



Producción de cal viva (CaO) a partir de la piedra caliza (CaCO₃) en un horno rotatorio. Los modelos muestran estructuras de CaCO₃ y CaO y moléculas de dióxido de carbono.

Entropía, energía libre y equilibrio

- 18.1 Las tres leyes de la termodinámica
- 18.2 Los procesos espontáneos
- 18.3 Entropía
- 18.4 La segunda ley de la termodinámica
- 18.5 La energía libre de Gibbs
- 18.6 La energía libre y el equilibrio químico
- 18.7 La termodinámica en los sistemas vivos

AVANCE DEL CAPÍTULO

- Este capítulo comienza con un análisis de las tres leyes de la termodinámica y la naturaleza de los procesos espontáneos. (18.1, 18.2)
- Enseguida se observará que la entropía es la función termodinámica que se utiliza para predecir la espontaneidad de una reacción. La entropía está relacionada con la probabilidad, y a nivel molecular, la entropía de un sistema puede calcularse, en principio, a partir del número de microestados asociados al sistema. Se aprenderá que, en la práctica, la entropía se determina por métodos calorimétricos y que se conocen los valores de la entropía estándar para muchas sustancias. (18.3)
- La segunda ley de la termodinámica afirma que la entropía del universo se incrementa en un proceso espontáneo y permanece inalterable en un proceso en equilibrio. Se aprenderán formas para calcular el cambio en la entropía de un sistema y de sus alrededores, los cuales en conjunto constituyen el cambio en la entropía del universo. También se analizará la tercera ley de la termodinámica, la cual permite determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia. (18.4)
- Se podrá observar que es necesaria una nueva función termodinámica denominada energía libre de Gibbs para estudiar el sistema. El cambio en la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constantes se puede utilizar para predecir la espontaneidad y el equilibrio. Para los cambios realizados en condiciones estándar, el cambio en la energía libre de Gibbs se relaciona con la constante de equilibrio de una reacción. (18.5 y 18.6)
- El capítulo concluye con un análisis de la forma en que se aplica la termodinámica a los sistemas vivos. Se verá que las reacciones acopladas, por lo general auxiliadas por enzimas, tienen una función crucial en muchos procesos biológicos. (18.7)

La termodinámica es una amplia disciplina científica y de grandes alcances, que tiene relación con la interconversión del calor y otras formas de energía. La termodinámica permite utilizar la información obtenida en los experimentos de un sistema para llegar a conclusiones sobre otros aspectos del mismo sistema, sin tener que hacer más experimentos. Por ejemplo, en el capítulo 6 se estudió que es posible calcular el calor de reacción a partir de las entalpías estándar de formación de las moléculas de los reactivos y de los productos. En este capítulo se presenta la segunda ley de la termodinámica y la función de energía libre de Gibbs. También se analiza la relación entre la energía libre de Gibbs y el equilibrio químico.

18.1 Las tres leyes de la termodinámica

En el capítulo 6 se estudió la primera de las tres leyes de la termodinámica, que establece que la energía puede convertirse de una forma en otra, pero no puede crearse ni destruirse. Una medida de estos cambios es la cantidad de calor que un sistema libera o absorbe durante un proceso a presión constante, que los químicos definen como cambio de la entalpía (ΔH).

La segunda ley de la termodinámica explica por qué los procesos químicos se ven favorecidos en una dirección. La tercera ley es una extensión de la segunda y se estudiará brevemente en la sección 18.4.

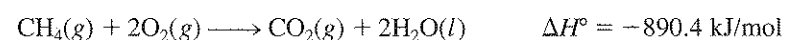
18.2 Los procesos espontáneos

Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos en lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta temperatura, presión y concentración). Conocer esto es importante para una persona que se dedica a la síntesis de compuestos en un laboratorio de investigación o a la manufactura de productos químicos a nivel industrial; también resulta útil para entender los complicados procesos biológicos de una célula. Una reacción que *sí* ocurre en determinadas condiciones se llama *reacción espontánea*. Si no ocurre en esas condiciones se dice que es no espontánea. Todos los días se observan procesos físicos y químicos espontáneos, entre los que se incluyen muchos de los siguientes ejemplos:

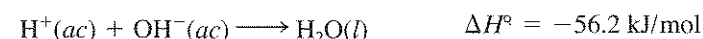
- Una cascada de agua cae, pero nunca sube espontáneamente.
- Un terrón de azúcar se disuelve en forma espontánea en una taza de café, pero el azúcar disuelto nunca reaparece espontáneamente en su forma original.
- El agua se congela de modo espontáneo abajo de 0°C y el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C (a 1 atm).
- El calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre en forma espontánea.
- La expansión de un gas en un recipiente al vacío es un proceso espontáneo (figura 18.1a). El proceso inverso, es decir, la reunión de todas las moléculas dentro de un recipiente, no es espontáneo (figura 18.1b).
- Un trozo de sodio metálico reacciona de manera violenta con agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso no reacciona con el hidróxido de sodio para formar agua y sodio.
- El hierro expuesto al agua y al oxígeno forma herrumbre, pero ésta nunca vuelve espontáneamente a convertirse en hierro.

Estos ejemplos muestran que los procesos que ocurren en forma espontánea en una dirección no pueden ocurrir de manera espontánea en la dirección opuesta bajo las mismas condiciones.

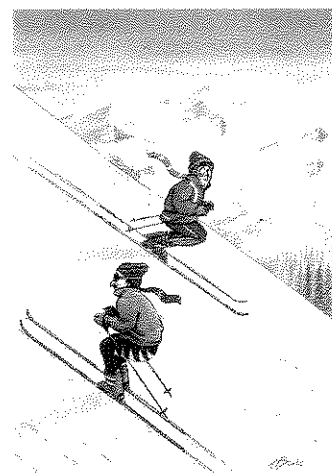
Si se supone que los procesos espontáneos ocurren para disminuir la energía de un sistema, es posible explicar por qué una pelota rueda hacia abajo de una colina y los resortes de un reloj se desenrollan. De manera semejante, un gran número de reacciones exotérmicas son espontáneas. Un ejemplo es la combustión del metano:



Otro ejemplo es la reacción de neutralización ácido-base:



Una reacción espontánea no necesariamente significa una reacción instantánea.



Procesos espontáneo y no espontáneo.

©Harry Bliss. Publicado originalmente en New Yorker Magazine.

Debido a la barrera de energía de activación, es necesario un insumo de energía para poner en marcha esta reacción a una velocidad observable.

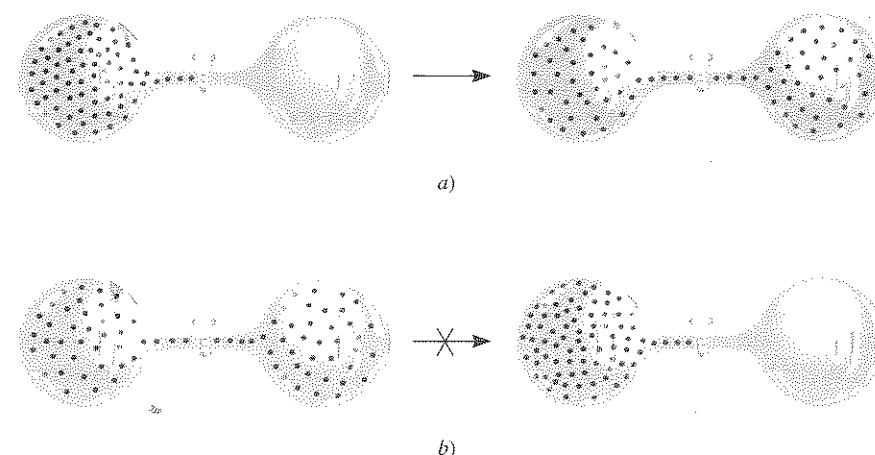


Figura 18.1 a) Proceso espontáneo. b) Proceso no espontáneo.

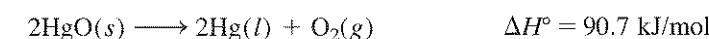
Pero considere una transición de fase sólida a líquida del tipo



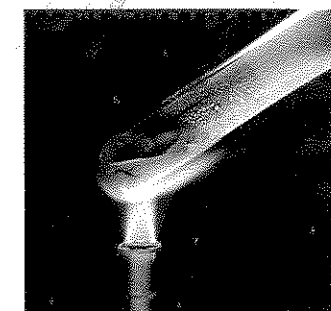
En este caso falla la suposición de que los procesos espontáneos siempre disminuyen la energía del sistema. Por experiencia, se sabe que el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C a pesar de que el proceso es endotérmico. Otro ejemplo que contradice dicha suposición es la disociación del nitrato de amonio en agua:



Este proceso es espontáneo, aunque también es endotérmico. La descomposición del óxido de mercurio(II) es una reacción endotérmica que es no espontánea a temperatura ambiente, pero que se vuelve espontánea cuando se eleva la temperatura:



Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, se llega a la siguiente conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza. Es posible que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no se puede predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones es necesario buscar otra cantidad termodinámica. Esta cantidad es la *entropía*.



Cuando se calienta, el HgO se descompone para producir Hg y O_2 .

18.3 Entropía

Para predecir la espontaneidad de un proceso es necesario conocer dos cosas respecto del sistema. Una es el cambio en la entalpía. La otra es el cambio en la entropía. La *entropía* (S) se describe a menudo como *una medida de la aleatoriedad o del desorden de un sistema*. A medida que aumenta el desorden de un sistema, mayor será su entropía. Por lo contrario, cuanto mayor sea el orden de un sistema, menor será su entropía. Una manera de ejemplificar el orden y el desorden es con una baraja de cartas. Una baraja nueva está ordenada en una forma específica (las cartas están del as al rey y las figuras van de espadas a corazones, a diamantes y a tréboles). Una vez que se barajan las cartas, se desordenan tanto en la secuencia numérica como en la de las figuras. Es posible, pero extremadamente im-

probable, que después de barajar las cartas se restablezca el orden original. Hay muchas formas en que las cartas pueden estar desordenadas, pero sólo hay una para ordenarlas de acuerdo con la definición presentada.

Una forma cuantitativa de conceptualizar el orden y el desorden es en términos de la probabilidad. Un acontecimiento probable es aquel que puede ocurrir en diversas formas, y uno improbable es el que sólo puede suceder en una o en pocas formas. Por ejemplo, con referencia a la figura 18.1a), suponga que inicialmente se tiene sólo una molécula. Debido a que los dos recipientes tienen volúmenes iguales, la probabilidad de encontrar la molécula en uno u otro recipiente una vez abierta la llave es $\frac{1}{2}$. Si en un principio el número de moléculas presentes es de dos, la probabilidad de encontrar ambas moléculas en el mismo recipiente (es decir, el recipiente de la izquierda) después de abrir la llave se convierte en $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$, o $\frac{1}{4}$. Ahora bien, $\frac{1}{4}$ es una cantidad apreciable, de modo que no sería sorprendente encontrar ambas moléculas en el mismo recipiente de la izquierda después de abrir la llave. Sin embargo, no es difícil ver que a medida que aumenta el número de moléculas, la probabilidad (P) de encontrar todas las moléculas en el mismo recipiente se hace cada vez menor:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) \times \cdots \\ = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

donde N es el número total de moléculas presentes. Si $N = 100$, se tiene

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^{100} = 8 \times 10^{-31}$$

Si N es del orden de 6×10^{23} , el número de moléculas en 1 mol de un gas, la probabilidad se convierte en $\left(\frac{1}{2}\right)^{6 \times 10^{23}}$, que es un número tan pequeño que, para propósitos prácticos, se considera como cero. Con base en las consideraciones de probabilidad, se espera que el gas llene ambos recipientes de manera espontánea y equitativa. De la misma manera, se entiende ahora por qué la situación descrita en la figura 18.1b) es no espontánea, ya que representa algo muy improbable. Para resumir este análisis: un estado ordenado tiene una baja probabilidad de ocurrir y una entropía pequeña, en tanto que un estado desordenado tiene una alta probabilidad de ocurrir y una entropía grande.

Microestados y entropía

El concepto de probabilidad resulta útil para predecir la dirección de los procesos espontáneos. A continuación se proporcionará una definición apropiada de entropía. Para hacerlo, considérese un sistema simple de cuatro moléculas distribuidas entre dos compartimientos iguales, como muestra la figura 18.2. Hay sólo una forma de distribuir todas las moléculas en el compartimiento izquierdo, cuatro formas de tener tres moléculas en el compartimiento izquierdo y una en el compartimiento derecho, y seis formas de tener dos moléculas en cada uno de los compartimientos. A las once maneras posibles de distribuir las moléculas se les denomina estados microscópicos o microestados y cada conjunto de microestados similares se denomina distribución.¹ Como se puede observar, la distribución III es la más probable ya que hay seis microestados o seis maneras de alcanzarla y la distribución I es la menos probable debido a que tiene un microestado y por lo tanto sólo hay una forma de lograrla. Con base en este análisis, se concluye que la probabilidad de que ocurra una distribución en especial (estado) depende del número de maneras (microestados) por medio de

¹ En realidad, aún hay otras formas posibles de distribuir las cuatro moléculas entre los dos compartimientos. Se pueden tener las cuatro moléculas en el compartimiento derecho (una forma), y tres moléculas en el compartimiento derecho y una molécula en el compartimiento izquierdo (cuatro formas). No obstante, las distribuciones que se muestran en la figura 18.2 son suficientes para este análisis.

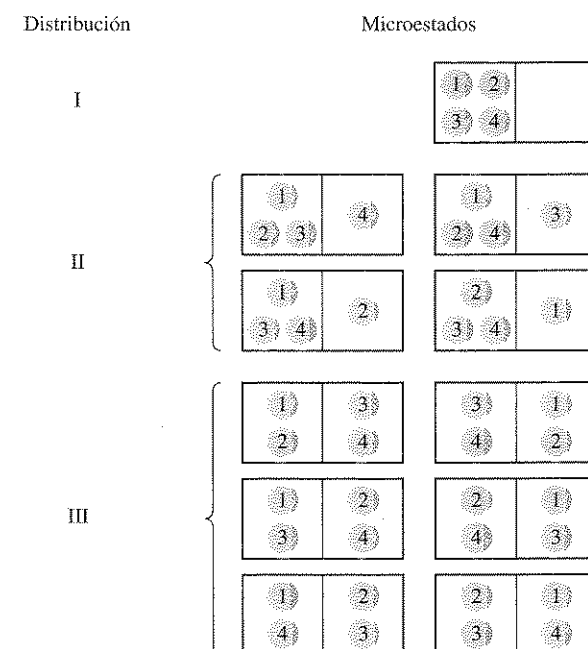


Figura 18.2 Algunas posibles formas de distribuir cuatro moléculas entre dos compartimientos iguales. La distribución I se puede alcanzar sólo de una forma (las cuatro moléculas en el compartimiento izquierdo) y tiene un microestado. La distribución II se puede alcanzar de cuatro formas y tiene cuatro microestados. La distribución III se puede alcanzar de seis formas y tiene seis microestados.

los cuales se puede alcanzar la distribución. A medida que el número de moléculas alcanza la escala macroscópica, es fácil saber que estarán distribuidas de manera uniforme entre los dos compartimientos debido a que esta distribución tiene muchos más microestados que todas las demás distribuciones.

