



UCSF
Universidad Católica
de Santa Fe

Farmacia



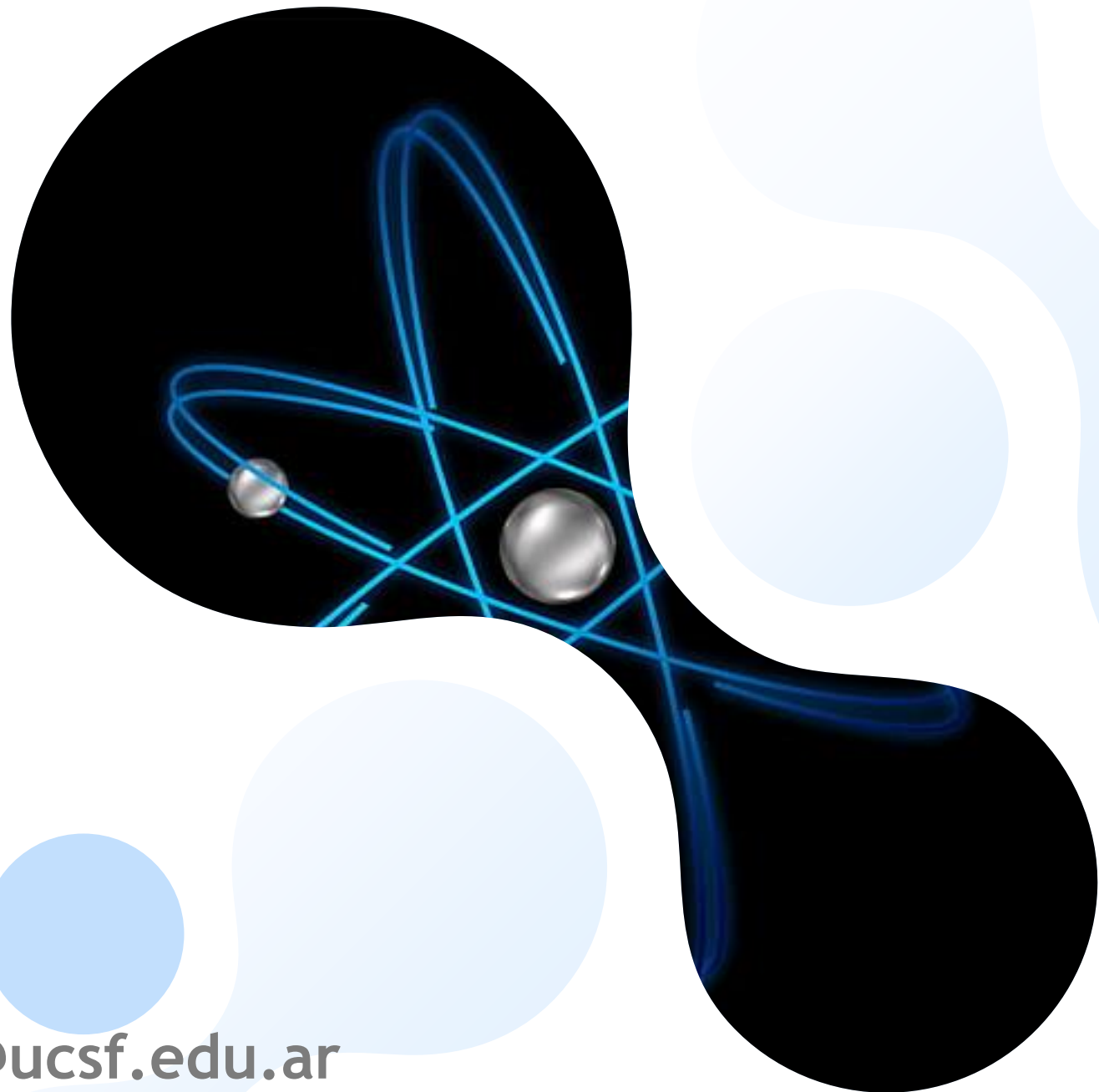
Facultad de Ciencias de la Salud

Química General

Cristhian Andrés
Fonseca B.



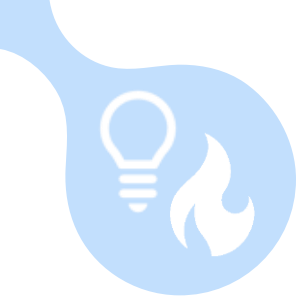
cristhian.fonsecabenitez@ucsf.edu.ar





Pautas segundo cuatrimestre

1. Se deben seguir las pautas para elaboración de informes, tanto para elaboración como para calificación.
2. Se debe manejar el lenguaje científico y la buena redacción para entregar los informes. Evitar al máximo el uso del lenguaje coloquial para explicar hallazgos científicos.
3. Las hipótesis deben ser entregadas en una tarea adicional en el aula virtual, previo a cada TP.
4. Los informes de laboratorio deben tratarse exclusivamente del tema trabajado en clase. Se pueden tomar conceptos trabajados previamente para justificar los resultados, pero no se contemplarán conceptos adelantados que no se han visto aún en clase.
5. Organizar los datos en tablas, gráficos, etc., para una mejor lectura y prolijidad.
6. Los informes de laboratorio deben ser sencillos, cortos, coherentes y concretos, sin extenderse en las discusiones de resultados, que a veces conlleva a inconsistencias entre los incisos desarrollados.



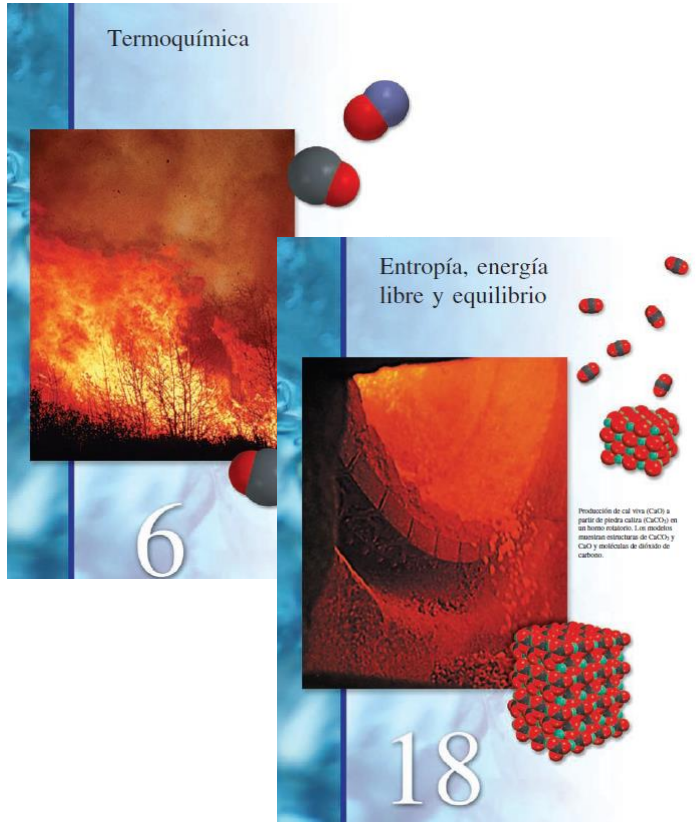
Termodinámica

II

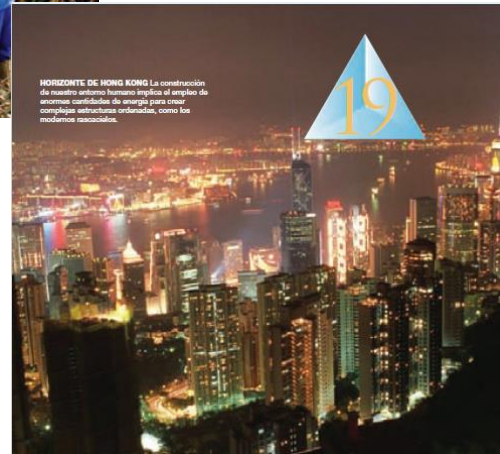




Bibliografía de apoyo



Chang, Capítulos 6 y 18



TERMODINÁMICA QUÍMICA

Brown, Capítulos 5 y 19

Termodinámica química

15



CONTENIDO

Cambios de calor y termoquímica

- 15.1 Primera ley de la termodinámica
- 15.2 Algunos términos de la termodinámica
- 15.3 Cambios de entalpía
- 15.4 Calorimetría: medición de la transferencia de calor
- 15.5 Ecuaciones termoquímicas
- 15.6 Estados estándar y cambios de entalpía estándar
- 15.7 Entalpía estándar de formación, ΔH_f°
- 15.8 Ley de Hess
- 15.9 Energía de enlace
- 15.10 Cambios de energía interna, ΔE
- 15.11 Relación entre ΔH y ΔE

Espontaneidad de los cambios físicos y químicos

- 15.12 Los dos aspectos de la espontaneidad
- 15.13 Dispersión de la energía y de la materia
- 15.14 Entropía, S , y cambio de entropía, ΔS
- 15.15 Segunda ley de la termodinámica
- 15.16 Cambio de energía libre, ΔG , y espontaneidad
- 15.17 Dependencia de la espontaneidad de la temperatura

Whitten, Capítulo 15



Calor: Es la energía empleada para incrementar la temperatura de un objeto

ENERGÍA SUMINISTRADA

Generalmente por transferencia de calor



ENERGÍA INTERNA

Energía absorbida, manifestada en forma de trabajo

ENERGÍA LIBRE

Energía no absorbida. Relacionada con la espontaneidad del proceso

Ley de Equilibrio Termodinámico (Ley cero)

Calor = Energía Interna + Trabajo

$${}_1Q_2 = \Delta U + {}_1W_2$$

Los subíndices 1 y 2 en Q y w indican que son variables de trayectoria.

El calor siempre se transfiere de un cuerpo de mayor T a otro de menor T



Signos Q y w

- q es positivo: el sistema *absorbe* calor de los alrededores (endotérmico).
- q es negativo: el sistema *libera* calor hacia los alrededores (exotérmico).
- w es positivo: los alrededores realizan trabajo *sobre* el sistema.
- w es negativo: el trabajo es realizado *por* el sistema sobre los alrededores.

