) se forma **cloruro de Ag (s)** por reacción de **Ag+ (ac) y Cl- (ac)**.

d) se ordena la cocina de una casa después de cocinar.

e) se retira la separación entre dos gases para que se mezclen.