En 1868, Boltzmann demostró que la entropía de un sistema se relaciona con el logaritmo natural del número de microestados (W):

$$S = k \ln W \quad (18.1)$$

donde k se denomina la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K). Por lo tanto, cuanto mayor sea W , mayor es la entropía del sistema. Al igual que la entalpía, la entropía es una función de estado (vea la sección 6.3). Considere determinado proceso en un sistema. El cambio en la entropía para el proceso, ΔS , es

$$\Delta S = S_f - S_i \quad (18.2)$$

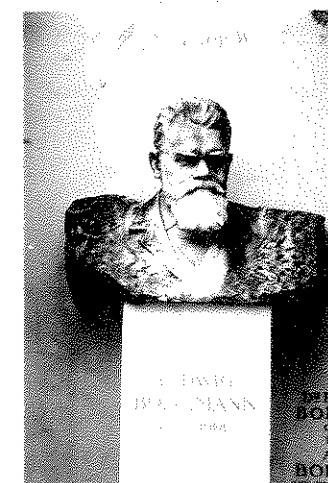
donde S_i y S_f son las entropías del sistema en los estados inicial y final, respectivamente. Con base en la ecuación (18.1) se puede escribir

$$\Delta S = k \ln W_f - k \ln W_i \\ = k \ln \frac{W_f}{W_i} \quad (18.3)$$

donde W_i y W_f son los números correspondientes de microestados en el estado inicial y final. Así, si $W_f > W_i$, $\Delta S > 0$ y la entropía del sistema aumenta.

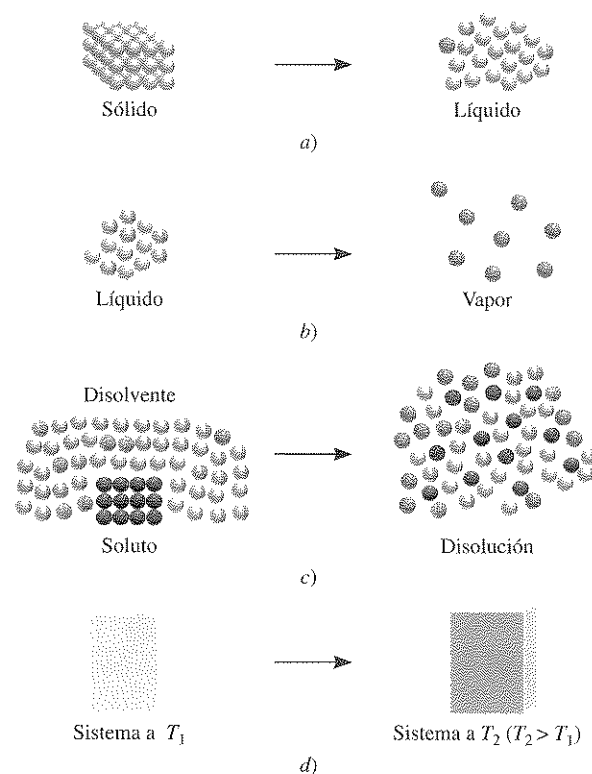
Entropía y desorden

Como se dijo anteriormente, en muchas ocasiones se define a la entropía como una medida del desorden o aleatoriedad. Mientras sean de utilidad, estos términos se deben utilizar



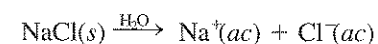
En la tumba de Ludwig Boltzmann en Viena se encuentra un grabado de su famosa ecuación. El "log" simboliza "log_e", es decir, el logaritmo natural o ln.

Figura 18.3 Procesos que motivan un incremento en la entropía del sistema: a) fusión: $S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$; b) vaporización $S_{\text{vapor}} > S_{\text{líquido}}$; c) disolución; d) calentamiento: $S_{T_2} > S_{T_1}$.



con reservas ya que se trata de conceptos subjetivos. No obstante, en general, es preferible ver el cambio en la entropía de un sistema en términos del cambio en el número de microestados del sistema.

Considere las situaciones que se muestran en la figura 18.3. En un sólido, los átomos o moléculas están confinados en posiciones fijas y su número de microestados es pequeño. Cuando se funden, estos átomos o moléculas pueden ocupar muchas más posiciones a medida que se apartan de los puntos reticulares. En consecuencia, el número de microestados aumenta debido a que ahora hay muchas más formas en las que las partículas se pueden ordenar. Por lo tanto, se predice que esta fase de transición "orden \rightarrow desorden" resultará en incremento en la entropía a raíz del aumento en el número de microestados. De la misma forma, se predice que el proceso de vaporización motivará un incremento en la entropía del sistema. No obstante, el incremento será considerablemente mayor que para la fusión, debido a que las moléculas en la fase gaseosa ocupan mucho más espacio y por lo tanto se presentan considerablemente más microestados que en la fase líquida. El proceso de disolución por lo general ocasiona un incremento en la entropía. Cuando un cristal de azúcar se disuelve en agua, la estructura altamente ordenada del sólido y parte de la estructura ordenada del agua se descomponen. Así, la disolución tiene una cantidad mayor de microestados que el soluto puro y el disolvente puro combinados. Cuando un sólido iónico como NaCl se disuelve en agua, hay dos factores que contribuyen al incremento en la entropía: el proceso de disolución (mezcla de un soluto con un disolvente) y la disociación del compuesto en iones:



A más partículas, mayor número de microestados. Sin embargo, se debe considerar la hidratación, que provoca que las moléculas de agua se ordenen más en torno a los iones. Este proceso disminuye la entropía debido a que reduce el número de microestados de las moléculas del disolvente. Para iones pequeños altamente cargados como Al^{3+} y Fe^{3+} , la disminución en la entropía causada por la hidratación puede superar el incremento en la entropía causado por la mezcla y disociación, así el cambio en la entropía para el proceso global

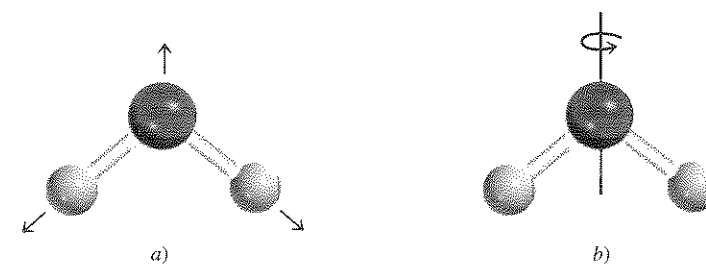


Figura 18.4 a) Movimiento vibratorio en una molécula de agua. Los átomos están desplazados, como lo muestran las flechas, y después sus direcciones se invierten para completar un ciclo de vibración. b) Un movimiento rotatorio de una molécula de agua en relación con su eje a través del átomo de oxígeno. La molécula también puede vibrar y girar de otras formas.

en realidad puede ser negativo. El calentamiento también incrementa la entropía de un sistema. Además del movimiento de traslación (es decir, el movimiento a través del espacio de la molécula entera), las moléculas también pueden ejecutar movimientos rotatorios y vibratorios (figura 18.4). A medida que la temperatura aumenta, las energías asociadas con todos los tipos de movimiento molecular también se incrementan. Este aumento en la energía se distribuye o dispersa entre los niveles de energía cuantizada. Como consecuencia, a mayor temperatura, mayor cantidad de microestados disponibles; así que la entropía de un sistema siempre aumenta con el incremento de la temperatura.

Entropía estándar

La ecuación (18.1) proporciona una interpretación molecular de la entropía, de gran utilidad; no obstante, en general ésta no se utiliza para calcular la entropía de un sistema debido a su dificultad para determinar el número de microestados para un sistema macroscópico que contiene muchas moléculas. En vez de ello, la entropía se obtiene mediante métodos calorimétricos. Como se verá más adelante, es posible determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia, llamada entropía absoluta, lo que no se logra con la energía o la entalpía. La *entropía estándar* es la entropía absoluta de una sustancia a 1 atm y 25°C. (Recuerde que el estado estándar se refiere sólo a 1 atm. La razón para especificar 25°C es porque muchos procesos se llevan a cabo a temperatura ambiente.) En la tabla 18.1 se indican los valores de entropía estándar de algunos elementos y compuestos; en el apéndice 3 se proporciona una lista más extensa. Las unidades de la entropía son J/K o J/K · mol para 1 mol de sustancia. En este libro se utilizarán joules en vez de kilojoules debido a que por lo general los valores de entropía son muy pequeños. Tanto las entropías de los elementos como las de los compuestos son positivas (es decir, $S^\circ > 0$). Por lo contrario, la entalpía estándar de formación (ΔH_f°) para los elementos en su forma más estable tiene un valor arbitrariamente establecido de cero, pero para los compuestos puede ser positiva o negativa.

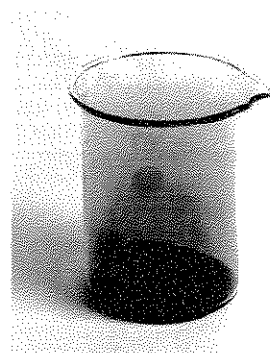
En relación con la tabla 18.1 conviene hacer algunas observaciones. El vapor de agua tiene mayor entropía estándar que el agua líquida. De manera semejante, el vapor de bromo tiene mayor entropía estándar que el bromo líquido y el vapor de yodo tiene una entropía estándar mayor que el yodo sólido. Para sustancias diferentes que se encuentran en la misma fase, la complejidad molecular determina cuál tendrá mayores valores de entropía. Por ejemplo, tanto el diamante como el grafito son sólidos, pero el diamante tiene una estructura más ordenada y en consecuencia una cantidad menor de microestados (vea la figura 11.28). Por lo tanto, el diamante tiene un valor de entropía estándar menor que el grafito. Considere los gases naturales metano y etano. El etano tiene una estructura más compleja, y por ello más formas de ejecutar movimientos moleculares, lo cual también incrementa sus microestados. Así, el etano tiene una entropía estándar mayor que la del metano. Tanto el neón como el helio son gases monoatómicos, los cuales no pueden ejecutar movimientos giratorios o vibratorios, pero el neón tiene un valor de entropía estándar mayor que el helio porque su masa molar es mayor. Los átomos más pesados tienen niveles de energía más cer-

TABLA 18.1

Valores de entropía estándar (S°) para algunas sustancias a 25°C

Sustancia	S° (J/K · mol)
$\text{H}_2\text{O}(l)$	69.9
$\text{H}_2\text{O}(g)$	188.7
$\text{Br}_2(l)$	152.3
$\text{Br}_2(g)$	245.3
$\text{I}_2(s)$	116.7
$\text{I}_2(g)$	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
CH_4 (metano)	186.2
C_2H_6 (etano)	229.5
$\text{He}(g)$	126.1
$\text{Ne}(g)$	146.2

canos, de manera que entre los niveles se presenta una distribución mayor de la energía de los átomos. Como consecuencia hay más microestados asociados con estos átomos.



El bromo es un líquido humeante a temperatura ambiente.

Problema similar: 18.5.

Ejemplo 18.1

Prediga si el cambio de entropía es mayor o menor que cero para cada uno de los siguientes procesos: a) congelamiento del etanol, b) evaporación de bromo líquido en un recipiente a temperatura ambiente, c) disolución de glucosa en agua, d) enfriamiento de nitrógeno gaseoso de 80°C a 20°C.

Estrategia Para determinar el cambio de entropía en cada caso, se examina si el número de microestados del sistema disminuye o aumenta. El signo ΔS será positivo si hay incremento en el número de microestados y negativo si el número de microestados disminuye.

Solución a) En el congelamiento, las moléculas de etanol conservan una posición rígida. Esta fase de transición reduce el número de microestados y por lo tanto la entropía disminuye; es decir, $\Delta S < 0$.

b) Al evaporarse el bromo, su número de microestados aumenta, ya que las moléculas de Br_2 pueden ocupar muchas más posiciones en el espacio casi vacío. Por lo tanto, $\Delta S > 0$.

c) La glucosa es un no electrolito. El proceso de disolución motiva una dispersión mayor de la materia debido a la mezcla de las moléculas de glucosa y agua; por lo tanto, se espera que $\Delta S > 0$.

d) El proceso de enfriamiento disminuye muchos movimientos moleculares. Esto ocasiona un decremento en los microestados y como consecuencia $\Delta S < 0$.

Ejercicio de práctica ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?: a) condensación de vapor de agua, b) formación de cristales de sacarosa a partir de una disolución sobresaturada, c) calentamiento de hidrógeno gaseoso desde 60°C hasta 80°C, d) sublimación del hielo seco.

18.4 La segunda ley de la termodinámica

La conexión entre la entropía y la espontaneidad de una reacción queda expresada en la **segunda ley de la termodinámica**: la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio. Debido a que el universo está constituido por el sistema y su entorno, el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) en cualquier proceso es la suma de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}). Matemáticamente, la segunda ley de la termodinámica se puede expresar como sigue:

$$\text{Para un proceso espontáneo: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0 \quad (18.4)$$

$$\text{Para un proceso en equilibrio: } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} = 0 \quad (18.5)$$

Para un proceso espontáneo, la segunda ley establece que ΔS_{univ} debe ser mayor que cero, pero no pone restricciones a los valores de ΔS_{sist} o ΔS_{alred} . Entonces, es posible que ΔS_{sist} o ΔS_{alred} sean negativos, siempre y cuando la suma de estas dos cantidades sea mayor que cero. Para un proceso en equilibrio, ΔS_{univ} es cero. En este caso ΔS_{sist} y ΔS_{alred} deben ser iguales en magnitud, pero de signo contrario. ¿Qué ocurre si para algún proceso se encuentra que ΔS_{univ} es negativo? Esto significa que el proceso es no espontáneo en la dirección descrita. El proceso es espontáneo en la dirección opuesta.

Tan sólo hablar de la entropía incrementa su valor en el universo.

Cambios de entropía en el sistema

Para calcular ΔS_{univ} , es necesario conocer tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred} . Aquí se analizará primero ΔS_{sist} . Suponga que el sistema se representa por la siguiente reacción:



Como en el caso de la entalpía de una reacción [vea la ecuación (6.18)], la **entropía estándar de una reacción** $\Delta S_{\text{reacción}}^\circ$ está dada por la diferencia en entropías estándar entre productos y reactivos:

$$\Delta S_{\text{reacción}}^\circ = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \quad (18.6)$$

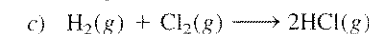
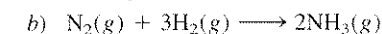
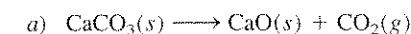
o, en general, utilizando Σ para representar la sumatoria y m y n para los coeficientes estequiométricos de la reacción,

$$\Delta S_{\text{reacción}}^\circ = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos}) \quad (18.7)$$

Se han medido los valores de la entropía estándar de numerosos compuestos en $\text{J/K} \cdot \text{mol}$. Para calcular $\Delta S_{\text{reacción}}^\circ$ (que es ΔS_{sist}) se buscan los valores en el apéndice 3 y se procede de acuerdo con el ejemplo 18.2.

Ejemplo 18.2

A partir de los valores de entropía absoluta que se encuentran en el apéndice 3, calcule los cambios de entropía estándar de las siguientes reacciones a 25°C.



Estrategia Para calcular la entropía estándar de una reacción, se buscan las entropías estándar de los reactivos y productos en el apéndice 3 y se aplica la ecuación (18.7). Al igual que el cálculo de la entalpía de la reacción [vea la ecuación (6.18)], los coeficientes estequiométricos no tienen unidades, así que $\Delta S_{\text{reacción}}^\circ$ se expresa en unidades de $\text{J/K} \cdot \text{mol}$.