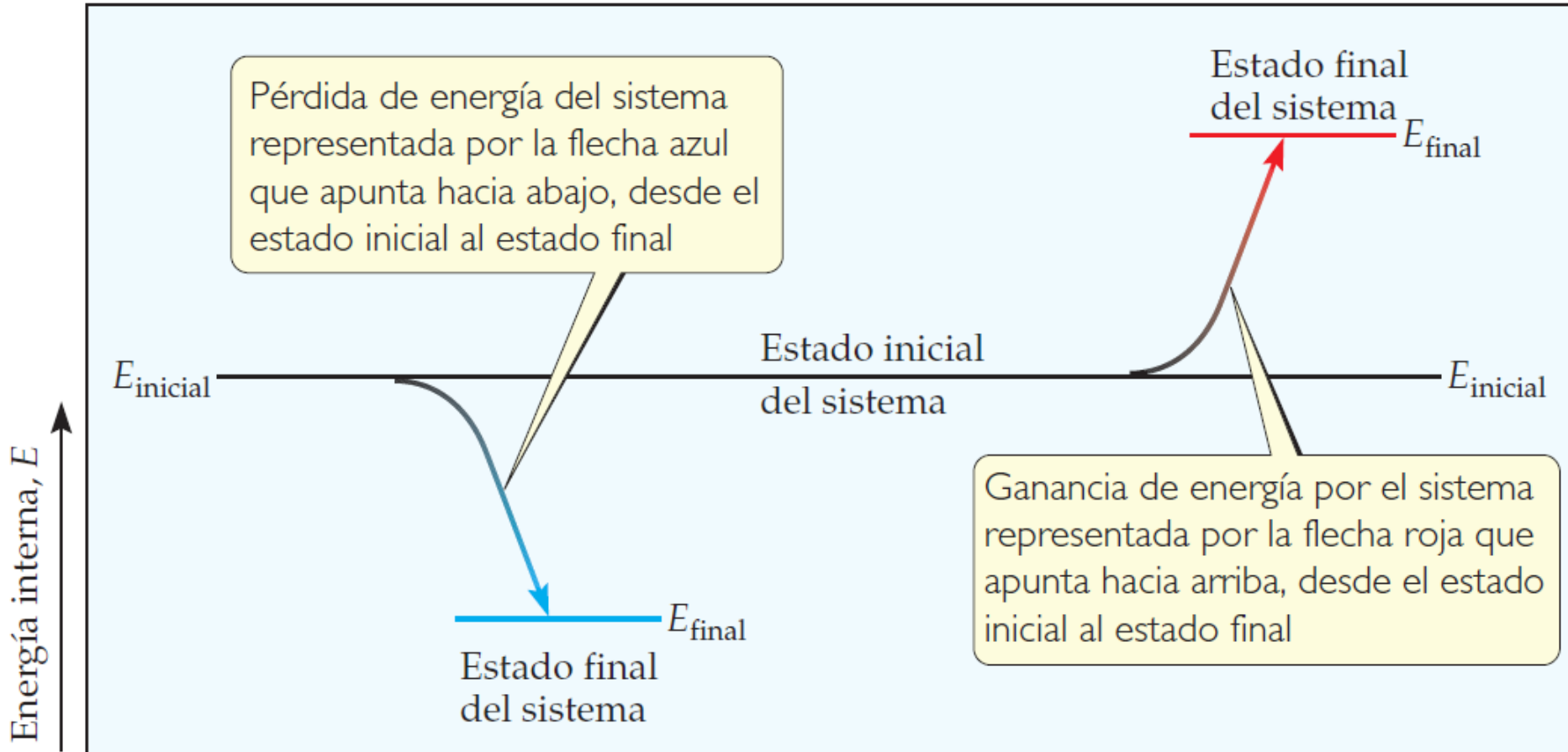


Compresión (el volumen disminuye)	Expansión (el volumen aumenta)
<p>Los alrededores realizan trabajo <i>sobre</i> el sistema; por lo tanto, el signo de w es positivo V_2 es menor que V_1, de modo que $\Delta V = (V_2 - V_1)$ es negativo</p> <p>$w = -P \Delta V$ es positivo</p> <p style="text-align: center;"> $(-) \times (+) \times (-) = +$ </p> <p>Puede deberse a la <i>disminución</i> de la cantidad de moles de gas (Δn negativo)</p>	<p>El sistema realiza trabajo <i>sobre</i> los alrededores; por lo tanto, el signo de w es negativo V_2 es mayor que V_1, de modo que $\Delta V = (V_2 - V_1)$ es positivo</p> <p>$w = -P \Delta V$ es negativo</p> <p style="text-align: center;"> $(-) \times (+) \times (+) = -$ </p> <p>Puede deberse al <i>aumento</i> de la cantidad de moles de gas (Δn positivo)</p>
<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$\Delta U = Q + w$</div>	<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$\Delta U = Q - w$</div>

Compresión (el volumen disminuye)	Expansión (el volumen aumenta)
<p>El signo de w es negativo</p> <p style="text-align: center;">$\Delta U = Q - (-w)$</p>	<p>El signo de w es positivo</p> <p style="text-align: center;">$\Delta U = Q - (+w)$</p>
<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$\Delta U = Q + w$</div>	<div style="border: 2px solid red; padding: 5px; display: inline-block;">$\Delta U = Q - w$</div>



Signos de energía



Energía cedida al entorno, disminuye la energía interna del sistema, ΔE es negativo

Energía ganada del entorno, aumenta la energía interna del sistema, ΔE es positivo

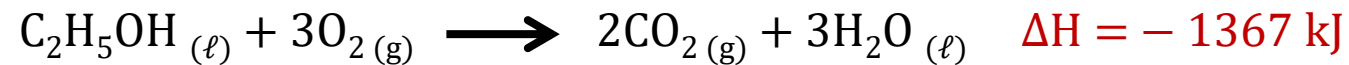


TD de las Reacciones Químicas

Al quemar etanol (alcohol) líquido en presencia de oxígeno, se tiene la siguiente ecuación:

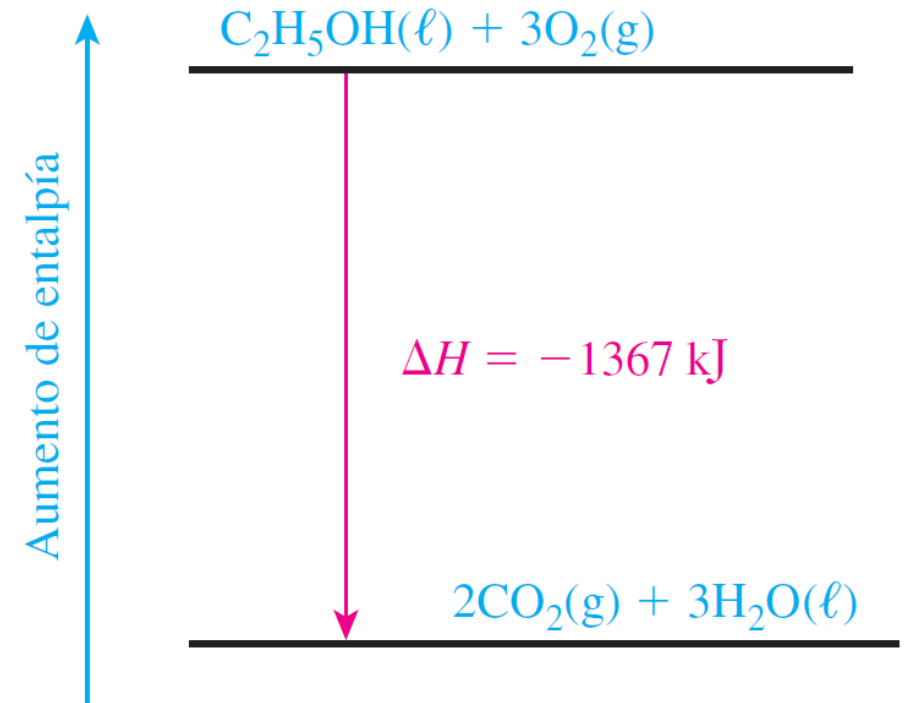


Debido a que la energía hace parte de los productos, puede escribirse como:



El signo negativo indica que esta es una **reacción exotérmica** (libera calor), y en el diagrama se puede observar la transición de los reactivos a productos con la liberación de 1367 kJ por cada mol de etanol quemado.

Conociendo la ecuación, se pueden realizar cálculos para la cantidad de calor que libera una determinada cantidad de moles de una sustancia dada, y viceversa.



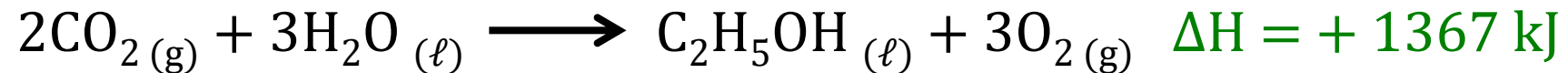


TD de las Reacciones Químicas

En la reacción inversa se necesitarían absorber 1367 kJ en las mismas condiciones.



Debido a que la energía hace parte de los reactivos, puede escribirse como:

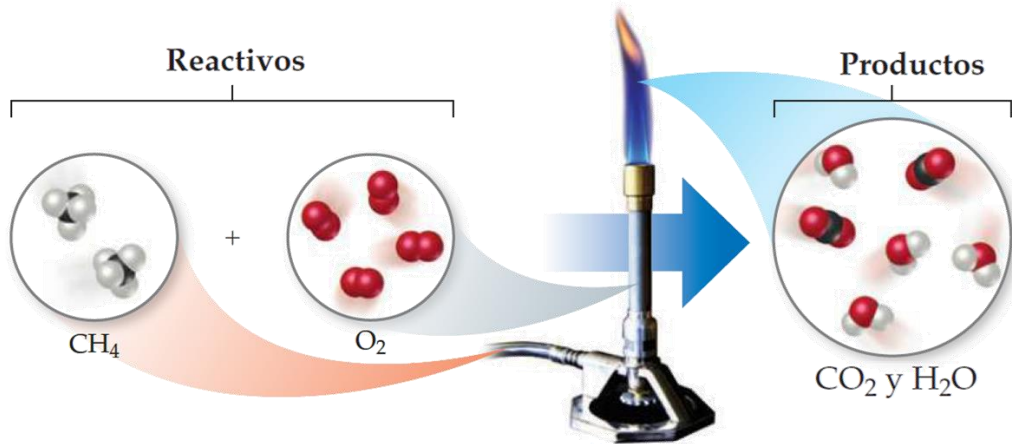


El signo positivo indica que esta es una **reacción endotérmica** (absorbe calor).



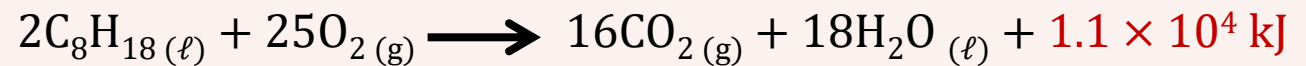
Reacciones Termoquímicas

Una **reacción termoquímica** contempla el valor de la liberación o absorción de calor durante la ocurrencia de la reacción química.

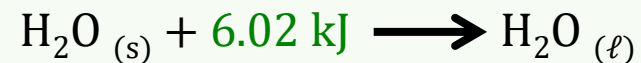


Lavoisier también creía que la **luz** y el **calor** eran sustancias y las clasificó como elementos.

Reacciones Exotérmicas: Liberan energía



Reacciones Endotérmicas: Absorben o requieren energía





TD de las Reacciones Químicas

1. Los coeficientes de una ecuación termoquímica balanceada se refieren al número de moles de reactivos y productos que intervienen. En la interpretación termodinámica de la ecuación nunca deben interpretarse los coeficientes como número de moléculas. De preferencia utilizar números enteros pequeños para escribir los coeficientes.
2. El valor numérico de ΔH (o cualquier otro cambio termodinámico) es específico para las moles de sustancias que se especifican en la ecuación. Las unidades de ΔH a veces se escriben kJ/mol o sólo kJ. Si en la reacción interviene una cantidad diferente de material, entonces ΔH (u otro cambio) deben escalarse en concordancia (como por ejemplo kJ/g, cal/mol, kcal/mol, etc.)
3. Es importante el estado físico de todas las especies, por lo que debe especificarse. En un cambio de fase se absorbe o se desprende calor por lo que diferentes cantidades de calor pueden intervenir en una reacción dependiendo de las fases en las que se encuentran los reactivos y productos.
4. Por lo general, el valor de ΔH no cambia de manera significativa con cambios de temperatura moderados.