Solución

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta S_{\text{reacción}}^\circ &= [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)] \\ &= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Así, cuando 1 mol de CaCO_3 se descompone para formar 1 mol de CaO y 1 mol de CO_2 gaseoso, hay un incremento de entropía igual a $160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta S_{\text{reacción}}^\circ &= [2S^\circ(\text{NH}_3)] - [S^\circ(\text{N}_2) + 3S^\circ(\text{H}_2)] \\ &= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Este resultado indica que cuando 1 mol de nitrógeno gaseoso reacciona con 3 moles de hidrógeno gaseoso para formar 2 moles de amoníaco gaseoso, hay una disminución de entropía igual a $-199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

$$\begin{aligned} \text{c) } \Delta S_{\text{reacción}}^\circ &= [2S^\circ(\text{HCl})] - [S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{Cl}_2)] \\ &= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

(continúa)

Entonces, la formación de 2 moles de HCl gaseoso a partir de 1 mol de H₂ gaseoso y 1 mol de Cl₂ gaseoso ocasiona un pequeño incremento de entropía igual a 20 J/K · mol.

Problemas similares: 18.11 y 18.12.

Comentario Todos los valores de $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ se aplican al sistema.

Ejercicio de práctica Calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

- $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{CO}_2(g)$
- $3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
- $2\text{NaHCO}_3(s) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$

Los resultados del ejemplo 18.2 son congruentes con los resultados observados en muchas otras reacciones. Todo esto lleva a establecer las siguientes reglas generales:

- Si una reacción produce más moléculas de gas que las que consume (ejemplo 18.2a), ΔS° es positivo.
- Si el número total de moléculas de gas disminuye (ejemplo 18.2b), ΔS° es negativo.
- Si no hay cambio neto en el número total de moléculas del gas (ejemplo 18.2c), entonces ΔS° puede ser positivo o negativo, pero su valor numérico será relativamente pequeño.

Estas conclusiones tienen sentido, ya que los gases siempre tienen mayor entropía que los líquidos y que los sólidos. Para reacciones que sólo implican líquidos y sólidos, la predicción del signo de ΔS° es más difícil; pero en muchos casos, un aumento en el número total de moléculas o de iones del sistema va acompañado de un incremento de entropía.

En el ejemplo 18.3 queda claro que, si se conoce la naturaleza de los reactivos y productos, es posible predecir los cambios de entropía.

Ejemplo 18.3

Prediga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones.

- $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \longrightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$
- $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(g) \longrightarrow 2\text{HBr}(g)$

Estrategia Se pide que prediga, no que calcule, el signo del cambio de entropía en las reacciones. Los factores que provocan un incremento en la entropía son: 1) una transición de una fase condensada a la fase gaseosa y 2) una reacción que produce más moléculas de producto que moléculas de reactivo en la misma fase. También es importante comparar la complejidad relativa de las moléculas de productos y de reactivos. En general, cuanto más compleja sea la estructura molecular, mayor será la entropía del compuesto.

Solución a) Las tres moléculas de reactivos se combinan para formar dos moléculas de producto. Aunque el H₂O sea una molécula más compleja que H₂ y O₂, el hecho de que se presente una disminución neta de una molécula y que los gases se conviertan en líquido, asegura que el número de microestados disminuirá y por ende ΔS° es negativo.

b) Un sólido se convierte en dos productos gaseosos. Por lo tanto, ΔS° es positivo.

c) El mismo número de moléculas está implicado en los reactivos como en el producto. Además, todas las moléculas son diatómicas y, en consecuencia, de complejidad similar. Como resultado, no se puede predecir el signo de ΔS° , pero se sabe que el cambio debe ser muy pequeño en magnitud.

(continúa)

Problemas similares: 18.13 y 18.14.

Ejercicio de práctica Analice cualitativamente el signo del cambio de entropía que se espera para cada uno de los siguientes procesos:

- $\text{I}_2(s) \longrightarrow 2\text{I}(g)$
- $2\text{Zn}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{ZnO}(s)$
- $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g)$

Cambios de entropía en los alrededores

A continuación se verá cómo se calcula ΔS_{alred} . Cuando se lleva a cabo un proceso exotérmico en el sistema, el calor transferido a los alrededores aumenta el movimiento de las moléculas de los alrededores. Como consecuencia, hay incremento en la cantidad de microestados y aumenta la entropía de los alrededores. En el caso contrario, un proceso endotérmico sobre el sistema absorbe calor de los alrededores, y por lo tanto disminuye la entropía de éstos, porque disminuyen los movimientos moleculares (figura 18.5). Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_{sist} . Por ello, el cambio de entropía de los alrededores, ΔS_{alred} , es proporcional a ΔH_{sist} .

$$\Delta S_{\text{alred}} \propto -\Delta H_{\text{sist}}$$

En este caso se utiliza el signo menos porque si el proceso es exotérmico, ΔH_{sist} es negativo y ΔS_{alred} es una cantidad positiva, lo que indica un incremento en la entropía. Por otra parte, para un proceso endotérmico, ΔH_{sist} es positivo y el signo negativo indica que la entropía de los alrededores disminuye.

El cambio de entropía para determinada cantidad de calor absorbido también depende de la temperatura. Si la temperatura de los alrededores es alta, las moléculas tendrán bastante energía. Por lo tanto, la absorción de calor por un proceso exotérmico en el sistema tendrá relativamente poco impacto en los movimientos moleculares, y el consiguiente incremento en la entropía será pequeño. Sin embargo, si la temperatura de los alrededores es baja, entonces la adición de la misma cantidad de calor producirá un incremento más notable en los movimientos moleculares, y por lo mismo mayor incremento en la entropía. Una

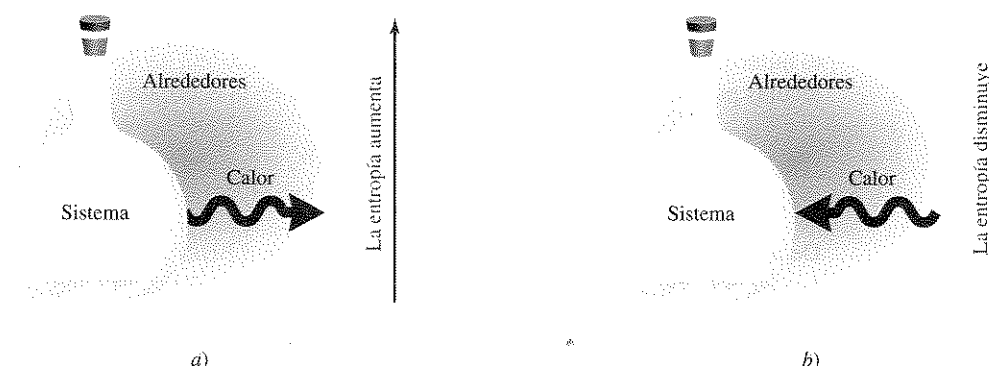
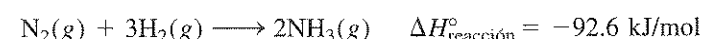


Figura 18.5 a) Un proceso exotérmico transfiere calor del sistema a los alrededores y produce un incremento en la entropía de los alrededores. b) Un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores y por lo tanto disminuye la entropía de los alrededores.

analogía sería la siguiente: una persona que tose en un restaurante lleno no molestará a mucha gente, pero si esa persona tose en una biblioteca, definitivamente sí molestará. A partir de la relación inversa entre ΔS_{alred} y la temperatura T (en kelvins) —es decir, cuanto mayor sea la temperatura menor será ΔS_{alred} , y viceversa— se vuelve a escribir la relación anterior como

$$\Delta S_{\text{alred}} = \frac{-\Delta H_{\text{sist}}}{T} \quad (18.8)$$

Ahora se aplica el procedimiento para el cálculo de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} a la síntesis del amoníaco y se observa si la reacción es espontánea a 25°C:



A partir del ejemplo 18.2b) se tiene que $\Delta S_{\text{sist}} = -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, y al sustituir ΔH_{sist} (-92.6 kJ/mol) en la ecuación (18.8), se obtiene

$$\Delta S_{\text{alred}} = \frac{-(-92.6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

El cambio en la entropía del universo es

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Debido a que ΔS_{univ} es positiva, se predice que la reacción es espontánea a 25°C. Es importante recordar que el hecho de que una reacción sea espontánea no significa que ocurrirá a una velocidad observable. La síntesis del amoníaco es, de hecho, muy lenta a temperatura ambiente. La termodinámica indica si una reacción ocurrirá de manera espontánea en ciertas condiciones, pero no indica qué tan rápido se llevará a cabo. Las velocidades de reacción se estudian en la cinética química (vea el capítulo 13).

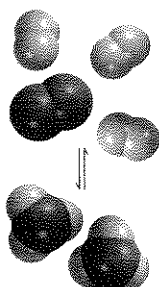
La tercera ley de la termodinámica y la entropía absoluta

Por último, conviene hacer una breve mención de la *tercera ley de la termodinámica*, que se relaciona con la determinación de los valores de la entropía. Hasta ahora se ha relacionado la entropía con los microestados: cuanto mayor sea el número de microestados en un sistema, mayor será la entropía del mismo. Considere una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto (0 K). En estas condiciones, los movimientos moleculares son mínimos y el número de microestados (W) es uno (sólo hay una forma de distribuir los átomos o moléculas para formar un cristal perfecto). Con base en la ecuación (18.1), se escribe

$$\begin{aligned} S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

De acuerdo con la *tercera ley de la termodinámica*, la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto. A medida que la temperatura aumenta, la libertad de movimiento se incrementa y también el número de microestados. Así, la entropía de cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor que cero. Observe también que si el cristal es impuro o tiene defectos, su entropía es mayor que cero incluso a 0 K porque no está perfectamente ordenado y el número de microestados tendría que ser mayor que uno.

Esta ecuación, que puede derivarse de las leyes de la termodinámica, supone que tanto el sistema como los alrededores están a la temperatura T .



El punto importante acerca de la tercera ley de la termodinámica es que permite determinar la entropía absoluta de las sustancias. A partir del conocimiento de que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto, es posible medir el incremento de entropía de una sustancia cuando se calienta de 0 K hasta, por ejemplo, 298 K. El cambio de entropía, ΔS , está dado por

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f \end{aligned}$$

debido a que S_i es cero. Entonces, la entropía de la sustancia a 298 K está dada por ΔS o S_f , que se denomina entropía absoluta porque éste es el valor *verdadero* y no un valor derivado utilizando alguna referencia arbitraria como en el caso de la entalpía estándar de formación. Así, todos los valores de entropía mencionados hasta ahora y los que se listan en el apéndice 3 son entropías absolutas. Debido a que las mediciones se realizan a 1 atm, por lo regular las entropías absolutas se presentan como entropías estándar. En contraste, no se puede obtener la energía o la entalpía absoluta de una sustancia porque el cero de energía o entalpía está indefinido. En la figura 18.6 se muestra el cambio (aumento) en la entropía de una sustancia en función de la temperatura. En el cero absoluto, tiene un valor de entropía de cero (suponiendo que se trata de una sustancia cristalina perfecta). Conforme se calienta, su entropía aumenta en forma gradual como consecuencia del mayor movimiento molecular. En el punto de fusión, es posible medir el apreciable incremento en la entropía conforme se da paso al estado líquido. El calentamiento posterior incrementa la entropía del líquido porque otra vez aumenta el movimiento molecular. Cuando se alcanza el punto de ebullición, hay un gran incremento en la entropía como resultado de la transición de líquido a vapor. Después de esta temperatura, la entropía del gas continúa elevándose al aumentar la temperatura.

El incremento en la entropía se puede calcular a partir del cambio en la temperatura y la capacidad calorífica de la sustancia, más cualquier cambio de fase.

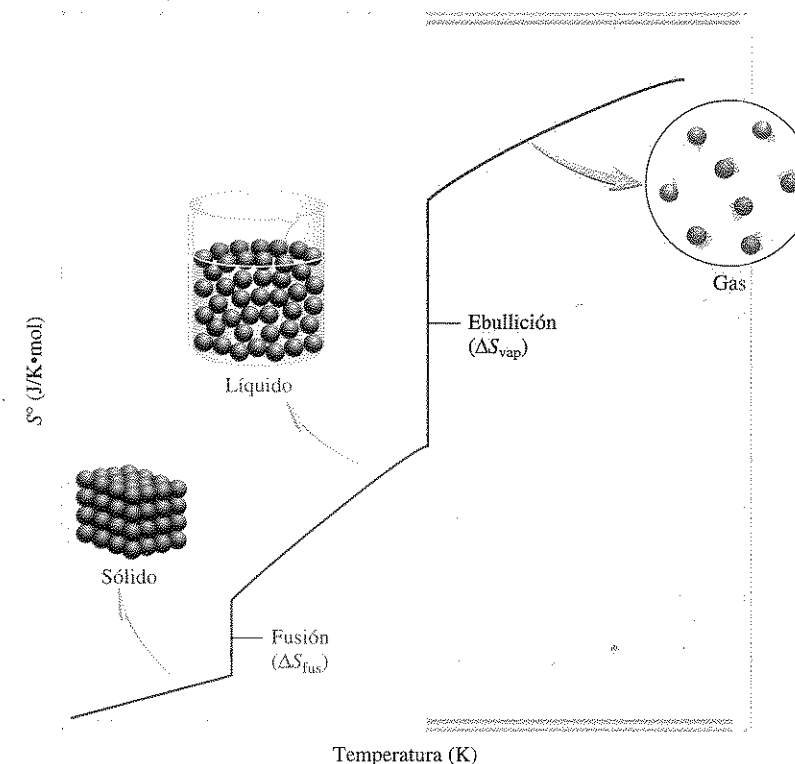


Figura 18.6 Incremento en la entropía de una sustancia a medida que la temperatura se eleva a partir del cero absoluto.

LA QUÍMICA en acción

La eficiencia de las máquinas térmicas

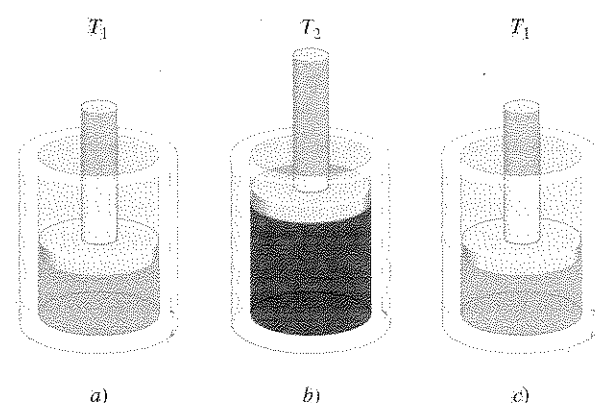
Un motor es una máquina que convierte la energía en trabajo; una *máquina térmica* es aquella que convierte la *energía térmica* en trabajo. Las máquinas térmicas desempeñan una función esencial en nuestra sociedad tecnológica; la forma de éstas varía desde motores para automóviles hasta las gigantes turbinas de vapor que accionan generadores para producir electricidad. Sin importar el tipo de máquina térmica, su nivel de eficiencia es de gran importancia; es decir, con base en una cantidad determinada de suministro de calor, ¿cuánto trabajo útil se puede obtener de esa máquina? La segunda ley de la termodinámica ayuda a responder esta interrogante.

La figura muestra una forma simple de una máquina térmica. Inicialmente, un cilindro ajustado con un pistón de poco peso se encuentra a una temperatura T_1 . Luego, el cilindro se calienta a una temperatura más alta, T_2 . El gas en el cilindro se expande y empuja hacia arriba el pistón. Por último, se hace descender la temperatura del cilindro a T_1 y el aparato regresa a su estado original. El trabajo mecánico se lleva a cabo gracias al movimiento ascendente y descendente del pistón y la repetición de este ciclo.

Una característica única de las máquinas térmicas es que una parte del calor se debe emitir hacia los alrededores cuando ejecutan el trabajo. Con el pistón en la posición elevada, el motor no podrá seguir trabajando hasta que la temperatura del cilindro descienda hasta T_1 . El proceso de enfriamiento elimina

parte de la energía térmica que de otra forma podría convertirse en trabajo, y como consecuencia limita la eficiencia de las máquinas térmicas.

La figura de la página 797 muestra los procesos de transferencia de calor en una máquina térmica. En un inicio, cierta cantidad de calor fluye desde el depósito de calor (a temperatu-



Máquina térmica simple. a) La máquina inicialmente está en T_1 . b) Cuando se calienta a T_2 , el pistón es empujado hacia arriba debido a la expansión del gas. c) Cuando su temperatura baja hasta T_1 , el pistón regresa a su posición original.

18.5 La energía libre de Gibbs

La segunda ley de la termodinámica indica que una reacción espontánea hace que la entropía del universo se incremente; es decir, $\Delta S_{\text{univ}} > 0$. Para determinar el signo de ΔS_{univ} cuando ocurre una reacción, es necesario calcular tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred} . Sin embargo, por lo general sólo interesa lo que ocurre en un sistema en particular. Por esta razón es deseable tener otra función termodinámica que ayude a determinar si una reacción ocurrirá espontáneamente si sólo se considera al sistema mismo.

A partir de la ecuación (18.4) se sabe que para un proceso espontáneo, se tiene

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0$$

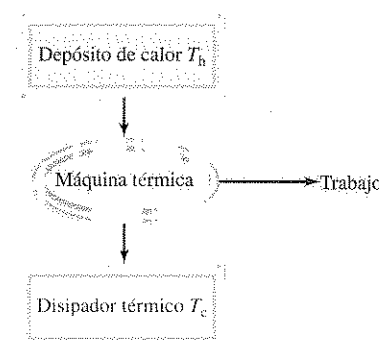
Al sustituir $-\Delta H_{\text{sist}}/T$ por ΔS_{alred} , se escribe

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} > 0$$

Al multiplicar ambos lados de la ecuación por T se obtiene

$$T\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta H_{\text{sist}} + T\Delta S_{\text{sist}} > 0$$

Ahora se dispone de un criterio para una reacción espontánea que se expresa sólo en términos de las propiedades del sistema (ΔH_{sist} y ΔS_{sist}) y ya no es necesario considerar los alre-



Transferencias de calor durante el funcionamiento de una máquina térmica.

ra T_h) hacia el interior de la máquina. A medida que ésta trabaja, se cede una parte del calor a los alrededores, o al disipador térmico (a temperatura T_c). Por definición, la eficiencia de una máquina térmica es:

$$\text{eficiencia} = \frac{\text{trabajo útil producido}}{\text{suministro de energía}} \times 100\%$$

El análisis basado en la segunda ley muestra que la eficiencia también se puede expresar como

$$\begin{aligned} \text{eficiencia} &= \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \times 100\% \\ &= \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\% \end{aligned}$$

Por consiguiente, la eficiencia de una máquina térmica está dada por la diferencia de temperatura entre el depósito de calor y el disipador térmico (ambos en kelvins), dividida entre la temperatura del depósito de calor. En la práctica se toma $(T_h - T_c)$ tan grande como sea posible, pero debido a que T_c no puede ser cero y T_h no puede ser infinito, la eficiencia de la máquina térmica nunca podrá ser de 100%.

En una planta generadora de energía eléctrica, el vapor sobrecalentado a unos 560°C (833 K) se utiliza para activar una turbina para la generación de electricidad. La temperatura del disipador térmico es alrededor de 38°C (o 311 K). La eficiencia está dada por

$$\begin{aligned} \text{eficiencia} &= \frac{833 \text{ K} - 311 \text{ K}}{833 \text{ K}} \times 100\% \\ &= 63\% \end{aligned}$$

En la práctica, debido a la fricción, la pérdida de calor y otras complicaciones, la eficiencia máxima de una turbina de vapor es cercana a 40%. Por lo tanto, para cada tonelada de carbón utilizado en una planta generadora de energía, 0.40 toneladas generan electricidad, en tanto que el resto termina calentando los alrededores.

dedores. Por conveniencia, se cambia la ecuación anterior multiplicándola por -1 y el signo $>$ se reemplaza por $<$:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}} < 0$$

Esta ecuación establece que para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y temperatura T , si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}}$ es menor que cero, el proceso debe ser espontáneo.

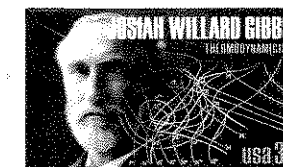
A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza otra función termodinámica denominada *energía libre de Gibbs* (G), o sólo *energía libre*:

$$G = H - TS \quad (18.9)$$

Todas las cantidades de la ecuación (18.9) son propiedades del sistema, y T es su temperatura. Note que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Igual que H y S , G es una función de estado.

² Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico estadounidense. Uno de los fundadores de la termodinámica. Gibbs fue un individuo modesto y reservado que pasó casi toda su vida profesional en la Universidad de Yale. Como publicó la mayoría de sus estudios en revistas poco conocidas, Gibbs nunca obtuvo el reconocimiento del que gozó su contemporáneo y admirador, James Maxwell. Incluso en la actualidad, muy poca gente que no está relacionada con el campo de la química y la física ha escuchado alguna vez acerca de Gibbs.

El cambio en el signo de desigualdad cuando se multiplica la ecuación por -1 es resultado de que $1 > 0$ y $-1 < 0$.



Estampilla conmemorativa del 2005 que rinde tributo a Gibbs.

El cambio de energía libre (ΔG) de un sistema para un proceso a *temperatura constante* es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18.10)$$

La palabra "libre" en el término "energía libre" no significa sin costo.

TABLA 18.2

Convenciones para estados estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	Presión de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G_f^\circ = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

* La forma alotrópica más estable a 25°C y 1 atm.

Entonces, la energía libre es la *energía disponible para realizar trabajo*. Así, si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), este hecho, por sí solo, garantiza que la reacción es espontánea, sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Observe que lo que se ha hecho es sólo organizar la expresión para el cambio de entropía del universo e igualar el cambio de energía libre del sistema (ΔG) con $-T\Delta S_{\text{univ}}$, por lo que la atención se centra en los cambios en el sistema. Ahora es posible resumir las condiciones para la espontaneidad y el equilibrio a temperatura y presión constantes en términos de ΔG como sigue:

$\Delta G < 0$	La reacción es espontánea en la dirección directa.
$\Delta G > 0$	La reacción es no espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.
$\Delta G = 0$	El sistema está en equilibrio. No hay un cambio neto.

Cambios de energía libre estándar

La *energía libre estándar de reacción* ($\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$) es el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar. En la tabla 18.2 se resumen las convenciones utilizadas por los químicos para definir los estados estándar de las sustancias puras y de las disoluciones. Para calcular $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$, se empieza con la siguiente ecuación



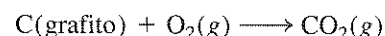
El cambio de energía libre estándar para esta reacción está dado por

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = [c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D)] - [a\Delta G_f^\circ(A) + b\Delta G_f^\circ(B)] \quad (18.11)$$

o, en general,

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) \quad (18.12)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos. El término ΔG_f° es la *energía libre estándar de formación* de un compuesto, es decir, es el cambio de energía libre que ocurre cuando se sintetiza 1 mol del compuesto a partir de sus elementos que se encuentran en estado estándar. Para la combustión del grafito:



el cambio de energía libre estándar [a partir de la ecuación (18.12)] es

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - [\Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

Como en el caso de la entalpía estándar de formación (página 246), se define como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma alotrópica estable, a 1 atm y 25°C. Entonces

$$\Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) = 0 \quad \text{y} \quad \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

Por lo tanto, en este caso el cambio de energía libre estándar para la reacción es igual numéricamente que la energía libre estándar de formación del CO_2 :

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)$$

El apéndice 3 enumera los valores de ΔG_f° para varios compuestos.

En el ejemplo 18.4 se muestran cálculos de los cambios de energía libre estándar.

Ejemplo 18.4

Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C.

- a) $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
 b) $2\text{MgO}(s) \longrightarrow 2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g)$

Estrategia Para calcular el cambio de la energía libre estándar, se buscan las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos que se encuentran en el apéndice 3 y se aplica la ecuación (18.2). Observe que todos los coeficientes estequiométricos no tienen unidades, de manera que $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$ está expresado en unidades de kJ/mol, y ΔG_f° para O_2 es cero porque es el elemento estable alotrópico a 1 atm y 25°C.

Solución a) De acuerdo con la ecuación (18.12), se escribe

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = [\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$$

Al sustituir los valores apropiados del apéndice 3:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reacción}}^\circ &= [(-394.4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] - [(-50.8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -818.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

b) La ecuación es

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = [2\Delta G_f^\circ(\text{Mg}) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^\circ(\text{MgO})]$$

A partir de los datos del apéndice 3 se escribe:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reacción}}^\circ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-569.6 \text{ kJ/mol})] \\ &= 1139 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Problemas similares: 18.17 y 18.18.

Ejercicio de práctica Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

- a) $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(l) \longrightarrow 2\text{HBr}(g)$
 b) $2\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$

Aplicaciones de la ecuación (18.10)

De acuerdo con la ecuación (18.10), para predecir el signo de ΔG se necesita determinar tanto ΔH como ΔS . Un valor negativo de ΔH (una reacción exotérmica) y un valor positivo de ΔS (una reacción que produce un aumento en los microestados del sistema) tienden a hacer negativo el valor de ΔG , aunque la temperatura también tiene influencia en la *dirección* de una reacción espontánea. Las cuatro posibilidades para esta relación son:

- Si tanto ΔH como ΔS son positivos, entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T\Delta S$ sea mayor en magnitud que ΔH . Esta condición se cumple cuando T es grande.
- Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, entonces ΔG siempre será positivo, independientemente de la temperatura.

TABLA 18.3 Factores que afectan el signo de ΔG en la relación ΔG = ΔH - TΔS

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción procede espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.	2HgO(s) → 2Hg(l) + O ₂ (g)
+	-	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.	3O ₂ (g) → 2O ₃ (g)
-	+	ΔG siempre es negativo. La reacción procede espontáneamente a todas las temperaturas.	2H ₂ O ₂ (ac) → 2H ₂ O(l) + O ₂ (g)
-	-	La reacción procede a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	NH ₃ (g) + HCl(g) → NH ₄ Cl(s)

- Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, entonces ΔG siempre será negativo, sin importar la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es negativo, entonces ΔG será negativo sólo cuando TΔS sea más pequeño en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

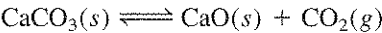
Las temperaturas que hacen que ΔG sea negativo en el primero y el último caso dependen de los valores específicos de ΔH y de ΔS del sistema. En la tabla 18.3 se resumen los efectos de las posibilidades recién descritas.

Antes de aplicar el cambio en la energía libre para predecir la espontaneidad de una reacción, es conveniente distinguir entre ΔG y ΔG°. Suponga que se lleva a cabo una reacción en disolución con todos los reactivos en sus estados estándar (es decir, todos a una concentración de 1 M). Tan pronto como comienza la reacción, la condición de estado estándar no existe más para los reactivos o productos debido a que sus concentraciones son diferentes de 1 M. En condiciones de estado no estándar, se debe utilizar el signo ΔG en vez del ΔG° para predecir la dirección de la reacción. El signo de ΔG°, por otro lado, dice si los productos o los reactivos son favorecidos cuando el sistema en reacción alcanza el equilibrio. Así, un valor negativo de ΔG° indica que la reacción favorece la formación del producto, en tanto que un valor positivo de ΔG° indica que habrá más reactivos que productos en equilibrio.

Ahora se considerarán dos aplicaciones específicas de la ecuación (18.10).

La temperatura y las reacciones químicas

El óxido de calcio (CaO), también llamado cal viva, es una sustancia inorgánica muy importante que se utiliza en la fabricación del acero, en la producción de calcio metálico, en la industria del papel, en el tratamiento de agua y en el control de la contaminación. Se prepara por la descomposición de la piedra caliza (CaCO₃) en un horno de alta temperatura (vea la página 782):



La reacción es reversible y el CaO se combina fácilmente con el CO₂ para formar CaCO₃. La presión del CO₂ en equilibrio con el CaCO₃ y el CaO aumenta con la temperatura. En la preparación industrial de la cal viva, el sistema nunca se mantiene en equilibrio; en realidad el CO₂ se elimina del horno en forma constante para desplazar el equilibrio de izquierda a derecha, lo que favorece la formación de óxido de calcio.

La información esencial para el químico práctico es la temperatura a la que se descompone el CaCO₃ de manera apreciable (es decir, la temperatura a la cual la reacción se hace espontánea). Se puede hacer un cálculo confiable de esta temperatura como se muestra a

En la sección 18.6 se verá una ecuación que relaciona ΔG° con la constante de equilibrio K.

El principio de Le Châtelier predice que la reacción directa endotérmica se verá favorecida por el calentamiento.

continuación. Con los datos del apéndice 3, primero se calcula ΔH° y ΔS° para la reacción a 25°C. Para la determinación de ΔH° se utiliza la ecuación (6.18):

ΔH° = [ΔH_f°(CaO) + ΔH_f°(CO₂)] - [ΔH_f°(CaCO₃)]
= [(-635.6 kJ/mol) + (-393.5 kJ/mol)] - (-1 206.9 kJ/mol)
= 177.8 kJ/mol

A continuación se utiliza la ecuación (18.6), para encontrar ΔS°:

ΔS° = [S°(CaO) + S°(CO₂)] - S°(CaCO₃)
= [(39.8 J/K · mol) + (213.6 J/K · mol)] - (92.9 J/K · mol)
= 160.5 J/K · mol

De la ecuación (18.10),

ΔG° = ΔH° - TΔS°

por lo que se obtiene

ΔG° = 177.8 kJ/mol - (298 K)(160.5 J/K · mol)(1 kJ / 1 000 J)
= 130.0 kJ/mol

Debido a que ΔG° es una cantidad grande positiva, se concluye que la reacción no favorece la formación de producto a 25°C (o 298 K). Efectivamente, la presión de CO₂ es tan baja a temperatura ambiente que no se puede medir. Para hacer negativo ΔG°, primero se tiene que encontrar la temperatura para la cual ΔG° es igual a cero, es decir,

0 = ΔH° - TΔS°

o $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$
 $= \frac{(177.8 \text{ kJ/mol})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}$
 $= 1\,108 \text{ K o } 835^\circ\text{C}$

A temperaturas mayores de 835°C, ΔG° se vuelve negativo, lo que indica que la reacción ahora favorece la formación de CaO y CO₂. Por ejemplo, a 840°C o 1 113 K,

ΔG° = ΔH° - TΔS°
= 177.8 kJ/mol - (1 113 K)(160.5 J/K · mol)(1 kJ / 1 000 J)
= -0.8 kJ/mol

Es necesario aclarar dos puntos respecto del cálculo anterior. Primero, se utilizaron los valores de ΔH° y de ΔS° a 25°C para calcular los cambios que ocurren a temperaturas mucho mayores. Debido a que tanto ΔH° como ΔS° cambian con la temperatura, esta aproximación no da un valor exacto de ΔG°, pero es un cálculo con un intervalo bastante bueno. Segundo, no se debe cometer el error de pensar que nada pasa por debajo de los 835°C y que a 835°C el CaCO₃ de repente comienza a descomponerse. Por lo contrario, el hecho de que ΔG° sea positivo a temperaturas por debajo de 835°C no significa que no se produce CO₂; lo que indica es que la presión del CO₂ gaseoso formado a esa temperatura será menor de 1 atm (el valor de su estado estándar; vea la tabla 18.2). Como se indica en la figura 18.7, la presión del CO₂ aumenta al principio en forma muy lenta con la temperatura y

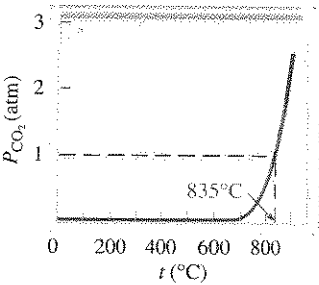


Figura 18.7 La presión de equilibrio de CO₂ a partir de la descomposición de CaCO₃, como una función de la temperatura. Esta curva se calcula al suponer que ΔH° y ΔS° de la reacción no cambian con la temperatura.