Calorimetría

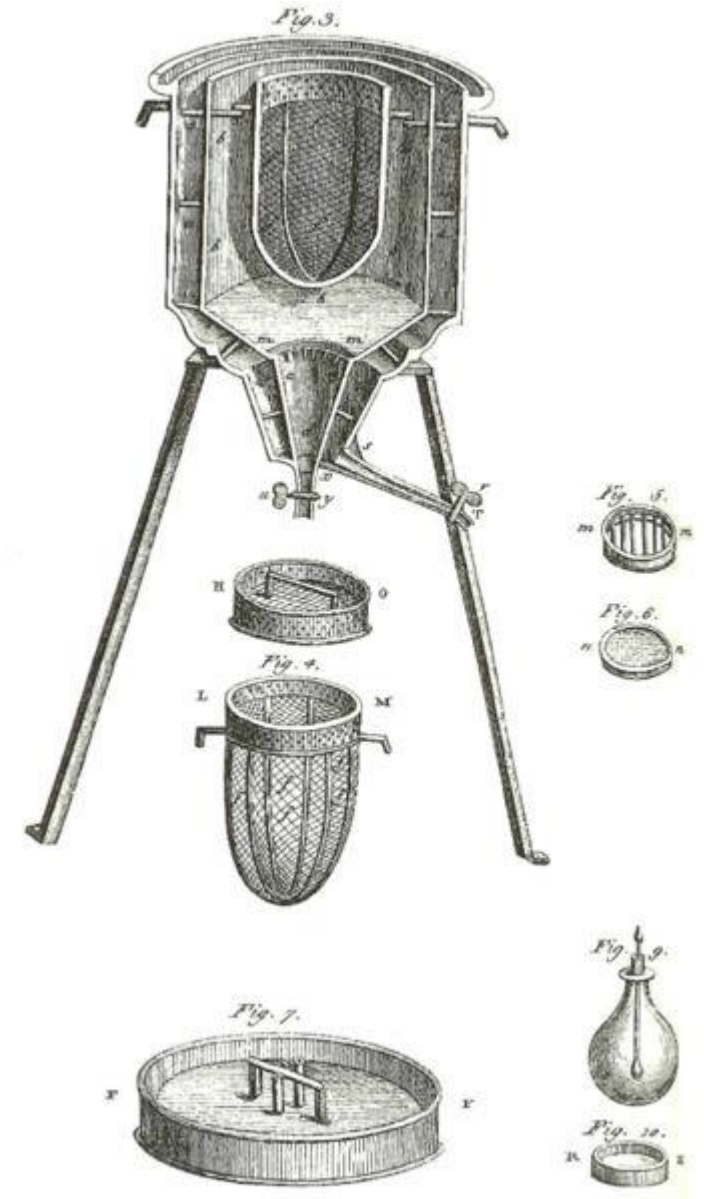


Antoine-Laurent de Lavoisier
Padre de la Química Moderna

Lavoisier también creía que la **luz** y el **calor** eran sustancias y las clasificó como elementos.

Hacia 1760 el físico y químico escocés Joseph Black se dio cuenta de que la aplicación de calor al hielo no lo convertía inmediatamente en líquido, sino que el hielo absorbía cierta cantidad de calor sin aumentar su temperatura (**calor latente**).

Hacia 1780 Lavoisier y Laplace utilizaron por primera vez un instrumento que aprovechaba el derretimiento del hielo para determinar el calor involucrado en varios cambios químicos, dando inicio a la termoquímica. El instrumento fue denominado “**calorímetro**”. La masa del hielo derretido podría indicar la cantidad de calor desprendido por un objeto o una reacción química.



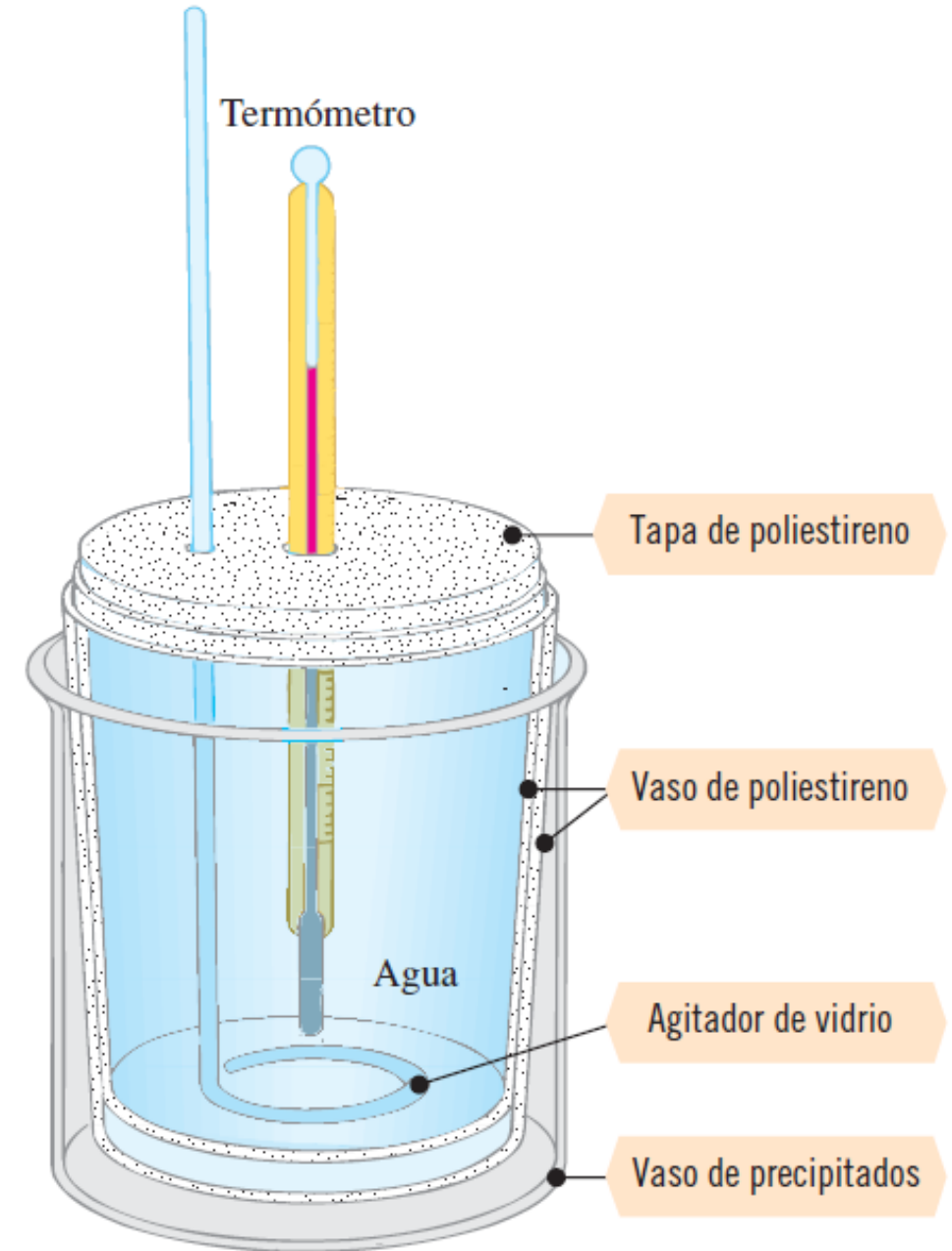
Calorímetro de hielo



Calorimetría

Es común en el laboratorio utilizar el calorímetro tipo “vaso de café”. Se mezclan cuidadosamente en el calorímetro volúmenes conocidos de dos disoluciones que contienen los reactivos a la misma temperatura. El agitador se mueve hacia arriba y hacia abajo para que los reactivos se mezclen bien y la temperatura sea uniforme durante la reacción. Las paredes y la tapa de poliestireno proporcionan el aislamiento para que casi no haya escape de calor. El calor que se produce o absorbe debido a la reacción se puede determinar al medir el cambio en la temperatura.

En este tipo de calorímetros se mide la transferencia de calor a presión constante (Q_p).

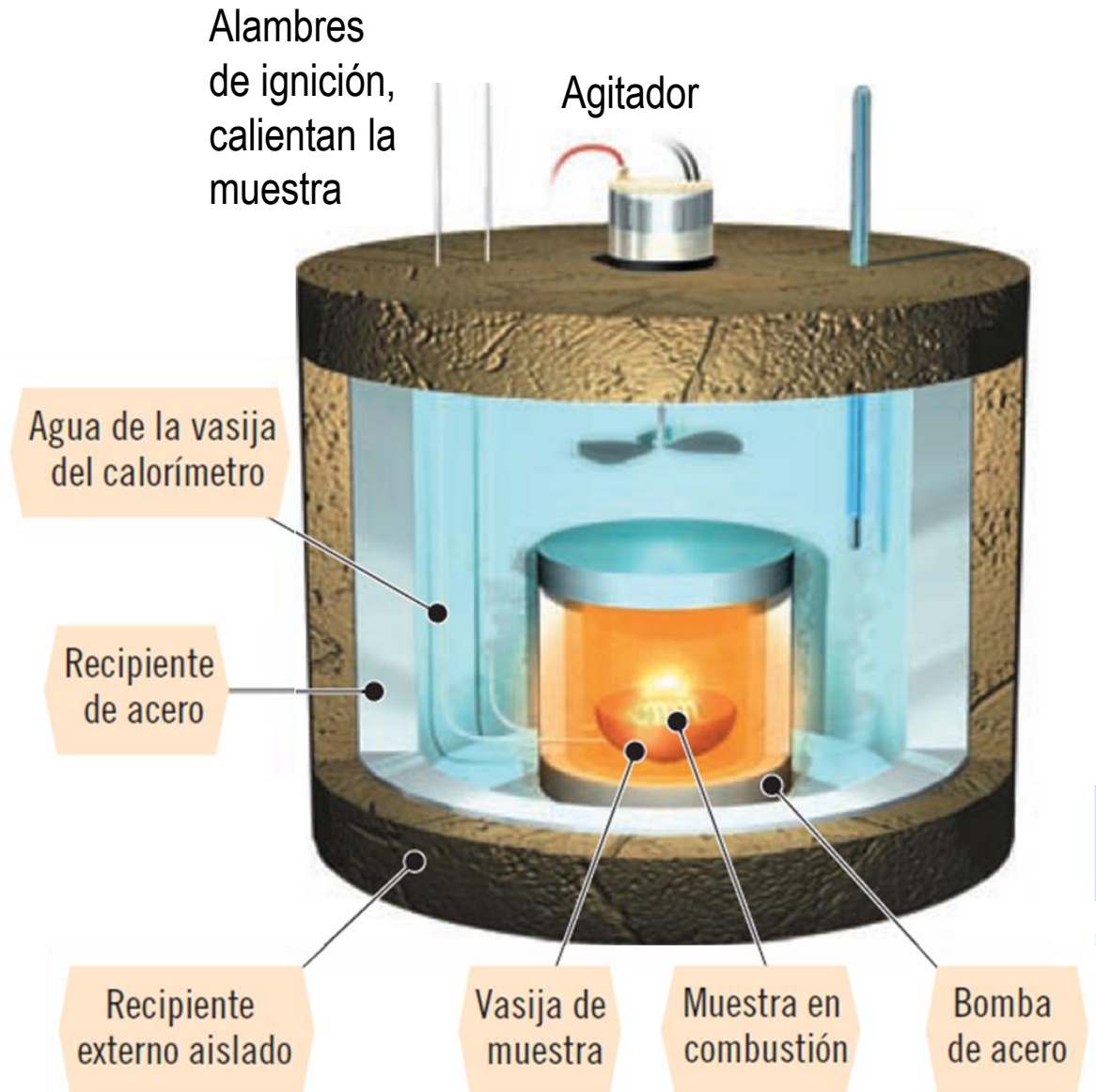




Calorimetría

En una bomba calorimétrica se mide Q_V , la cantidad de calor que se desprende o se absorbe en una reacción que ocurre a *volumen constante*. La cantidad de energía que se introduce a través de los alambres de ignición se mide y se toma en cuenta.

La diferencia de temperatura (medida con un termómetro) del agua antes y después de la reacción permite calcular el calor desprendido por la muestra (previamente pesada).