La constante de equilibrio de esta reacción es K_p = P_{CO₂}.

se hace más fácilmente cuantificable arriba de los 700°C. La importancia de los 835°C es que es la temperatura a la que la presión de equilibrio del CO₂ alcanza el valor de 1 atm. Por arriba de 835°C, la presión de equilibrio del CO₂ sobrepasa el valor de 1 atm.

Transiciones de fase

A la temperatura en que ocurre una transición de fase (el punto de fusión o el punto de ebullición) el sistema está en equilibrio ($\Delta G = 0$), por lo que la ecuación (18.10) queda

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

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

o

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Considere primero el equilibrio hielo-agua. Para la transición hielo \rightarrow agua, ΔH es el calor molar de fusión (vea la tabla 11.8) y T es el punto de fusión. Por lo tanto, el cambio de entropía es

$$\Delta S_{\text{hielo} \rightarrow \text{agua}} = \frac{6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}}$$

$$= 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

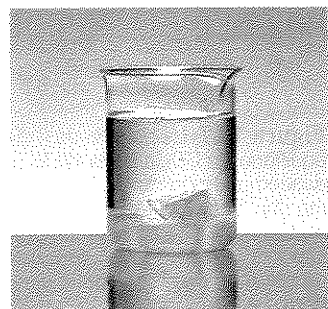
La fusión del hielo es un proceso endotérmico (ΔH es positivo), y la congelación del agua es exotérmico (ΔH es negativo).

Así, cuando 1 mol de hielo se funde a 0°C, hay un aumento de entropía de 22.0 J/K \cdot mol. Este aumento de entropía es congruente con el aumento de microestados del sólido al líquido. En el caso contrario, para la transición agua \rightarrow hielo, la disminución de entropía está dada por

$$\Delta S_{\text{agua} \rightarrow \text{hielo}} = \frac{-6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}}$$

$$= -22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Por lo general, en el laboratorio se realizan cambios unidireccionales, es decir, ya sea de hielo a agua o de agua a hielo. Con la ecuación $\Delta S = \Delta H/T$ es posible calcular el cambio de entropía en cada uno de los dos casos, siempre que la temperatura permanezca en 0°C. Para la transición agua \rightarrow vapor se aplica el mismo procedimiento. En este caso ΔH es el calor de vaporización y T es el punto de ebullición del agua. En el ejemplo 18.5 se analizan las transiciones de fase para el benceno.



Benceno líquido y sólido en equilibrio a 5.5°C.

Ejemplo 18.5

Los calores molares de fusión y vaporización del benceno son 10.9 kJ/mol y 31.0 kJ/mol, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para las transiciones sólido \rightarrow líquido y líquido \rightarrow vapor para el benceno. A 1 atm de presión, el benceno funde a 5.5°C y hierve a 80.1°C.

Estrategia En el punto de fusión, el benceno sólido y el benceno líquido están en equilibrio. Por lo tanto, $\Delta G = 0$. De la ecuación (18.10) se tiene $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ o $\Delta S = \Delta H/T$. Para calcular el cambio de entropía para la transición benceno sólido \rightarrow benceno líquido, se escribe $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T_f$. Aquí ΔH_{fus} es positivo para un proceso endotérmico, de manera que ΔS_{fus} también es positivo, lo esperado para una transición sólido a líquido. El mismo procedimiento se aplica para la transición del benceno líquido \rightarrow vapor de benceno. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

(continúa)

Solución El cambio de entropía para fundir 1 mol de benceno a 5.5°C es

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}$$

$$= \frac{(10.9 \text{ kJ/mol})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{(5.5 + 273) \text{ K}}$$

$$= 39.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

De manera similar, el cambio de entropía para hervir 1 mol de benceno a 80.1°C es

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}}}$$

$$= \frac{(31.0 \text{ kJ/mol})(1\,000 \text{ J/1 kJ})}{(80.1 + 273) \text{ K}}$$

$$= 87.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Verificación Como la vaporización crea más microestados que el proceso de fusión $\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{fus}}$.

Problema similar: 18.60.

Ejercicio de práctica Los calores molares de fusión y de vaporización del argón son 1.3 kJ/mol y 6.3 kJ/mol; los puntos de fusión y de ebullición del argón son -190°C y -186°C , respectivamente. Calcule los cambios de entropía para la fusión y la vaporización.

18.6 La energía libre y el equilibrio químico

Como se mencionó antes, durante el curso de una reacción química no todos los reactivos y productos estarán en sus estados estándar. En esta condición, la relación entre ΔG y ΔG° , la cual puede derivarse de la termodinámica, es

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (18.13)$$

en donde R es la constante de los gases (8.314 J/K \cdot mol), T es la temperatura absoluta de la reacción y Q es el cociente de reacción (vea la página 618). Se observa que ΔG depende de dos cantidades: ΔG° y $RT \ln Q$. Para una reacción dada a la temperatura T , el valor de ΔG° es fijo, pero el de $RT \ln Q$ no lo es porque Q varía de acuerdo con la composición de la mezcla de reacción. Considere dos casos especiales:

Caso 1: Un valor negativo grande de ΔG° tenderá a convertir a ΔG también en negativo. Por lo tanto, la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que una cantidad significativa de producto se haya formado. Hasta este momento, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente positivo para coincidir en magnitud con el término negativo ΔG° .

Caso 2: Si ΔG° tiene un valor grande positivo, tenderá a convertir a ΔG en positivo. Por ende, la reacción neta procederá de derecha a izquierda hasta que se haya formado una cantidad significativa de reactivo. En ese punto, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente negativo para coincidir en magnitud con el término positivo ΔG° .

Por definición, en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio. Entonces

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

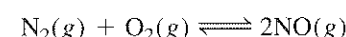
Tarde o temprano, una reacción reversible alcanzará el equilibrio.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (18.14)$$

En esta ecuación se utiliza K_p para los gases y K_c para las reacciones en disolución. Observe que cuanto mayor sea K , ΔG° será más negativo. Para los químicos, la ecuación (18.14) es una de las más importantes de la termodinámica porque permite calcular la constante de equilibrio de una reacción si se conoce el cambio de energía libre estándar, y viceversa.

Es importante el hecho de que la ecuación (18.14) relaciona la constante de equilibrio con el cambio de energía libre *estándar* ΔG° y no con el cambio de energía libre *real* ΔG . La energía libre real del sistema cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio. Por otra parte, ΔG° es constante para una reacción en particular a una temperatura dada. En la figura 18.8 se muestran los gráficos de energía libre de un sistema de reacción contra el grado de avance de reacción para dos tipos de reacciones. Como se observa, si $\Delta G^\circ < 0$, en el equilibrio hay mayor cantidad de productos que de reactivos. Por lo contrario, si $\Delta G^\circ > 0$, en el equilibrio habrá mayor cantidad de reactivos que de productos. En la tabla 18.4 se resumen las tres relaciones posibles que hay entre ΔG° y K , como lo predice la ecuación (18.14). Recuede esta importante distinción: es el signo de ΔG y no el de ΔG° el que determina la dirección de la espontaneidad de una reacción. El signo de ΔG° sólo se refiere a las cantidades relativas de productos y reactivos cuando se alcanza el equilibrio, no la dirección de la reacción neta.

Para reacciones con constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeñas, por lo general es muy difícil, cuando no imposible, conocer los valores de K midiendo las concentraciones de todas las especies reactivas. Considere, por ejemplo, la formación del óxido nítrico a partir de nitrógeno molecular y de oxígeno molecular:



A 25°C, la constante de equilibrio K_p es

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2}P_{\text{O}_2}} = 4.0 \times 10^{-31}$$

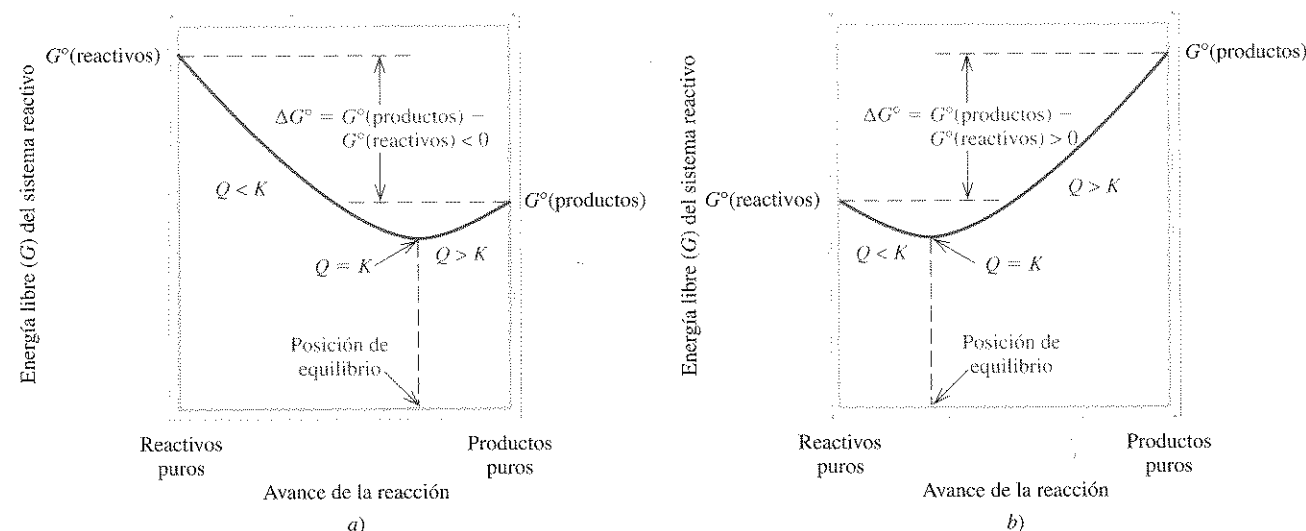
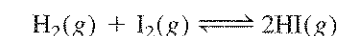


Figura 18.8 a) $\Delta G^\circ < 0$. En el equilibrio, hay una conversión significativa de reactivos a productos. b) $\Delta G^\circ > 0$. En el equilibrio, los reactivos están favorecidos sobre los productos. En ambos casos, la reacción neta hacia el equilibrio es de izquierda a derecha (reactivos a productos) si $Q < K$ y de derecha a izquierda (productos a reactivos) si $Q > K$. En equilibrio $Q = K$.

TABLA 18.4 Relación entre ΔG° y K como lo predice la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG°	Comentarios
> 1	Positivo	Negativo	Los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio.
$= 1$	0	0	Los productos y reactivos son igualmente favorecidos en el equilibrio.
< 1	Negativo	Positivo	Los reactivos están favorecidos sobre los productos en el equilibrio.

El valor tan pequeño de K_p significa que la concentración de NO en el equilibrio será demasiado baja. En ese caso, es mejor obtener la constante de equilibrio a partir de ΔG° . (Como se ha visto, ΔG° puede calcularse a partir de los valores de ΔH° y de ΔS° .) Por otra parte, la constante de equilibrio para la formación del yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular es cercana a la unidad, a temperatura ambiente:

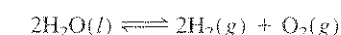


Para esta reacción es más fácil medir K_p y después calcular ΔG° , con la ecuación (18.14), que medir ΔH° y ΔS° y utilizar la ecuación (18.10).

En los ejemplos 18.6 a 18.8 se muestra el empleo de las ecuaciones (18.13) y (18.14).

Ejemplo 18.6

Utilizando los datos del apéndice 3, calcule la constante de equilibrio (K_p) para la siguiente reacción, a 25°C:



Estrategia De acuerdo con la ecuación (18.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar, es decir, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Por lo tanto, se necesita calcular primero ΔG° siguiendo el procedimiento del ejemplo 18.4. Después se podrá calcular K_p . ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución De acuerdo con la ecuación (18.12),

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reacción}}^\circ &= [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - [2\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Mediante la ecuación (18.14) se tiene

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{reacción}}^\circ &= -RT \ln K_p \\ 474.4 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_p \\ \ln K_p &= -191.5 \\ K_p &= e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84} \end{aligned}$$

Para calcular K_p teclee en su calculadora -191.5 y después presione la tecla etiquetada "e" o "inv(erse) ln x".

Comentario Esta constante de equilibrio tan pequeña es congruente con el hecho de que el agua no se descompone espontáneamente para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos a 25°C. Por lo tanto, un valor grande positivo de ΔG° favorece a los reactivos sobre los productos en el equilibrio.

Problemas similares: 18.23 y 18.26.

(continúa)

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio (K_p) para la reacción



a 25°C.

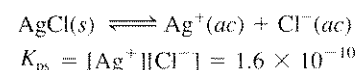
Ejemplo 18.7

En el capítulo 16 se analizó el producto de solubilidad de las sustancias ligeramente solubles. Utilizando el producto de solubilidad del cloruro de plata a 25°C (1.6×10^{-10}), calcule ΔG° para el proceso



Estrategia De acuerdo con la ecuación (18.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar; es decir, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Como éste es un equilibrio heterogéneo, el producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio. Se calcula el cambio de energía libre estándar a partir del valor de K_{ps} del AgCl. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución El equilibrio de solubilidad para AgCl es

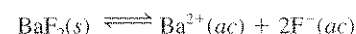


Por medio de la ecuación (18.14), se tiene

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4 \text{ J/mol} \\ &= \mathbf{56 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

Verificación ΔG° , grande y positivo, indica que AgCl es ligeramente soluble y que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda.

Ejercicio de práctica Calcule ΔG° para el siguiente proceso, a 25°C:



El K_{ps} de BaF_2 es 1.7×10^{-6} .

Ejemplo 18.8

La constante de equilibrio (K_p) para la reacción

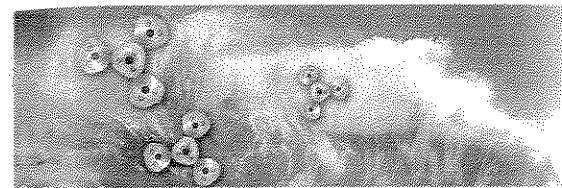


es 0.113 a 298 K, lo cual corresponde a un cambio de energía libre estándar de 5.40 kJ/mol.