Calorimetría

Nutrition Facts

8 servings per container
Serving size 2/3 cup (55g)

Amount per serving
Calories 230

% Daily Value*

Total Fat 8g 10%

Saturated Fat 1g 5%

Trans Fat 0g

Cholesterol 0mg 0%

Sodium 160mg 7%

Total Carbohydrate 37g 13%

Dietary Fiber 4g 14%

Total Sugars 12g

Includes 10g Added Sugars 20%

Protein 3g

Vitamin D 2mcg 10%

Calcium 260mg 20%

Iron 8mg 45%

Potassium 240mg 6%

* The % Daily Value (DV) tells you how much a nutrient in a serving of food contributes to a daily diet. 2,000 calories a day is used for general nutrition advice.

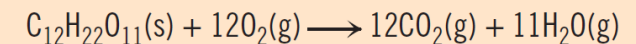
A Este caramelo pequeño es en su mayor parte sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, un azúcar.



Charles D. Winters



B Cuando el caramelo se calienta junto con clorato de potasio, $KClO_3$ (un buen agente oxidante), ocurre una reacción en la que es muy favorable la formación de productos (reacción directa).



Si esa cantidad de sacarosa se metaboliza completamente en el cuerpo humano a dióxido de carbono y vapor de agua, se libera la misma cantidad de energía, aunque de manera más lenta.



Energía Interna y Entalpía

ΔU

ENERGÍA INTERNA

Energía absorbida,
manifestada en forma de
trabajo



Es una energía **parcial**,
suma de la energía cinética
y potencial de la partícula
a nivel microscópico

ΔH

ENTALPÍA

Energía absorbida,
manifestada en forma de
trabajo



Es una energía **total**,
representa los cambios de
T, P y V que se presentan a
nivel molecular

Entalpía (gr. *enthalpein*: calentar)

ΔU

Representa cambios en
la temperatura

ΔH

Representa cambios en
la temperatura, presión
y volumen

$$H = U + PV$$

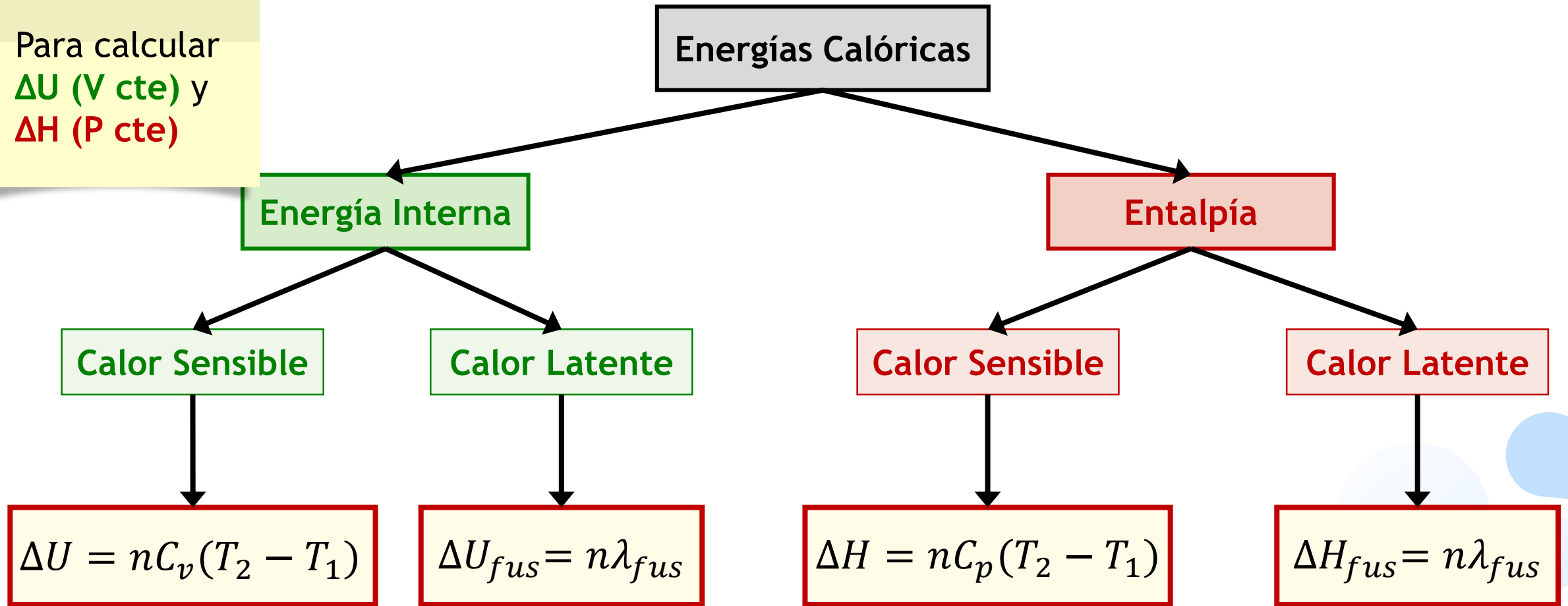
$$H = U$$

Para sólidos y líquidos



Energía Interna y Entalpía

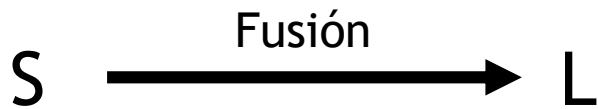
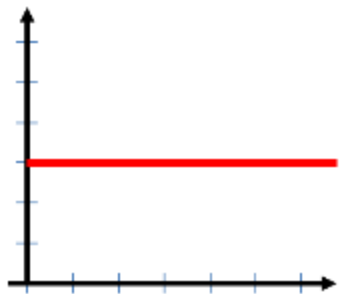
Para calcular
 ΔU (V cte) y
 ΔH (P cte)





Calor Latente

Un **calor latente** implica cambios de estado



$$\Delta H_{fus}$$



$$\Delta H_{vap}$$

- ✓ Los procesos de calentamiento implican un calor sensible.
- ✓ Los cambios de estado se llevan a cabo a T constante.
- ✓ **Vaporización:** Cambio de estado de L a G. Se lleva a cabo a la T ebullición
- ✓ **Evaporación:** Cambio de estado de L a G. Se lleva a cabo a T menores a la T de ebullición.

$$\Delta H_{fus} = n\lambda_{fus}$$

$$\Delta H_{vap} = n\lambda_{vap}$$

λ_{fus}
 λ_{vap}
 λ_{subl} } Están tabulados a 25 °C y 1 atm



Calor Sensible

C_p y C_v están tabulados a 25°C y 1 atm

$H = U + PV \longrightarrow$ Isobárico (Presión constante) $\longrightarrow C_p$ Calor Específico a Presión constante

$${}_1Q_2 = \Delta H$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$H = U \longrightarrow$ Isocórico (Volumen constante) $\longrightarrow C_v$ Calor Específico a Volumen constante
Para sólidos y líquidos

$${}_1Q_2 = \Delta U$$

Para S y L:
 $C_p \cong C_v$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$



Calor Específico

El calor específico (C_s) de una sustancia se determina experimentalmente midiendo el cambio de temperatura (T) que sufre una masa (m) conocida de la sustancia cuando gana o pierde una cantidad específica de calor (q):

$$\text{Calor específico} = \frac{\text{(cantidad de calor transferido)}}{\text{(gramos de sustancia)} \times \text{(cambio de temperatura)}}$$

Por ejemplo, se requieren 209.2 J para incrementar la temperatura de 50.0 g de agua en 1.00 K. Por lo tanto, el calor específico del agua es:

$$C_s = \frac{209.2 \text{ J}}{(50.0 \text{ g})(1.00 \text{ K})} = 4.184 \frac{\text{J}}{\text{g K}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$$

$$C_s = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$



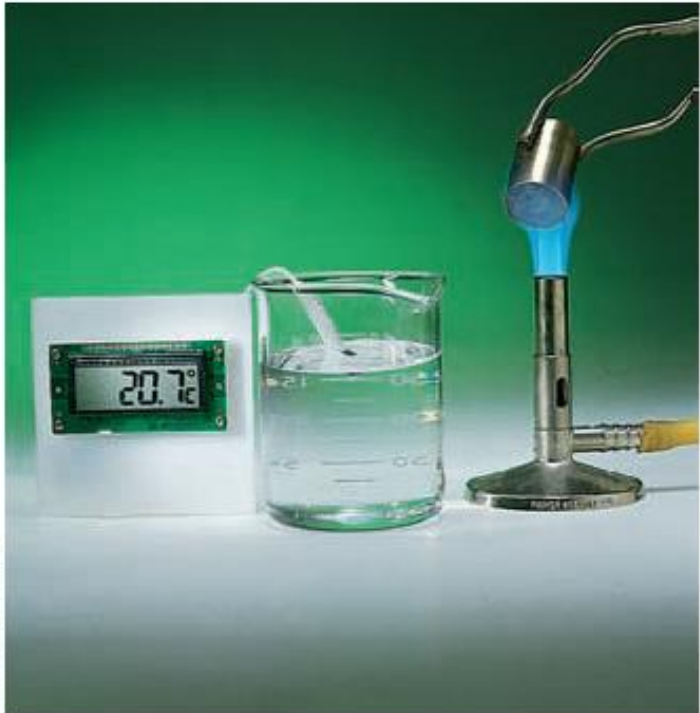
C

Capacidad calorífica C :

Cantidad de calor requerido para aumentar la T de un objeto de masa m en 1 K (o 1°C). Es una propiedad extensiva.



Calor Específico y Capacidad Calorífica



Charles D. Winters



Una pieza de metal caliente (a) se coloca en agua fría. El calor se transfiere espontáneamente del metal al agua (b), hasta que la temperatura en ambos sea la misma (condición de *equilibrio térmico*).

Calor específico de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (grafito)	0.720
C (diamante)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H ₂ O	4.184
C ₂ H ₅ OH (etanol)	2.46

El calor **siempre** se transfiere de un cuerpo de mayor T a otro de menor T



Calor Específico

Para un gas ideal, el calor específico molar está relacionado con la constante R :

$$C_p = \frac{7}{2} R$$

Un gas ideal es un gas hipotético que no experimenta cambios de comportamiento de presión, volumen y temperatura y cantidad de partículas.

$$C_v = C_p - R$$

$$C_v = \frac{7}{2} R - R$$

$$C_v = \frac{5}{2} R$$





Unidades de ΔH y constante R

Existen valores de entalpías tabulados para procesos físicos y químicos (entalpías de reacción, de combustión, de dilución, de formación, de enlace, etc.). Las unidades más comunes de ΔH son:

$$\Delta H = \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad \Delta H = \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

$$\Delta H = \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta H = \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