En un experimento determinado, las presiones iniciales son $P_{\text{NO}_2} = 0.122 \text{ atm}$ y $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0.453 \text{ atm}$. Calcule ΔG para la reacción con esas presiones y prediga la dirección de la reacción neta hacia el equilibrio.

Estrategia A partir de la información dada se puede ver que ni el reactivo ni el producto están en su estado estándar de 1 atm. Para determinar la dirección de la reacción neta es necesario calcular el cambio de energía libre en condiciones no estándar (ΔG) mediante la ecuación (18.13) y el valor dado de ΔG° . Observe que las presiones parciales se expresan como cantidades adimensionales en el cociente de reacción Q_p debido a que están divididas entre el valor del estado estándar de 1 atm (vea la página 607 y la tabla 18.2).

(continúa)



LA QUÍMICA en acción

La termodinámica de una liga

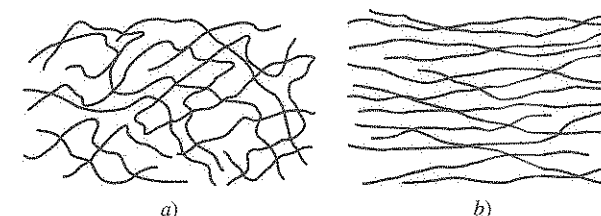
Es conocido por todos cuán útil puede ser una liga de hule. Pero no todo el mundo está consciente de que una liga tiene algunas propiedades termodinámicas interesantes basadas en su estructura.

Usted puede llevar a cabo fácilmente los siguientes experimentos con una liga de hule que tenga al menos 0.5 cm de ancho. Estire con rapidez la liga y después presiónela contra sus labios. Sentirá un ligero efecto de calor. Después, invierta el proceso. Estire la liga y sosténgala en esa posición unos cuantos segundos. Luego con rapidez libere la tensión y presione la liga contra sus labios. Esta vez sentirá un efecto ligeramente refrescante. El análisis de la termodinámica de estos dos experimentos nos puede decir algo acerca de la estructura molecular del hule.

Al reordenar la ecuación (18.10) ($\Delta G = \Delta H = T\Delta S$) resulta

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

El efecto de calor (un proceso exotérmico) debido al estiramiento significa que $\Delta H < 0$, y dado que el estiramiento es no espontáneo (es decir, $\Delta G > 0$ y $-\Delta G < 0$) $T\Delta S$ debe ser negativo. Debido a que T , la temperatura absoluta, siempre es posi-



a) Moléculas de hule en su estado normal. Observe el alto grado de desorden (entropía alta). b) Bajo tensión, las moléculas se alinean y la distribución se vuelve mucho más ordenada (entropía baja).

va, se concluye que ΔS producto del estiramiento debe ser negativo, y por lo tanto el hule en su estado natural es más intrincado (tiene más microestados) que cuando está bajo tensión.

Cuando la tensión es liberada, la liga estirada regresa espontáneamente a su forma original; esto es, ΔG es negativo y $-\Delta G$ es positivo. El efecto refrescante significa que es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), de tal manera que $T\Delta S$ es positivo. Así, la entropía de la liga de hule se incrementa cuando pasa de la forma estirada a su estado natural.

Solución A partir de la ecuación (18.3) se puede escribir

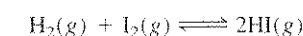
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q_p \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0.122)^2}{0.453} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8.46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3.06 \times 10^3 \text{ J/mol} = \mathbf{-3.06 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

Como $\Delta G < 0$, la reacción neta procede de izquierda a derecha para alcanzar el equilibrio.

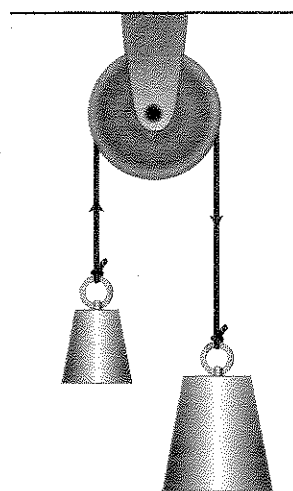
Verificación Observe que aunque $\Delta G^\circ > 0$, puede hacerse que la reacción favorezca inicialmente la formación del producto teniendo una pequeña concentración (presión) del producto comparada con la del reactivo. Confirme la predicción al mostrar que $Q_p < K_p$.

Problemas similares: 18.27, 18.28.

Ejercicio de práctica ΔG° para la reacción



es 2.60 kJ/mol a 25°C. En un experimento inicial, las presiones iniciales son $P_{\text{H}_2} = 4.26 \text{ atm}$, $P_{\text{I}_2} = 0.024 \text{ atm}$ y $P_{\text{HI}} = 0.23 \text{ atm}$. Calcule ΔG para la reacción y prediga la dirección de la reacción neta.



Una analogía mecánica para reacciones acopladas. Se puede hacer que el peso más pequeño se mueva hacia arriba (un proceso no espontáneo) al acoplarlo con la caída de un peso mayor.

El precio que se paga por este procedimiento es la lluvia ácida.

18.7 La termodinámica en los sistemas vivos

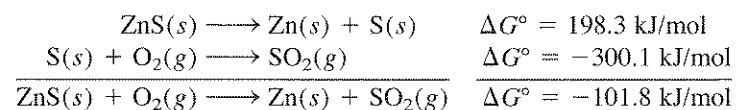
Muchas reacciones bioquímicas tienen valor positivo de ΔG° ; sin embargo, son esenciales para la vida. En los sistemas vivos estas reacciones están acopladas con algún proceso energéticamente favorable, que tiene un valor negativo de ΔG° . El principio de *reacciones acopladas* se basa en un concepto sencillo: se puede utilizar una reacción favorable termodinámicamente para producir otra reacción no favorable. Considere un proceso industrial. Suponga que se desea extraer zinc a partir del mineral esfalerita (ZnS). La siguiente reacción no se lleva a cabo, debido a que tiene un gran valor positivo de ΔG° :



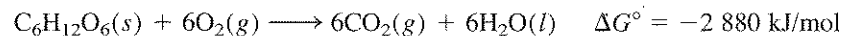
Por otra parte, la combustión del azufre para formar dióxido de azufre sí es favorecida como consecuencia de su gran valor negativo de ΔG° :



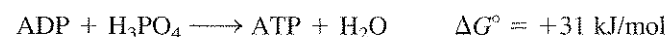
Mediante el acoplamiento de estas dos reacciones es posible llevar a cabo la separación del zinc a partir del sulfuro de zinc. En la práctica, se calienta el ZnS en presencia de aire de manera que la tendencia del S a formar SO_2 promueva la descomposición del ZnS :



Las reacciones acopladas tienen un papel primordial en la supervivencia de la raza humana. En los sistemas biológicos, las enzimas facilitan una gran cantidad de reacciones que son no espontáneas. Por ejemplo, en el cuerpo humano, las moléculas alimenticias, representadas por la glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), se convierten en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo, liberando una gran cantidad de energía libre:



En una célula viva esta reacción no procede en una sola etapa (como sucedería al quemar glucosa en una flama); con la participación de las enzimas la molécula de glucosa se rompe en una serie de etapas. Gran parte de la energía libre que se libera durante el proceso se utiliza para formar trifosfato de adenosina (ATP) a partir de difosfato de adenosina (ADP) y ácido fosfórico (figura 18.9):



La función del ATP es almacenar energía hasta que la necesite alguna célula. En condiciones adecuadas, el ATP se hidroliza para formar ADP y ácido fosfórico, con lo cual se des-

Figura 18.9 Estructura del ATP y ADP en formas ionizadas. El grupo adenina está en azul, el grupo ribosa en negro y el grupo fosfato en rojo. Observe que el ADP tiene un grupo fosfato menos que el ATP.

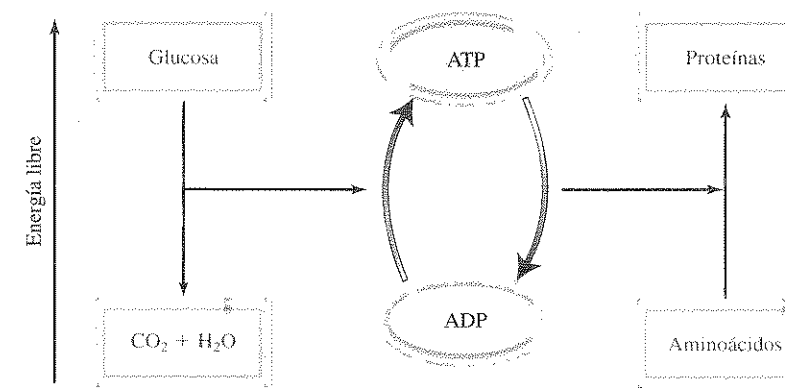
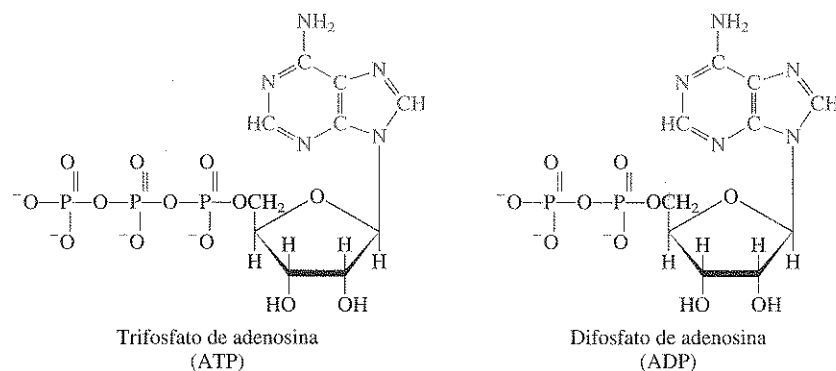
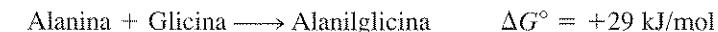


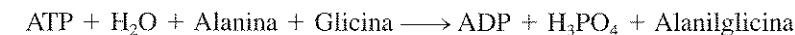
Figura 18.10 Representación esquemática de la síntesis del ATP y sus reacciones acopladas en los sistemas vivos. La conversión de la glucosa en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo libera energía libre. La energía libre liberada se utiliza para convertir ADP en ATP. Las moléculas de ATP se utilizan como una fuente de energía para generar reacciones desfavorables, como la síntesis de proteínas a partir de los aminoácidos.

prenden 31 kJ/mol de energía libre, que puede utilizarse en reacciones que no son favorables energéticamente, como la síntesis de proteínas.

Las proteínas son polímeros formados por aminoácidos. Los pasos para la síntesis de una molécula de proteína incluyen la unión de aminoácidos individuales. Considere la formación del dipéptido (una unidad formada por dos aminoácidos) alanilglicina a partir de alanina y glicina. Esta reacción representa el primer paso en la síntesis de una molécula de proteína:



Como se ve, esta reacción es no espontánea, y en el equilibrio sólo se formaría una pequeña cantidad del dipéptido. Sin embargo, con la participación de una enzima, la reacción se acopla con la hidrólisis del ATP como sigue:



El cambio total de energía libre está dado por $\Delta G^\circ = -31 \text{ kJ/mol} + 29 \text{ kJ/mol} = -2 \text{ kJ/mol}$, lo que significa que la reacción acoplada es espontánea, y en estas condiciones se formará una cantidad apreciable de alanilglicina. En la figura 18.10 se muestra la conversión entre ATP-ADP que actúa como almacenamiento de energía (del metabolismo) y liberación de energía libre (de la hidrólisis del ATP) para que ocurran las reacciones esenciales.

Resumen de datos y conceptos

1. La entropía se describe como una medida del desorden de un sistema. Cualquier proceso espontáneo debe conducir a un aumento neto de la entropía del universo (segunda ley de la termodinámica).
2. La entropía estándar de una reacción química se puede calcular a partir de las entropías absolutas de los reactivos y de los productos.
3. La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
4. En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es menor que cero para un proceso espontáneo y mayor que cero para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio, $\Delta G = 0$.
5. Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
6. El cambio de energía libre estándar para una reacción, ΔG° , se obtiene a partir de las energías libres estándar de formación de los reactivos y los productos.
7. La constante de equilibrio de una reacción y el cambio de energía libre estándar de la reacción se relacionan mediante la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
8. La mayor parte de las reacciones biológicas son no espontáneas. Ocurren por la hidrólisis del ATP, para la cual ΔG° es negativo.

Palabras clave

Energía libre (G), p. 797
Energía libre de Gibbs (G),
p. 797

Energía libre estándar de formación (ΔG_f°), p. 798
Energía libre estándar de reacción ($\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$), p. 798

Entropía (S), p. 785
Entropía estándar de una reacción ($\Delta S_{\text{reacción}}^\circ$), p. 791

Segunda ley de la termodinámica, p. 790
Tercera ley de la termodinámica, p. 794

Preguntas y problemas

Procesos espontáneos y entropía

Preguntas de repaso

- 18.1 Explique el significado de que un proceso sea espontáneo. Dé dos ejemplos de procesos espontáneos y dos ejemplos de procesos no espontáneos.
- 18.2 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son? *a)* disolver sal de mesa (NaCl) en sopa caliente; *b)* escalar el Monte Everest; *c)* esparcir una fragancia en un cuarto destapando una botella de perfume; *d)* separar helio y neón de una mezcla de gases.
- 18.3 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son a una temperatura dada?
- a)* $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(ac)$ disolución saturada
b) $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(ac)$ disolución no saturada
c) $\text{NaNO}_3(s) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNO}_3(ac)$ disolución sobresaturada
- 18.4 Defina la entropía. ¿Cuáles son las unidades de la entropía?
- 18.5 ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?
- a)* Un sólido se funde.
b) Un líquido se congela.
c) Un líquido hierve.
d) Un vapor se convierte en un sólido.
e) Un vapor se condensa en un líquido.
f) Un sólido sublima.
g) La urea se disuelve en agua.

Problemas

- 18.6 En relación con la figura 18.1*a*), calcule la probabilidad de que todas las moléculas se encuentren en el mismo recipiente si su número es: *a)* 6, *b)* 60, *c)* 600.

La segunda ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

- 18.7 Enuncie la segunda ley de la termodinámica con palabras y exprese matemáticamente.
- 18.8 Enuncie la tercera ley de la termodinámica y explique su utilidad para calcular los valores de entropía.