Existe una constante termodinámica (R) establecida en relación con el volumen, la presión, la temperatura y la cantidad de sustancia, y tiene distintos valores de acuerdo con sus unidades:

$$R = 0,082 \left[\frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} \right]$$

$$R = 1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right]$$

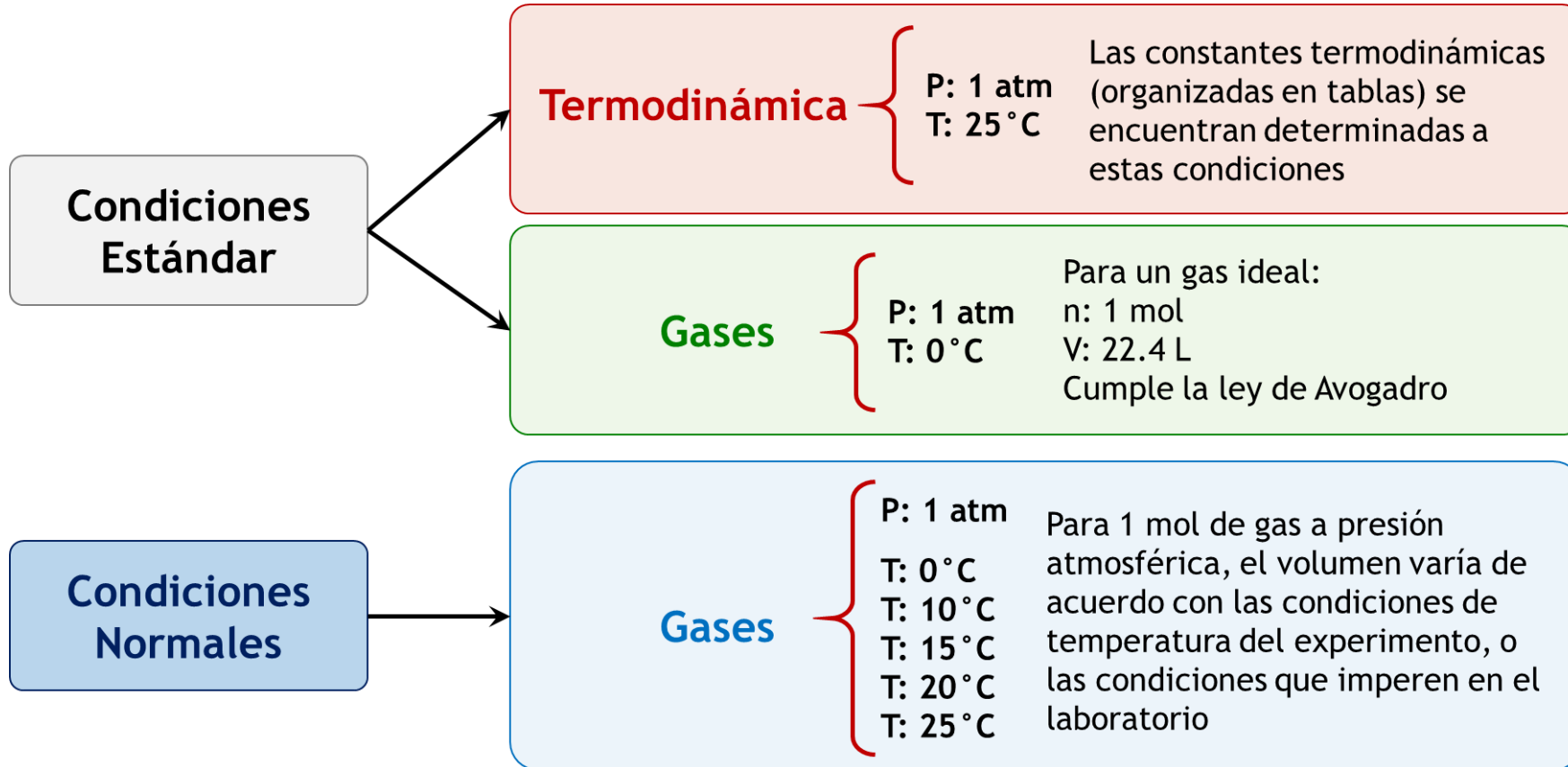
$$R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$$

Conversiones:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$



Condiciones Estándar y Normales



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



Energía Interna y Entalpía

Para calcular
 ΔU (V cte) y
 ΔH (P cte)

Energías Calóricas

Energía Interna

Entalpía

- ✓ Calor de Formación
- ✓ Calor de Ionización
- ✓ Calor de Solución
- ✓ Calor de Dilución
- ✓ Calor de Combustión
- ✓ Calor de Reacción
- ✓ Calor de Enlace

Calor Sensible

Calor Latente

Calor Sensible

Calor Latente

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

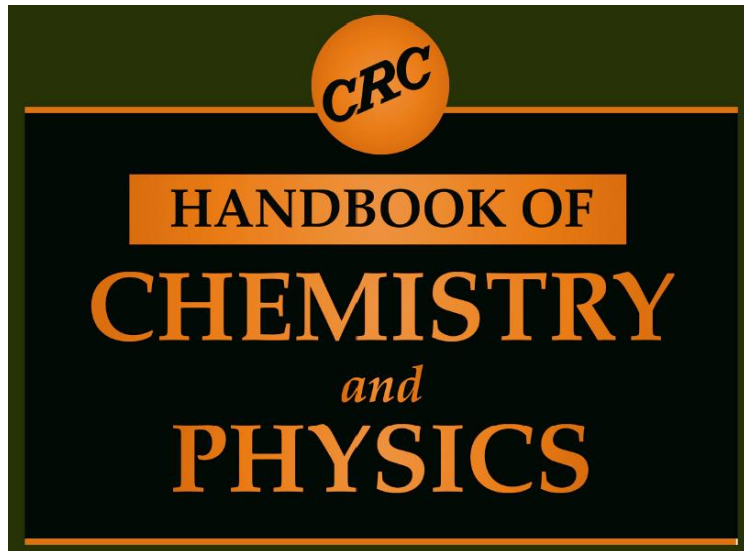
$$\Delta U_{fus} = n\lambda_{fus}$$

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{fus} = n\lambda_{fus}$$



Tablas de valores Termodinámicos



- ✓ Calor de Formación.....5-3
- ✓ Calor de Ionización.....10-207
- ✓ Calor de Solución.....5-108
- ✓ Calor de Dilución.....5-107
- ✓ Calor de Combustión.....5-67
- ✓ Calor de Reacción (se puede calcular)
- ✓ Calor de Enlace.....9-73
- ✓ Calor de Vaporización.....6-138
- ✓ Calor de Fusión.....6-154

- ✓ Capacidad Calorífica (Compuestos).....5-3
- ✓ Capacidad Calorífica (Elementos).....4-119
- ✓ Capacidad Calorífica (Sólidos).....12-215



Entalpía de formación estándar

El cambio de entalpía asociado con el proceso de formación de un compuesto a partir de sus elementos constitutivos se conoce como **entalpía de formación** (o calor de formación), ΔH_f , donde el subíndice f indica que la sustancia se formó a partir de sus elementos constitutivos.

El punto de referencia “a nivel del mar” para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de **entalpía estándar de formación** (ΔH_f°). Se dice que las sustancias están en **estado estándar** a 1 atm y 25° C.

Por convención, el valor de ΔH_f° de cualquier **elemento** en su estado estándar es **cero** ($H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $O_{3(g)}$, $C_{(s, \text{grafito})}$, $C_{(s, \text{diamante})}$, $Na_{(s)}$ etc.).

Para los **compuestos**, los valores de entalpía de formación estándar están tabulados.

En las leyes de los gases la temperatura estándar se toma como 0° C y en termodinámica, como 25° C.

El superíndice ° en ΔH_f° indica que las sustancias están en **estado estándar** a 1 atm y 25° C

TABLA 6.4 Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 25°C

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1 669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(grafito)	0	MgCO ₃ (s)	-1 112.9
C(diamante)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1 206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rómbico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.0

TABLA 15.1 Entalpías molares de formación estándar seleccionadas a 298 K

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
Br ₂ (l)	0	HgS(s) rojo	-58.2
Br ₂ (g)	30.91	H ₂ (g)	0
C(diamante)	1.897	HBr(g)	-36.4
C(grafito)	0	H ₂ O(l)	-285.8
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	NO(g)	90.25
C ₆ H ₆ (l)	49.03	Na(s)	0
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	NaCl(s)	-411.0
CO(g)	-110.5	O ₂ (g)	0
CO ₂ (g)	-393.5	SO ₂ (g)	-296.8
CaO(s)	-635.5	SiH ₄ (g)	34.0
CaCO ₃ (s)	-1207.0	SiCl ₄ (g)	-657.0
Cl ₂ (g)	0	SiO ₂ (s)	-910.9

TABLA 5.3 • Entalpías de formación estándar, ΔH_f° , a 298 K

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	226.7	Cloruro de hidrógeno	HCl(g)	-92.30
Amoniaco	NH ₃ (g)	-46.19	Fluoruro de hidrógeno	HF(g)	-268.60
Benceno	C ₆ H ₆ (l)	49.0	Yoduro de hidrógeno	HI(g)	25.9
Carbonato de calcio	CaCO ₃ (s)	-1207.1	Metano	CH ₄ (g)	-74.80
Óxido de calcio	CaO(s)	-635.5	Metanol	CH ₃ OH(l)	-238.6
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	-393.5	Propano	C ₃ H ₈ (g)	-103.85
Monóxido de carbono	CO(g)	-110.5	Cloruro de plata	AgCl(s)	-127.0
Diamante	C(s)	1.88	Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃ (s)	-947.7
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-84.68	Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃ (s)	-1130.9
Etanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	Cloruro de sodio	NaCl(s)	-410.9
Etileno	C ₂ H ₄ (g)	52.30	Sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2221
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273	Agua	H ₂ O(l)	-285.8
Bromuro de hidrógeno	HBr(g)	-36.23	Vapor de agua	H ₂ O(g)	-241.8



Entalpía de reacción

La importancia de las entalpías estándar de formación estriba en que, una vez que conocemos sus valores, podemos calcular la entalpía estándar de reacción, ΔH_{rx}^0 , que se define como la entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm. Por ejemplo, para la reacción hipotética



ΔH_{rx}^0 esta dada por:

$$\Delta H_{rx}^0 = [c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D)] - [a\Delta H_f^0(A) + b\Delta H_f^0(B)]$$

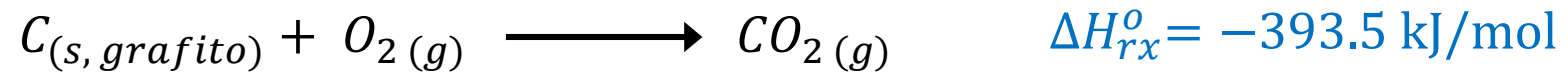
$$\Delta H_{rx}^0 = \sum n \Delta H_f^0(\text{Productos}) - \sum m \Delta H_f^0(\text{Reactivos})$$



Entalpía de reacción

Método Directo

Por ejemplo, para conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono, necesitamos medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono, también en su estado estándar:



$$\Delta H_{rx}^{\circ} = [\Delta H_f^{\circ}(CO_{2(g)})] - [\Delta H_f^{\circ}(C_{(s, \text{grafito})}) + \Delta H_f^{\circ}(O_{2(g)})] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables de los elementos, se determina que $\Delta H_f^{\circ}(C_{(s, \text{grafito})})$ y $\Delta H_f^{\circ}(O_{2(g)})$ tienen un valor de cero. Por lo tanto:

$$\Delta H_{rx}^{\circ} = [\Delta H_f^{\circ}(CO_{2(g)})] - [\cancel{\Delta H_f^{\circ}(C_{(s, \text{grafito})})} + \cancel{\Delta H_f^{\circ}(O_{2(g)})}] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

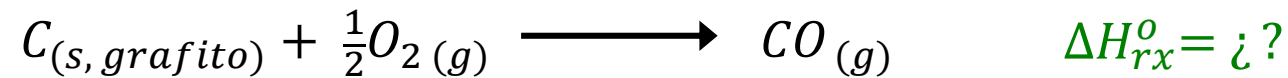
$$\Delta H_f^{\circ}(CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$



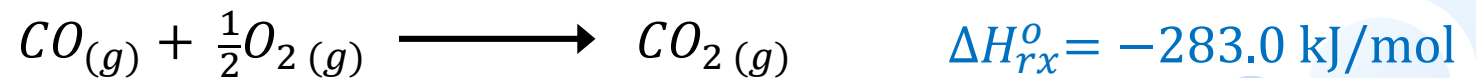
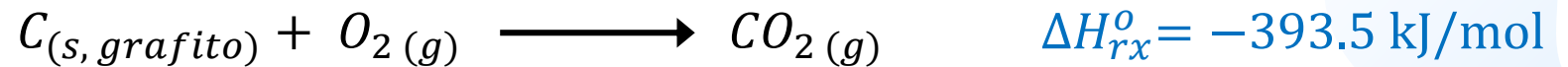
Entalpía de reacción