Problemas

- 18.9 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, seleccione la que tenga el mayor valor de entropía a 25°C. Se utiliza la misma cantidad molar para hacer la comparación. Explique en qué basó su elección. *a)* Li(*s*) o Li(*l*); *b)* C₂H₅OH(*l*) o CH₃OCH₃(*l*) (*Sugerencia:* ¿Cuál de esas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno?); *c)* Ar(*g*) o Xe(*g*); *d)* CO(*g*) o CO₂(*g*); *e)* O₂(*g*) u O₃(*g*); *f)* NO₂(*g*) o N₂O₄(*g*).
- 18.10 Acomode las siguientes sustancias (1 mol de cada una) en orden de entropía creciente a 25°C: *a)* Ne(*g*), *b)* SO₂(*g*), *c)* Na(*s*), *d)* NaCl(*s*), *e)* H₂(*g*). Dé las razones que justifiquen el orden establecido.
- 18.11 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:
- a)* $\text{S}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_2(g)$
b) $\text{MgCO}_3(s) \longrightarrow \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$
- 18.12 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:
- a)* $\text{H}_2(g) + \text{CuO}(s) \longrightarrow \text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$
b) $2\text{Al}(s) + 3\text{ZnO}(s) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{Zn}(s)$
c) $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- 18.13 Sin consultar el apéndice 3, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones. Dé las razones que justifiquen su predicción.
- a)* $2\text{KClO}_4(s) \longrightarrow 2\text{KClO}_3(s) + \text{O}_2(g)$
b) $\text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$
c) $2\text{Na}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{NaOH}(ac) + \text{H}_2(g)$
d) $\text{N}_2(g) \longrightarrow 2\text{N}(g)$
- 18.14 Diga si se espera que el signo del cambio de entropía sea positivo o negativo para cada uno de los siguientes procesos y justifique su predicción.
- a)* $\text{PCl}_3(l) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{PCl}_5(s)$
b) $2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
c) $\text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{H}(g)$
d) $\text{U}(s) + 3\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{UF}_6(s)$

Energía libre de Gibbs

Preguntas de repaso

- 18.15 Defina energía libre. ¿Cuáles son sus unidades?
- 18.16 ¿Por qué es más conveniente predecir la dirección de una reacción en términos de ΔG_{sist} que en términos de ΔS_{univ} ? ¿En qué condiciones se utiliza ΔG_{sist} para predecir la espontaneidad de una reacción?

Problemas

- 18.17 Calcule ΔG° para las siguientes reacciones a 25°C:
- a)* $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g)$
b) $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$
c) $2\text{C}_2\text{H}_2(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
(*Sugerencia:* Busque las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos en el apéndice 3.)
- 18.18 Calcule ΔG° para las siguientes reacciones a 25°C:
- a)* $2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{MgO}(s)$
b) $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{SO}_3(g)$
c) $2\text{C}_2\text{H}_6(g) + 7\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{CO}_2(g) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$
Para los datos termodinámicos consulte el apéndice 3.
- 18.19 A partir de los valores de ΔH y ΔS , prediga cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas a 25°C. Reacción A: $\Delta H = 10.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = 30 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; reacción B: $\Delta H = 1.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = -113 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Si las reacciones son no espontáneas a 25°C, ¿a qué temperatura puede hacerse espontánea cada una?
- 18.20 Encuentre la temperatura a la cual serán espontáneas las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS : *a)* $\Delta H = -126 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 84 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; *b)* $\Delta H = -11.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -105 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$.

Energía libre y equilibrio químico

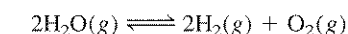
Preguntas de repaso

- 18.21 Explique la diferencia entre ΔG y ΔG° .
- 18.22 Explique por qué la ecuación (18.14) tiene gran importancia en química.

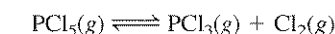
Problemas

- 18.23 Calcule K_p para la siguiente reacción a 25°C:
- $$\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{HI}(g) \quad \Delta G^\circ = 2.60 \text{ kJ/mol}$$
- 18.24 La K_w para la autoionización del agua a 25°C,
- $$\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}^+(ac) + \text{OH}^-(ac)$$
- K_w es 1.0×10^{-14} . ¿Cuál es el valor de ΔG° para este proceso?
- 18.25 Considere la siguiente reacción a 25°C:
- $$\text{Fe}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(ac) + 2\text{OH}^-(ac)$$
- Calcule ΔG° para la reacción, la K_{ps} para el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es 1.6×10^{-14} .

- 18.26 Calcule ΔG° y K_p para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C.

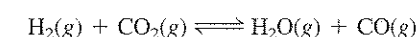


- 18.27 *a)* Calcule ΔG° y K_p para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C. Los valores de ΔG_f° son 0 para el Cl₂(*g*), -286 kJ/mol para el PCl₃(*g*) y -325 kJ/mol para el PCl₅(*g*).



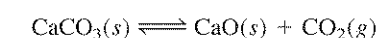
- b)* Calcule ΔG para la reacción si las presiones parciales de la mezcla inicial son $P_{\text{PCl}_5} = 0.0029 \text{ atm}$, $P_{\text{PCl}_3} = 0.27 \text{ atm}$ y $P_{\text{Cl}_2} = 0.40 \text{ atm}$.

- 18.28 La constante de equilibrio (K_p) para la reacción



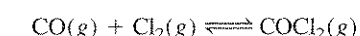
- es 4.40 a 2 000 K. *a)* Calcule ΔG° para la reacción. *b)* Calcule ΔG para la reacción cuando las presiones parciales son $P_{\text{H}_2} = 0.25 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.78 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.66 \text{ atm}$ y $P_{\text{CO}} = 1.20 \text{ atm}$.

- 18.29 Considere la descomposición del carbonato de calcio:



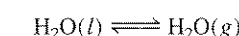
- Calcule la presión del CO₂, en atm, en un proceso en equilibrio: *a)* a 25°C y *b)* a 800°C. Suponga que $\Delta H^\circ = 177.8 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S^\circ = 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ para el intervalo de la temperatura.

- 18.30 La constante de equilibrio K_p para la reacción



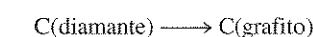
- es 5.62×10^{35} a 25°C. Calcule ΔG_f° para el COCl₂ a 25°C.

- 18.31 A 25°C, ΔG° para el proceso



- es 8.6 kJ/mol. Calcule la presión de vapor del agua a esa temperatura.

- 18.32 Calcule ΔG° para el proceso



- ¿Es favorable la formación de grafito a partir del diamante a 25°C? De ser así, ¿por qué los diamantes no se convierten en grafito con el tiempo?

Termodinámica en los sistemas vivos

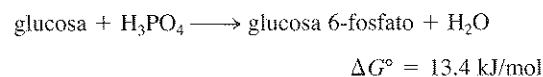
Preguntas de repaso

- 18.33 ¿Qué es una reacción acoplada? ¿Cuál es su importancia en las reacciones biológicas?
- 18.34 ¿Cuál es la función del ATP en las reacciones biológicas?

Problemas

- 18.35 Respecto del proceso metabólico que involucra la glucosa, en la página 808, calcule el número máximo de moles de ATP que se pueden sintetizar a partir del ADP por la ruptura de un mol de glucosa.

- 18.36 En el metabolismo de la glucosa, el primer paso consiste en la conversión de glucosa a glucosa 6-fosfato:



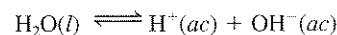
Como ΔG° es positivo, esta reacción no favorece la formación de productos. Muestre cómo ocurre esta reacción mediante el acoplamiento con la hidrólisis del ATP. Escriba una ecuación para la reacción acoplada y calcule la constante de equilibrio para el proceso acoplado.

Problemas adicionales

- 18.37 Explique la siguiente rima infantil en función de la segunda ley de la termodinámica.

Humpty Dumpty, sentado en un muro;
Humpty Dumpty de muy alto cayó.
Todos los caballos y los hombres del rey
Nunca a Humpty pudieron subir otra vez.

- 18.38 Calcule ΔG para la reacción



a 25°C, en las siguientes condiciones:

- a) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$
b) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
c) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$
d) $[\text{H}^+] = 3.5 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M}$

- 18.39 ¿Cuáles de las siguientes funciones termodinámicas están asociadas sólo a la primera ley de la termodinámica: S , E , G y H ?

- 18.40 Un estudiante mezcló 1 g de cada uno de los compuestos A, B y C en un recipiente y encontró que no ocurrió cambio alguno después de una semana. Explique por qué no ocurrió alguna reacción. Suponga que A, B y C son líquidos totalmente miscibles.

- 18.41 Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio para la reacción $\text{AgI}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{I}^-(ac)$ a 25°C. Compare su resultado con el valor de K_{ps} de la tabla 16.2.

- 18.42 Prediga los signos de ΔH , ΔS y ΔG para los sistemas en donde ocurren los siguientes procesos a 1 atm: a) fusión del amoníaco a -60°C, b) fusión del amoníaco a -77.7°C, c) fusión del amoníaco a -100°C. (El punto de fusión normal del amoníaco es -77.7°C.)

- 18.43 Considere los siguientes hechos: el agua se congela espontáneamente a -5°C y 1 atm, y el hielo tiene una estructura más ordenada que el agua líquida. Explique cómo un proceso espontáneo puede llevar a una disminución de entropía.

- 18.44 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se disuelve en agua de manera espontánea y endotérmica. ¿Qué se deduce respecto del signo de ΔS para el proceso de disolución?

- 18.45 Calcule la presión, en el equilibrio, del CO_2 debida a la descomposición del carbonato de bario (BaCO_3) a 25°C.

- 18.46 a) La regla de Trouton establece que la proporción entre el calor molar de vaporización de un líquido (ΔH_{evap}) y su punto de ebullición en kelvins es aproximadamente 90 J/K · mol. Utilice los siguientes datos para mostrar que en estos casos sí se cumple y explique por qué la regla de Trouton es verdadera:

	$t_{\text{bp}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{\text{evap}}(\text{kJ/mol})$
Benceno	80.1	31.0
Hexano	68.7	30.8
Mercurio	357	59.0
Tolueno	110.6	35.2

b) Utilice los valores de la tabla 11.6 para calcular la misma relación para el etanol y el agua. Explique por qué la regla de Trouton no se aplica a estas dos sustancias tan bien como a otros líquidos.

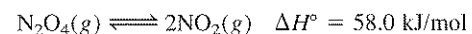
- 18.47 En relación con el problema anterior, explique por qué la relación es mucho menor que 90 J/K · mol para el HF líquido.

- 18.48 El monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) son gases contaminantes que se encuentran en las emisiones de los automóviles. En condiciones idóneas, se puede hacer reaccionar a estos gases para producir nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) que es menos dañino. a) Escriba una ecuación para esta reacción. b) Identifique el agente oxidante y el reductor. c) Calcule la K_p para la reacción a 25°C. d) En condiciones atmosféricas normales, las presiones parciales son $P_{\text{N}_2} = 0.80 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}_2} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ atm}$ y $P_{\text{NO}} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ atm}$. Calcule Q_p y prediga la dirección hacia la cual procederá la reacción. e) ¿El aumento de la temperatura favorecerá la formación de N_2 y CO_2 ?

- 18.49 Para las reacciones que ocurren en condiciones de estado estándar, la ecuación (18.10) adquiere la forma $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. a) Suponga que ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura y obtenga la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio a T_1 y T_2 , respectivamente. b) Dado que a 25°C, K_c es 4.63×10^{-3} para la reacción

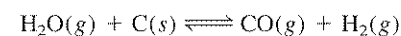


calcule la constante de equilibrio a 65°C.

- 18.50 En la tabla 16.2 se muestra la K_{ps} del AgCl. ¿Cuál es su valor a 60°C? [Sugerencia: Se necesita el resultado del problema 18.49a) y los datos del apéndice 3 para calcular ΔH° .]

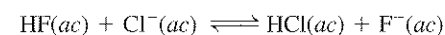
- 18.51 ¿En qué condiciones el valor de la entropía estándar de una sustancia es cero? ¿Es posible que alguna sustancia tenga un valor negativo de entropía estándar?

- 18.52 El gas de agua, que es una mezcla de H_2 y CO, es un combustible que se produce mediante la reacción de vapor de agua con coque calentado al rojo (el coque es un subproducto de la destilación del alquitrán):



A partir de los datos del apéndice 3, calcule la temperatura a la cual la reacción comienza a favorecer la formación de productos.

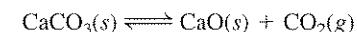
- 18.53 Considere la siguiente reacción ácido-base de Brønsted a 25°C:



a) Prediga si la K será mayor o menor que la unidad. b) ¿Cuál de los dos, ΔS° o ΔH° , tendrá mayor contribución para el valor de ΔG° ? c) ¿Se espera que ΔH° sea positivo o negativo?

- 18.54 La cristalización del acetato de sodio, a partir de una disolución sobresaturada, ocurre de manera espontánea (vea la página 504). ¿Qué se puede deducir respecto de los signos de ΔS y ΔH ?

- 18.55 Considere la descomposición térmica del CaCO_3 :



Las presiones de vapor del CO_2 en el equilibrio son 22.6 mmHg a 700°C y 1 829 mmHg a 950°C. Calcule la entalpía estándar de la reacción [Sugerencia: Consulte el problema 18.49a).]

- 18.56 Cierta reacción es espontánea a 72°C. Si el cambio de entalpía para la reacción es de 19 kJ/mol, ¿cuál es el mínimo valor de ΔS (en J/K · mol) para la reacción?

- 18.57 Prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones:

- a) $\text{Zn}(s) + 2\text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{ZnCl}_2(ac) + \text{H}_2(g)$
b) $\text{O}(g) + \text{O}(g) \longrightarrow \text{O}_2(g)$
c) $\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$
d) $2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$

- 18.58 La reacción $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$ procede espontáneamente a 25°C, aunque hay una disminución en el desorden del sistema (los gases se convierten en un sólido). Explique.

- 18.59 Utilice los siguientes datos para determinar el punto de ebullición normal del mercurio, en kelvins. ¿Qué suposiciones se deben hacer para realizar el cálculo?

$$\text{Hg}(l): \quad \Delta H_f^\circ = 0 \text{ (por definición)}$$

$$S^\circ = 77.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

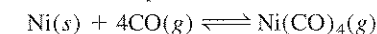
$$\text{Hg}(g): \quad \Delta H_f^\circ = 60.78 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\circ = 174.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- 18.60 El calor molar de vaporización del etanol es 39.3 kJ/mol y su punto de ebullición es de 78.3°C. Calcule ΔS para la evaporación de 0.50 moles de etanol.

- 18.61 Se sabe que cierta reacción tiene un valor de ΔG° de -122 kJ/mol. ¿Esta reacción ocurrirá sólo con mezclar los reactivos?

- 18.62 En el proceso Mond para la purificación del níquel, el monóxido de carbono reacciona con níquel caliente para producir $\text{Ni}(\text{CO})_4$, que es un gas y, por lo tanto, puede separarse de las impurezas sólidas:



Las energías libres estándar de formación de $\text{CO}(g)$ y $\text{Ni}(\text{CO})_4(g)$ son -137.3 kJ/mol y -587.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C. Suponga que ΔG_f° es independiente de la temperatura.

- 18.63 Calcule ΔG° y K_p para los siguientes procesos a 25°C:

- a) $\text{H}_2(g) + \text{Br}_2(l) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(g)$
b) $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(l) \rightleftharpoons \text{HBr}(g)$

Analice las diferencias de los valores de ΔG° y K_p que se obtienen en a) y b).

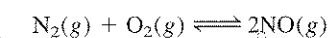
- 18.64 Calcule la presión de O_2 (en atm) sobre una muestra de NiO a 25°C si $\Delta G^\circ = 212 \text{ kJ/mol}$ para la reacción



- 18.65 Comente la frase: "Con sólo hablar de la entropía, aumenta su valor en el universo."

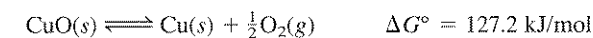
- 18.66 ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es falsa para una reacción con un valor negativo de ΔG° ? a) La constante de equilibrio K es mayor que uno, b) la reacción es espontánea cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, y c) la reacción siempre es exotérmica.

- 18.67 Considere la reacción



Si el valor de ΔG° para la reacción a 25°C es 173.4 kJ/mol, a) calcule la energía libre estándar de formación del NO, y b) calcule K_p para la reacción. c) Una de las sustancias iniciales para la formación del esmog es el NO. Suponga que la temperatura en el motor de un automóvil en marcha es 1 100°C, calcule K_p para la reacción anterior. d) Es bien sabido por los agricultores que los relámpagos ayudan a la producción de mejores cosechas. ¿Por qué?

- 18.68 El calentamiento del óxido de cobre(II) a 400°C no produce una cantidad apreciable de Cu:

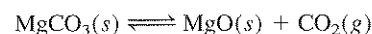


Sin embargo, si esta reacción se acopla con la conversión de grafito en monóxido de carbono, se vuelve espontánea. Escriba una ecuación para el proceso acoplado y calcule la constante de equilibrio para la reacción acoplada.

- 18.69 El motor de un automóvil que pesa 1 200 kg se diseñó para funcionar con octano (C_8H_{18}), cuya entalpía de combustión es 5 510 kJ/mol. Si el automóvil sube por una pendiente, calcule la altura máxima (en metros) a la cual puede llegar el automóvil con 1.0 galón del combustible. Suponga que la temperatura de los cilindros del motor es de 2 200°C y la temperatura de salida es de 760°C e ignore cualquier forma de fricción. La masa de 1 galón de combustible es 3.1 kg. [Sugerencia: Vea la sección "La química en acción" de la página 796. El

trabajo realizado por un automóvil en marcha sobre una distancia vertical es mgh , donde m es la masa del automóvil en kg, g es la aceleración debida a la gravedad (9.81 m/s^2) y h es la altura, en metros.]

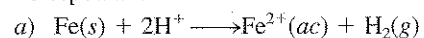
- 18.70 Considere la descomposición del carbonato de magnesio:



Calcule la temperatura a la cual la descomposición comienza a favorecer los productos. Suponga que tanto ΔH° como ΔS° son independientes de la temperatura.

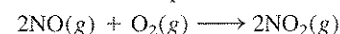
- 18.71 a) A través de los años ha habido numerosas declaraciones respecto de “máquinas de movimiento perpetuo”, máquinas que producen trabajo útil sin insumo alguno de energía. Explique por qué la primera ley de la termodinámica no permite la posibilidad de que existan dichas máquinas. b) Otra clase de máquina, denominada algunas veces de “movimiento perpetuo de segunda clase”, opera como sigue. Suponga que un trasatlántico navega tomando agua del océano y de la que obtiene calor, que convierte en energía eléctrica con la cual se mueve el barco y regresa el agua al océano. Este proceso no viola la primera ley de la termodinámica, ya que no se crea energía, pues la energía del océano simplemente se convierte en energía eléctrica. Muestre mediante la segunda ley de la termodinámica que no es posible la construcción de dicha máquina.

- 18.72 La serie de actividades en la sección 4.4 muestra que la reacción a) es espontánea, en tanto que la reacción b) es no espontánea a 25°C :



Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio de estas reacciones y confirme que la serie de actividad es correcta.

- 18.73 La constante de velocidad para la reacción elemental



es $7.1 \times 10^9 / M^2 \cdot s$ a 25°C . ¿Cuál es la constante de velocidad para la reacción inversa a la misma temperatura?

- 18.74 Se ha descrito la siguiente reacción como la causante de los depósitos de azufre que se forman en las zonas volcánicas (vea la página 762):



También se puede utilizar para eliminar el SO_2 de los gases de salida de las plantas generadoras de energía.

- a) Identifique a qué tipo de reacción redox representa. b) Calcule la constante de equilibrio (K_p) a 25°C y comente si realmente se puede utilizar este método para eliminar el SO_2 . c) ¿Este procedimiento sería más o menos efectivo a una temperatura mayor?

- 18.75 Describa dos formas para medir ΔG° de una reacción.

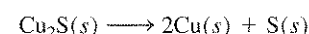
- 18.76 La siguiente reacción representa la eliminación del ozono en la estratosfera:



Calcule la constante de equilibrio (K_p) para la reacción. En vista de la magnitud de la constante de equilibrio, explique por qué esta reacción no se considera como la mayor causa de la disminución del ozono, en ausencia de contaminantes generados por el hombre, como los óxidos de nitrógeno y los CFC. Suponga que la temperatura de la estratosfera es de -30°C y ΔG_f° es independiente de la temperatura.

- 18.77 Un cubo de hielo de 74.6 g flota en el océano Ártico. La temperatura y la presión del sistema y los alrededores son de 1 atm y 0°C . Calcule ΔS_{sist} , ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la fusión del cubo de hielo. A partir de ΔS_{univ} , ¿qué se concluye respecto de la naturaleza del proceso? (El calor molar de fusión del agua es 6.01 kJ/mol .)

- 18.78 Comente sobre la posibilidad de extraer cobre por el calentamiento del mineral calcocita (Cu_2S):



Calcule ΔG° para la reacción total si el proceso anterior se acopla con la conversión de azufre a dióxido de azufre. Se sabe que $\Delta G_f^\circ(\text{Cu}_2\text{S}) = -86.1 \text{ kJ/mol}$.

- 18.79 El transporte activo es un proceso mediante el cual se transfiere una sustancia desde una región de menor concentración hacia una de mayor concentración. Éste es un proceso no espontáneo y se debe acoplar con un proceso espontáneo, como la hidrólisis del ATP. Las concentraciones de los iones K^+ en el plasma sanguíneo y en las células nerviosas son 15 mM y 400 mM , respectivamente ($1 \text{ mM} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Utilice la ecuación (18.13) para calcular ΔG para el proceso a la temperatura fisiológica de 37°C :



En este cálculo, el término ΔG° se puede igualar a cero. ¿Cómo se justifica esto?

- 18.80 Se necesitan grandes cantidades de hidrógeno para la síntesis de amoníaco. En un método para obtener hidrógeno se incluye la reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua a 300°C en presencia de un catalizador de cobre-zinc:



Calcule la constante de equilibrio (K_p) para la reacción y la temperatura a la cual se favorece la formación de CO y H_2O . ¿Se obtendrá una K_p mayor, a la misma temperatura, si se utiliza un catalizador más eficiente?

- 18.81 Considere dos ácidos carboxílicos (ácidos que contienen el grupo $-\text{COOH}$): CH_3COOH (ácido acético, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) y CH_2ClCOOH (ácido cloroacético, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$). a) Calcule ΔG° para la ionización de estos ácidos a 25°C . b) A partir de la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, se observa que el término entalpía (ΔH°) y el término de la temperatura que multiplica a la entropía ($T\Delta S^\circ$) contribuyen al valor del término ΔG° . A conti-

nuación se muestran estas contribuciones para los dos ácidos:

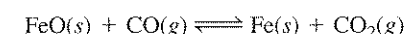
	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$T\Delta S^\circ(\text{kJ/mol})$
CH_3COOH	-0.57	-27.6
CH_2ClCOOH	-4.7	-21.1

¿Cuál es el término dominante en la determinación del valor de ΔG° (y, por lo tanto, de la K_a del ácido)? c) ¿Qué procesos contribuyen al valor de ΔH° ? (Considere la ionización de los ácidos como una reacción ácido-base de Brønsted.) d) Explique por qué el término $T\Delta S^\circ$ es más negativo para CH_3COOH .

- 18.82 Muchos hidrocarburos existen como isómeros estructurales, que son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Por ejemplo, tanto el butano como el isobutano tienen como fórmula molecular C_4H_{10} (vea el problema 11.19 de la página 494). Calcule el porcentaje molar de estas moléculas en una mezcla en equilibrio a 25°C , a partir de que la energía libre estándar de formación del butano es -15.9 kJ/mol y la del isobutano es -18.0 kJ/mol . ¿El resultado está de acuerdo con el hecho de que los hidrocarburos de cadena lineal (es decir, hidrocarburos en los que los átomos de C están unidos en línea) son menos estables que los hidrocarburos con cadenas ramificadas?

- 18.83 Una liga o banda de hule se estira de manera vertical, por el peso de un objeto sujeto en un extremo mientras se le sostiene con la mano por el otro extremo. Al calentar la banda de hule con un secador para cabello se observa que disminuye ligeramente su longitud. Haga un análisis termodinámico sobre este comportamiento. (Sugerencia: Vea la sección “La química en acción” de la página 807.)

- 18.84 Una de las etapas en la extracción del hierro a partir del mineral (FeO) es la reducción del óxido de hierro(II) mediante el monóxido de carbono a 900°C :



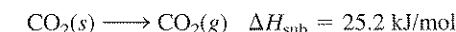
Si se hace reaccionar CO con un exceso de FeO , calcule las fracciones molares de CO y CO_2 en el equilibrio. Haga cualquier suposición.

- 18.85 Obtenga la siguiente ecuación

$$\Delta G = RT \ln(Q/K)$$

donde Q es el cociente de reacción, y describa cómo se puede utilizar para predecir la espontaneidad de una reacción.

- 18.86 La sublimación del dióxido de carbono a -78°C es



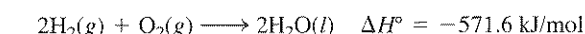
Calcule ΔS_{sub} cuando 84.8 g de CO_2 se subliman a esta temperatura.

- 18.87 La entropía ha sido descrita como “flecha del tiempo” debido a que es la propiedad que determina la dirección hacia adelante del tiempo. Explique.

- 18.88 Con respecto de la figura 18.1, se ve que la probabilidad de encontrar las 100 moléculas en el mismo contenedor es 8×10^{-31} . Suponga que la edad del universo es de 13 mil millones de años; calcule el tiempo en segundos durante el cual se puede observar este evento.

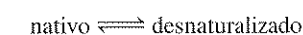
- 18.89 Un estudiante buscó los valores ΔG_f° , ΔH_f° y S° para el CO_2 en el apéndice 3. Al sustituir esos valores en la ecuación (18.10) encontró que $\Delta G_f^\circ \neq \Delta H_f^\circ - TS^\circ$ a 298 K . ¿Qué es lo erróneo en este método?

- 18.90 Considere la siguiente reacción a 298 K :



Calcule ΔS_{sist} , ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la reacción.

- 18.91 Como una aproximación, se puede suponer que las proteínas existen tanto en estado nativo (o funcionalmente fisiológicas) como en estado desnaturizado



La entalpía y la entropía molares estándar de la desnaturización de cierta proteína son 512 kJ/mol y $1.60 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$, respectivamente. Comente acerca de los signos y magnitudes de estas cantidades y calcule la temperatura a la cual el proceso favorece el estado desnaturizado.

- 18.92 ¿Cuáles de las siguientes no son funciones de estado: S , H , q , w , T ?

- 18.93 ¿Cuáles de los siguientes no están acompañados por un incremento en la entropía del sistema? a) mezcla de dos gases a la misma presión y temperatura, b) mezcla de etanol y agua, c) descarga de una batería, d) expansión de un gas seguida por la compresión a su temperatura, presión y volumen originales.

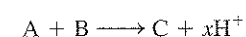
- 18.94 Las reacciones de hidrogenación (por ejemplo, el proceso de convertir enlaces $\text{C}=\text{C}$ a enlaces $\text{C}-\text{C}$ en la industria alimentaria) se facilitan por el uso de un metal de transición catalizador, como Ni o Pt . El paso inicial es la adsorción, o enlazamiento, del gas hidrógeno en la superficie metálica. Prediga los signos de ΔH , ΔS y ΔG cuando el gas hidrógeno se adsorbe en la superficie del Ni metálico.

Problemas especiales

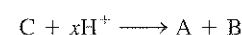
- 18.95 Dé un ejemplo detallado de cada uno de los siguientes incisos con una explicación: a) un proceso termodinámicamente espontáneo; b) un proceso que violaría la primera ley de la termodinámica; c) un proceso que violaría la segunda ley de la termodinámica; d) un proceso irreversible; e) un proceso en el equilibrio.
- 18.96 A 0 K, la entropía de monóxido de carbono cristalino no es cero pero tiene un valor de $4.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, denominado entropía residual. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, esto significa que el cristal no tiene una distribución perfecta de moléculas de CO. a) ¿Cuál sería la entropía residual si la distribución fuera totalmente aleatoria? b) Comente acerca de la diferencia entre el resultado en a) y $4.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. [Sugerencia: Suponga que cada molécula de CO tiene dos alternativas de orientación y utilice la ecuación (18.1) para calcular la entropía residual.]
- 18.97 Comente acerca de la exactitud de la analogía utilizada algunas veces para relacionar un cuarto desarreglado de un estudiante con un incremento en la entropía.
- 18.98 La entalpía estándar de formación y la entropía estándar del benceno gaseoso son 82.93 kJ/mol y $269.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, respectivamente. Calcule ΔH° , ΔS° y ΔG° para el proceso a 25°C . Comente sus respuestas.



- 18.99 En química, el estado estándar de una disolución es 1 M (vea tabla 18.2). Esto significa que cada concentración de soluto expresada en molaridad se divide en 1 M . No obstante, en los sistemas biológicos se define el estado estándar para los iones H^+ como $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ debido a que el pH fisiológico es de aproximadamente 7. En consecuencia, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs de acuerdo con estas dos convenciones será diferente cuando implique la liberación o consumo de iones H^+ , dependiendo de qué convención se utilice. Por lo tanto, se reemplazará ΔG° con $\Delta G^{\circ'}$, donde la prima denota que se trata de un cambio de energía libre estándar de Gibbs para un proceso biológico. a) Considere la reacción



donde x es un coeficiente estequiométrico. Utilice la ecuación (18.13) para derivar una relación entre ΔG° y $\Delta G^{\circ'}$, teniendo en cuenta que el valor de ΔG es el mismo para un proceso sin importar qué convención se utilice. Repita la derivación para el proceso inverso:



b) NAD^+ y NADH son las formas oxidadas y reducidas del dinucleótido de adenina nicotinamida, dos componentes clave en las rutas metabólicas. Para la oxidación de NADH

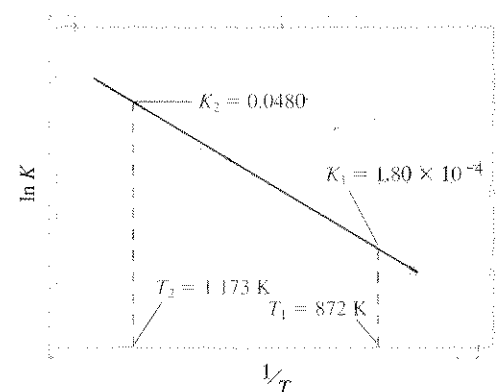


ΔG° es -21.8 kJ/mol a 298 K . Calcule $\Delta G^{\circ'}$. También calcule ΔG utilizando las convenciones químicas y biológicas cuando $[\text{NADH}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{NAD}] = 4.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $P_{\text{H}_2} = 0.010 \text{ atm}$.

- 18.100 El siguiente diagrama muestra la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción



Calcule ΔG° , ΔH° y ΔS° para la reacción a 872 K . (Sugerencia: Vea el problema 18.49.)



Respuestas a los ejercicios de práctica

- 18.1 a) La entropía disminuye, b) la entropía disminuye, c) la entropía aumenta, d) la entropía aumenta. 18.2 a) $-173.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, b) $-139.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, c) $215.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. 18.3 a) $\Delta S > 0$, b) $\Delta S < 0$, c) $\Delta S \approx 0$. 18.4 a) -106.4

kJ/mol , b) -2935.0 kJ . 18.5 $\Delta S_{\text{fus}} = 16 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$; $\Delta S_{\text{evap}} = 72 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. 18.6 2×10^{57} . 18.7 33 kJ/mol . 18.8 $\Delta G = 0.97 \text{ kJ/mol}$; la dirección es de derecha a izquierda.