Método Indirecto: Ley de Hess

Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En estos casos los valores de ΔH_f° se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en la **ley de Hess** de la sumatoria de los calores. La ley de Hess establece que “*cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*”. Por ejemplo, para conocer la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono:



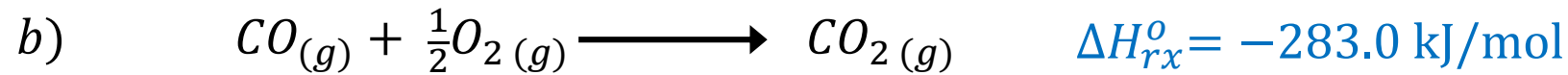
No obstante, la combustión del grafito también produce un poco de dióxido de carbono (CO_2), así que no podemos medir el cambio de entalpía de CO directamente:



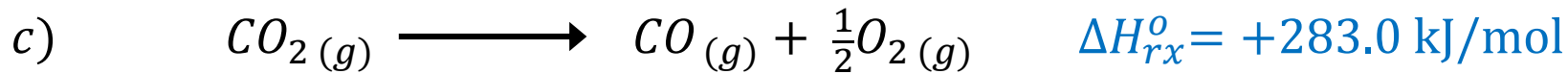


Entalpía de reacción

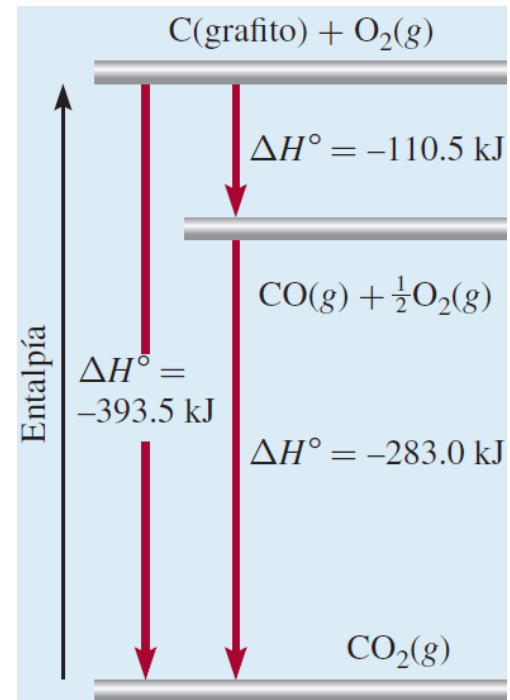
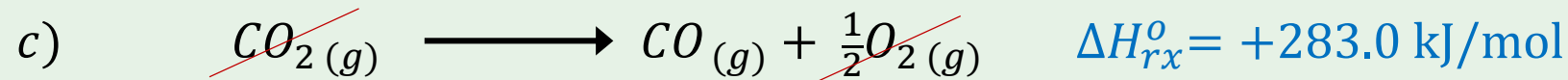
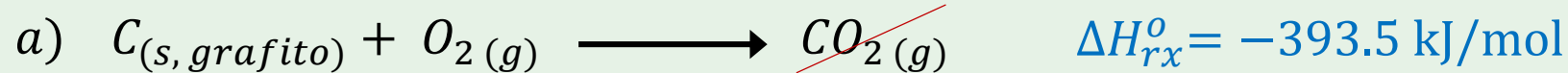
Método Indirecto: Ley de Hess



En primer lugar, invertimos la ecuación b) para obtener:



Debido a que las ecuaciones químicas se pueden sumar y restar tal como las ecuaciones algebraicas, realizamos la operación (a) + (c) y obtenemos:



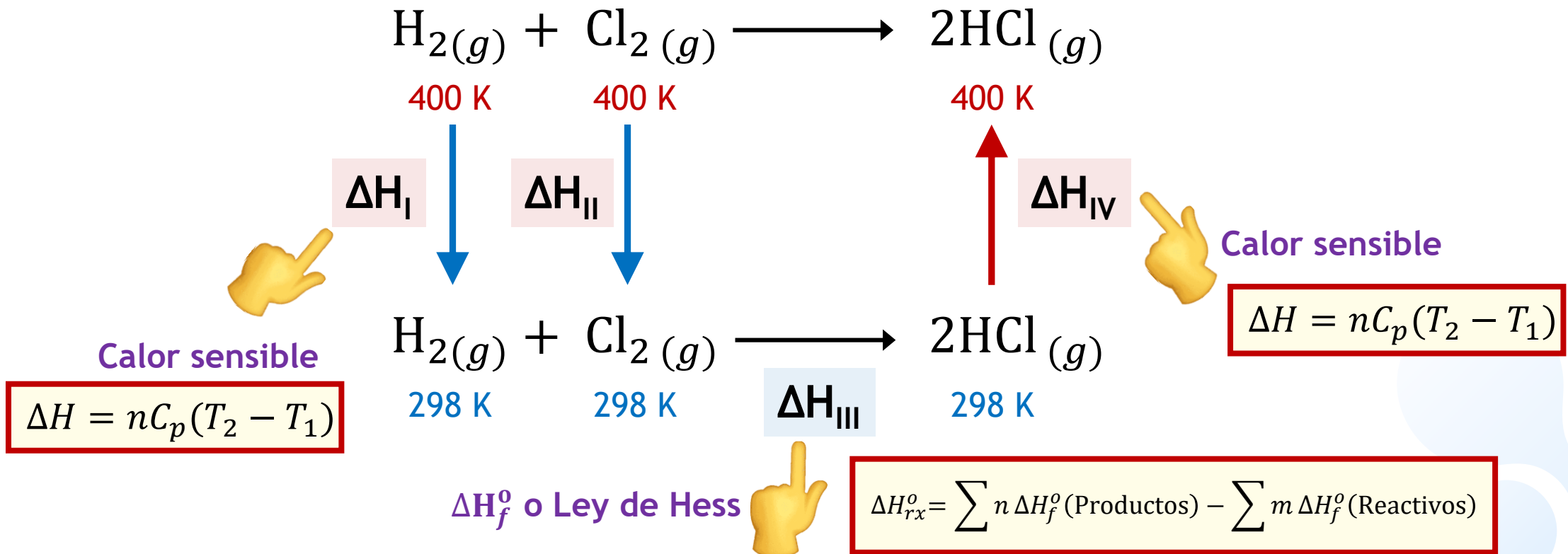
También se invierte el signo de ΔH_{rx}°



Entalpía de reacción

Método Indirecto: Ley de Kirchoff

¿Cómo se determina el calor de una reacción que no se encuentra en condiciones estándar? La ley de Kirchoff establece la relación entre la temperatura en el calor de una reacción.





Entalpía de solución y de dilución

Enlace Químico

Energías que mantienen unidos a los átomos en un elemento o compuesto y permiten la formación de moléculas

Fuerzas Intermoleculares

Energías de cohesión y repulsión que mantienen unidas a las moléculas en un determinado grado y que determina el estado de agregación en que se encuentra y sus propiedades físicas.



Disolución

Proceso a través del cual los iones o las moléculas de una sustancia se dispersan en un solvente y forman una solución, de acuerdo con las similitudes en su energía de enlace

Calor

Energía que se consume o se libera durante un proceso fisicoquímico.



Entalpía de solución y de dilución

En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un solvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El calor de solución, o **entalpía de solución**, ΔH_{sol} , es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de solvente. La cantidad ΔH_{sol} representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales (es decir, soluto y solvente) antes de mezclarse:

$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{mezcla}} - H_{\text{componentes}}$$

No es posible medir H_{disol} ni $H_{\text{componentes}}$, pero en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, ΔH_{sol} . Al igual que otros cambios de entalpía, ΔH_{sol} es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor).

Otra forma de ΔH_{sol} :

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solv}} + \Delta H_{\text{mezcla}}$$





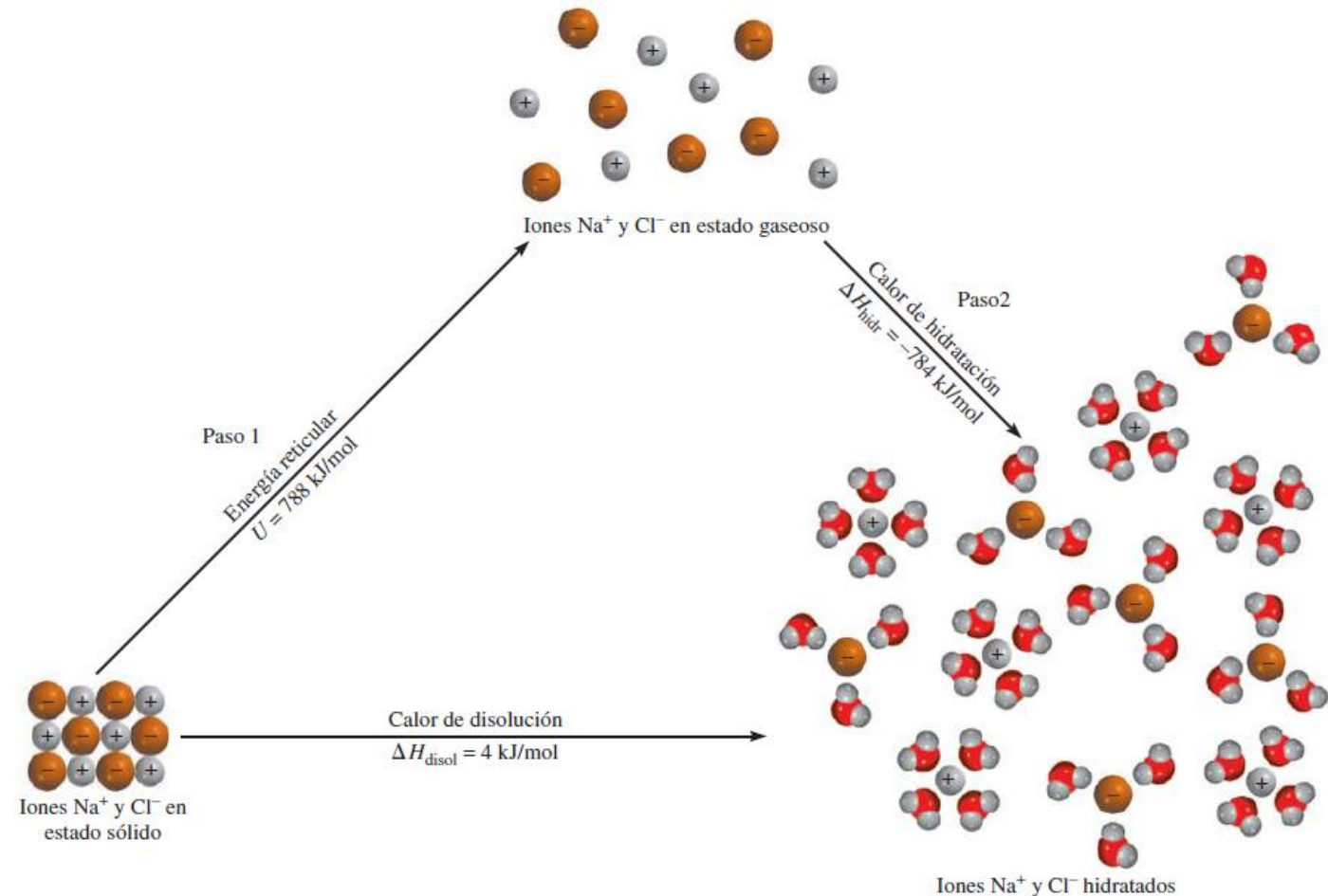
Entalpía de solución y de dilución

La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente.

Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso; para el NaCl se requieren 788 kJ/mol (energía reticular o de red).

Luego, los iones Na^+ y Cl^- “gaseosos” entran en contacto con el agua, se hidratan y liberan 784 kJ/mol.

La diferencia (4 kJ/mol) corresponde a la energía del proceso de disolución (ΔH_{sol}).

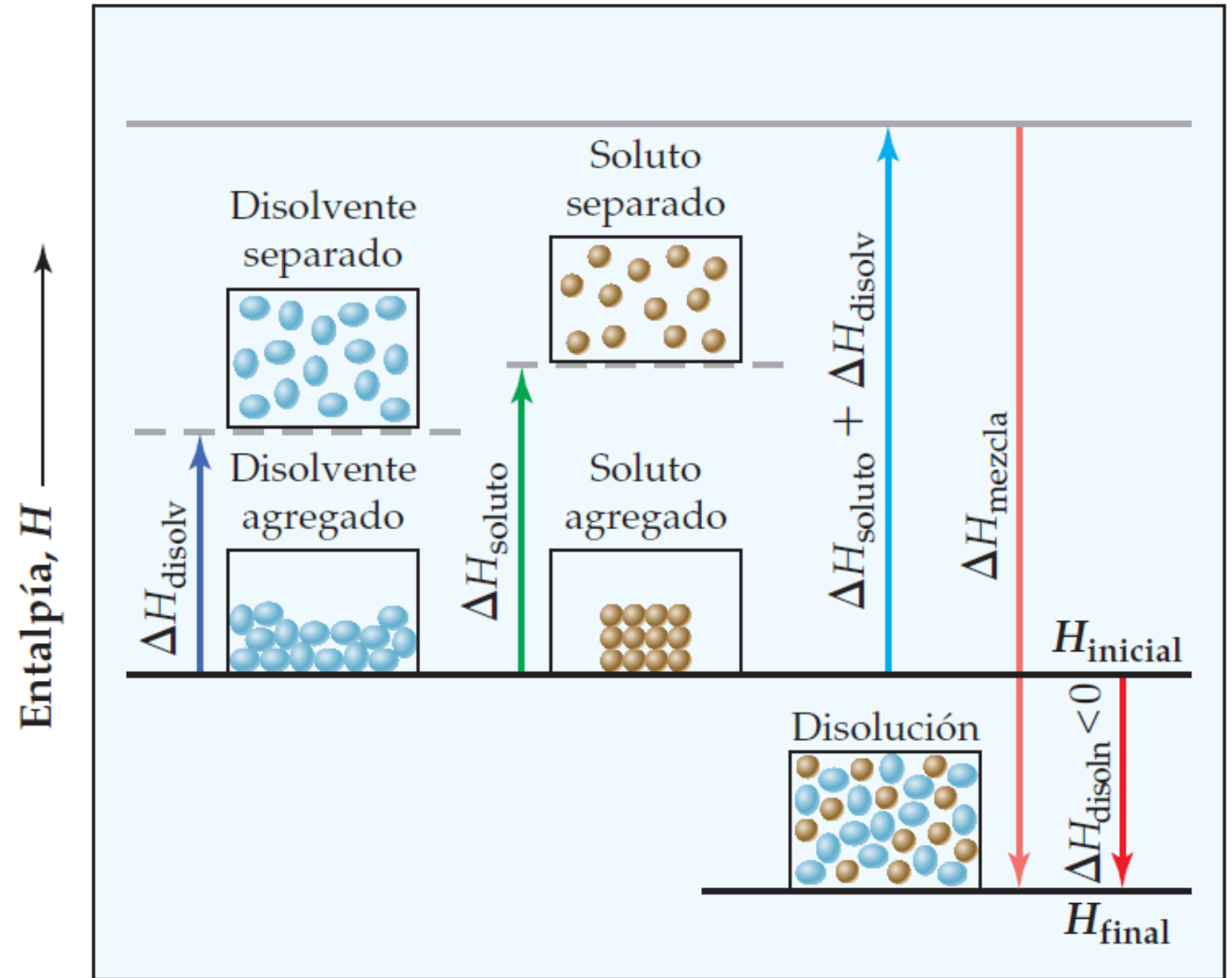




Entalpía de solución

Proceso termodinámico en una disolución exotérmica. La entalpía de la solución es menor que la entalpía de los componentes por separado. Generalmente, los procesos de solubilización exotérmicos tienden a suceder espontáneamente.

Calor de disolución de algunos compuestos iónicos	
Compuesto	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiCl	-37.1
CaCl ₂	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH ₄ Cl	15.2
NH ₄ NO ₃	26.2

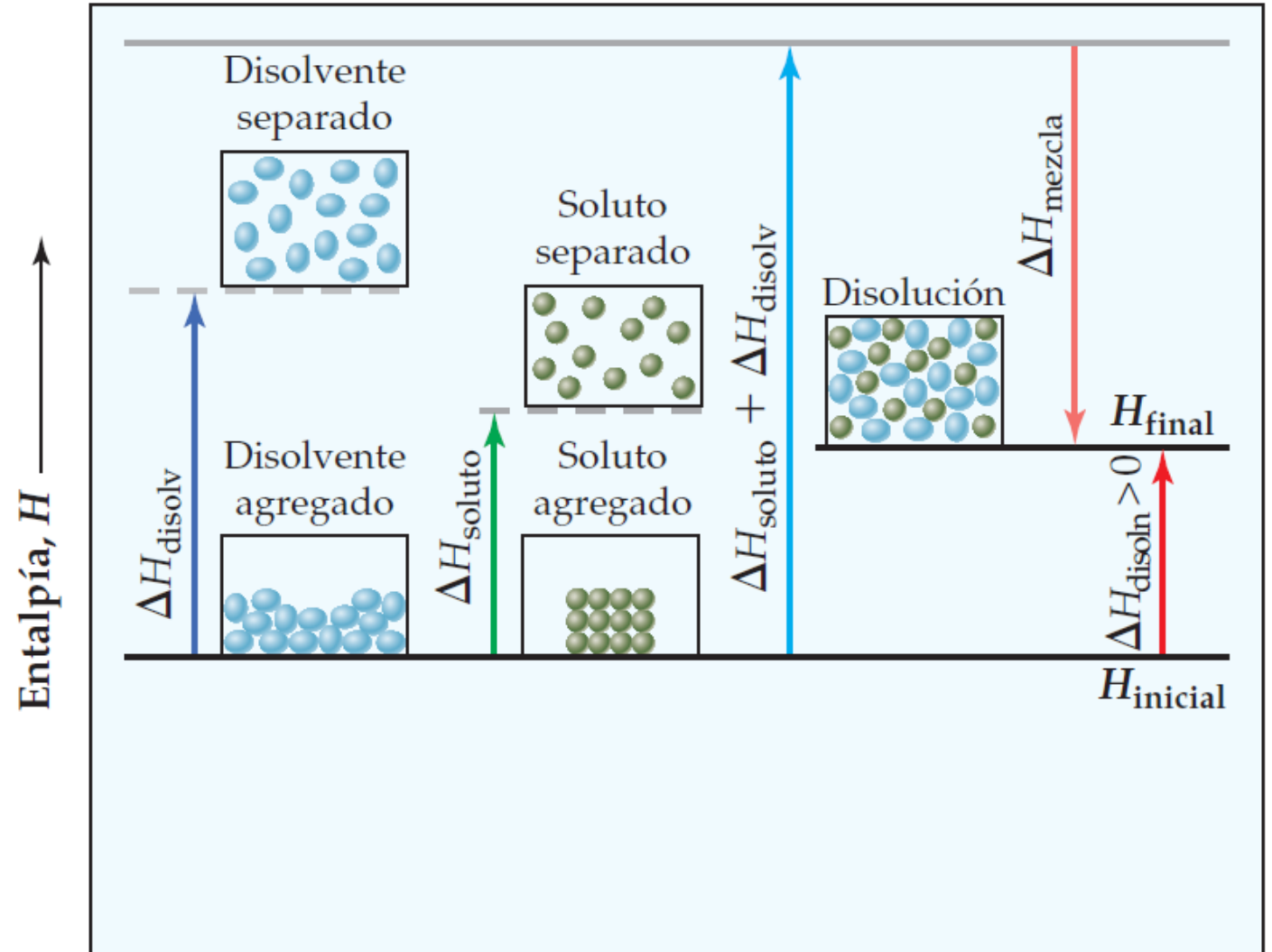




Entalpía de solución

Si ΔH_{sol} es muy endotérmico, entonces el soluto no podría disolverse de manera significativa en el solvente seleccionado. Para que se formen las soluciones, la interacción solvente-soluto debe ser lo suficientemente fuerte para que ΔH_{sol} sea comparable en magnitud con $\Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solvente}}$.

Este hecho explica por qué los solutos iónicos no se disuelven en solventes no polares. Las moléculas de los solventes no polares solo experimentan débiles interacciones de atracción con los iones, las cuales no compensan las energías necesarias para separar los iones entre sí.

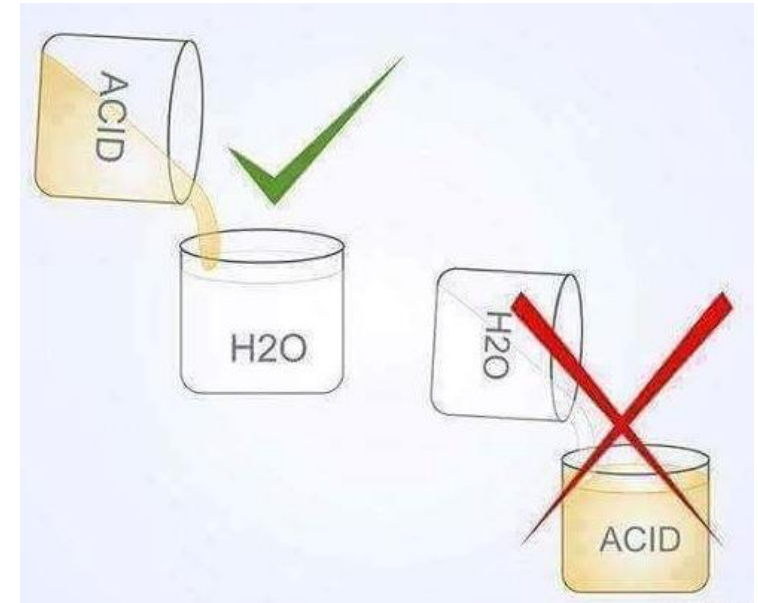




Entalpía de dilución

Cuando se diluye una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El **calor de dilución** es el cambio de entalpía asociado al proceso de dilución.

Siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Por ejemplo, al diluir ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 98% m/m), el proceso es tan exotérmico que **jamás se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua.**



Formula	0.000111 m	0.00111 m	0.01110 m	0.05 m	0.1 m	0.2 m	0.5 m	1 m
HF	1.255	5.439	9.874	12.24	12.80	13.09	13.20	13.30
HCl	0.021	0.067	0.197	0.406	0.556	0.761	1.172	1.695
HBr	0.021	0.054	0.184	0.372	0.498	0.649	0.941	1.314
HI	0.021	0.050	0.172	0.339	0.439	0.536	0.711	0.933
HNO_3	0.021	0.063	0.176	0.305	0.372	0.439	0.498	0.506
HClO_4	0.021	0.059	0.167	0.259	0.272	0.247	0.075	-0.201
HCOOH	0.038	0.084	0.109	0.121	0.134	0.146	0.176	0.226
CH_3COOH	0.167	0.222	0.255	0.272	0.289	0.331	0.406	0.544

Valores de $-\Delta H_{\text{dil}}$ en kJ/mol a 25°C , de distintos ácidos para las molalidades especificadas



Entalpía de dilución

TABLE 4-3. INTEGRAL AND DIFFERENTIAL HEATS OF SOLUTION FOR 1 MOLE OF H₂SO₄ IN WATER AT 25°C

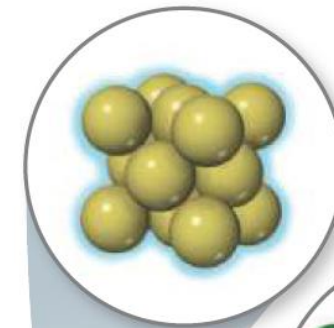
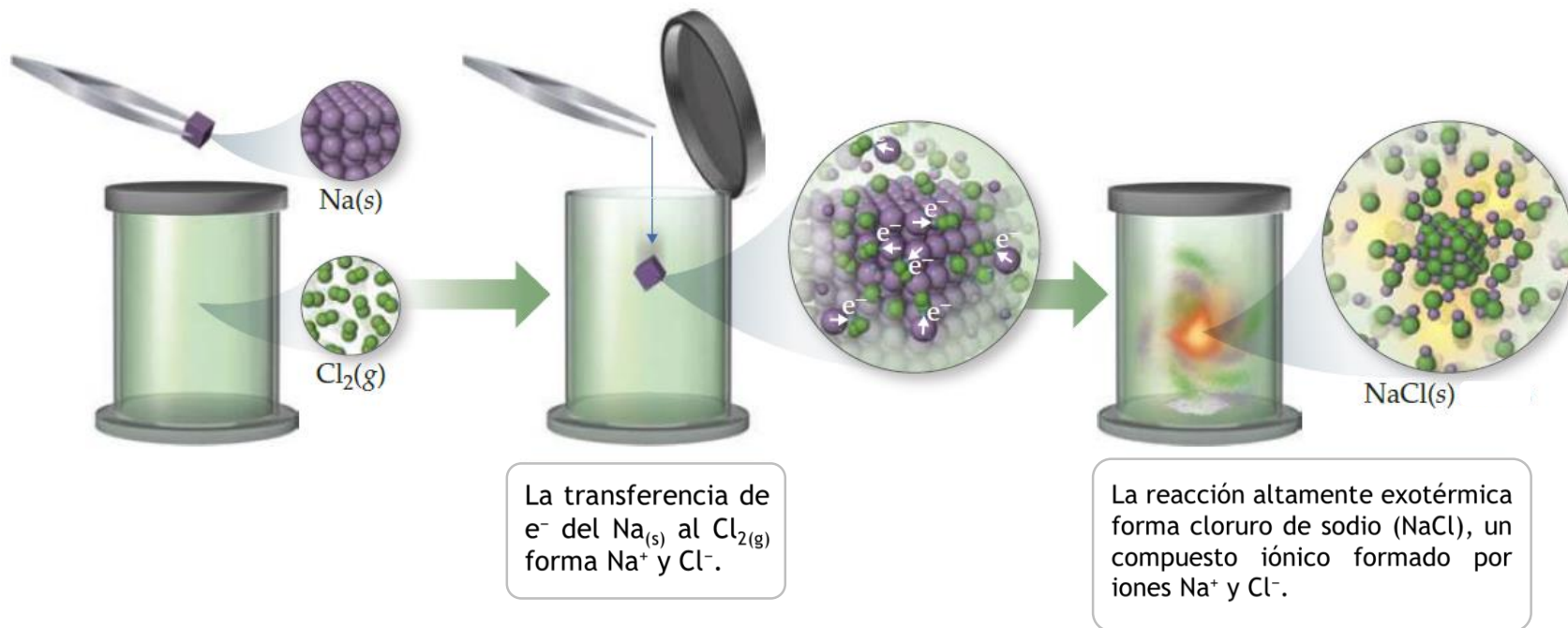
Moles of Water (n_1)	ΔH (cal)	$\overline{\Delta H}_1$ (cal/mole)	$\overline{\Delta H}_2$ (cal/mole)
0	0	-6,750	0
0.50	-3,810	-6,740	-438
1	-6,820	-4,730	-2,090
2	-9,960	-2,320	-5,320
3	-11,890	-1,480	-7,450
4	-13,120	-1,040	-8,960
6	-14,740	-570	-11,320
10	-16,240	-233	-13,910
15	-16,990	-89.8	-15,640
25	-17,470	-24.4	-16,860
50	-17,770	-5.70	-17,480
200	-18,130	-2.16	-17,700
800	-18,990	-0.91	-18,260
3,200	-20,050	-0.26	-19,220
∞	-22,990	0	-22,990

Calores integrales y diferenciales de solución para el ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, 98%*m/m*), en calorías y calorías/mol.

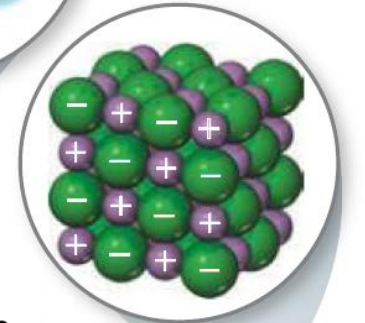


Entalpía de enlace

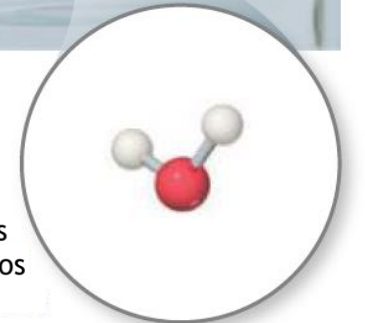
Las sustancias deben su estabilidad a la energía que poseen los enlaces que unen sus átomos constitutivos. Entre más exotérmica sea la entalpía de formación de un compuesto, mayor estabilidad energética tendrá; por lo tanto, para revertir el proceso y romper los enlaces, se requerirá de una energía muy grande.



Metálico
Átomos unidos por una "nube" de electrones alrededor de los núcleos



Iónico
Iones unidos por atracciones electrostáticas



Covalente
Átomos unidos al compartir electrones en enlaces localizados



Entalpía de enlace

La **energía de enlace** es la cantidad de energía que se necesita para romper una mol de enlaces en una sustancia covalente gaseosa para formar productos en estado gaseoso a temperatura y presión constantes.

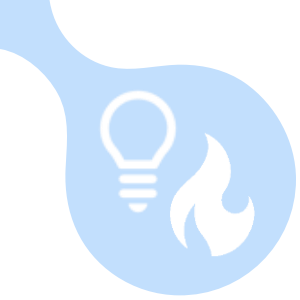
Enlaces simples		Enlaces dobles		Enlaces triples	
C—C	346	C=C	602	C≡C	835
N—N	163	N=N	418	N≡N	945
O—O	146	O=O	498		
C—N	305	C=N	615	C≡N	887
C—O	358	C=O	732*	C≡O	1072

*Excepto en el CO₂, donde es de 799 kJ/mol.

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	413	391	463	565	318	322	347	432	366	299	H
	346	305	358	485			272	339	285	213	C
		163	201	283				192			N
			146	190	452	335		218	201	201	O
				155	565	490	284	253	249	278	F
					222		293	381	310	234	Si
						201		326		184	P
							226	255			S
								242	216	208	Cl
									193	175	Br
										151	I

Valores promedio de ΔH_{enlace} en kJ/mol de enlaces sencillos y multiples

Valores promedio de ΔH_{enlace} en kJ/mol de algunos enlaces sencillos



Entalpía de formación de iones

TABLE 4-4. STANDARD HEATS OF FORMATION OF IONS AT 25°C

Ion	ΔH^0 cal (g ion) ⁻¹	Ion	ΔH^0 cal (g ion) ⁻¹
H ⁺	0	Cd ⁺⁺	-17,300
Li ⁺	-66,550	Fe ⁺⁺⁺	-11,400
Na ⁺	-57,280	OH ⁻	-54,960
K ⁺	-60,040	Cl ⁻	-40,020
NH ₄ ⁺	-31,740	Br ⁻	-28,900
Ag ⁺	+25,310	I ⁻	-13,370
Mg ⁺⁺	-110,410	HSO ₄ ⁻	-211,700
Ca ⁺⁺	-129,770	NO ₃ ⁻	-49,370
Sr ⁺⁺	-130,380	HCO ₃ ⁻	-165,180
Ba ⁺⁺	-128,670	S ⁻⁻	+10,000
Fe ⁺⁺	-21,000	SO ₃ ⁻⁻	-149,200
Co ⁺⁺	-16,100	SO ₄ ⁻⁻	-216,900
Ni ⁺⁺	-15,300	CO ₃ ⁻⁻	-161,630
Zn ⁺⁺	-36,430	PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	-306,900



**Espontaneidad de los
cambios físicos y químicos:
*Segunda Ley de la
Termodinámica***

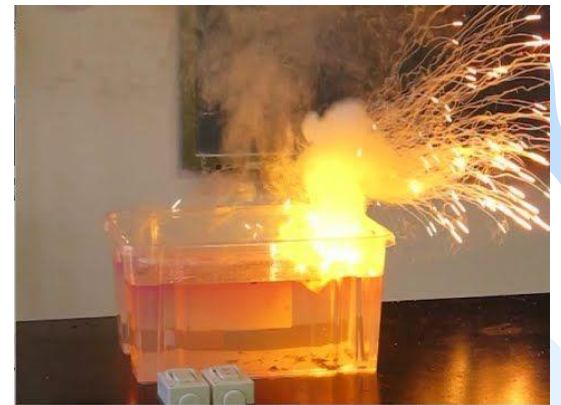




Procesos espontáneos

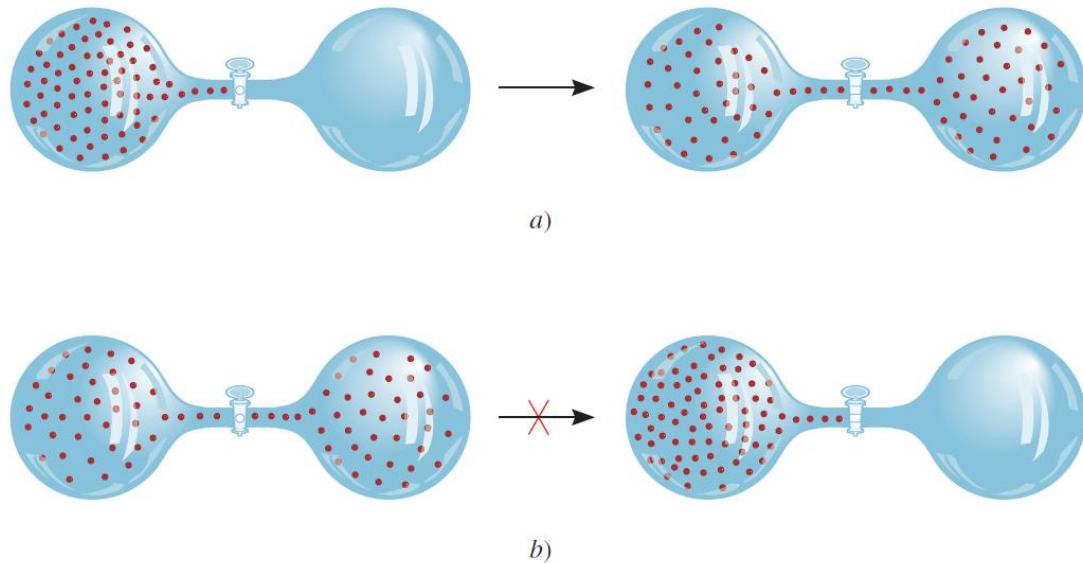
Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos en lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta T , P y concentración). Una reacción que sí ocurre en determinadas condiciones se llama *reacción espontánea*. Si no aparece en esas condiciones se dice que es *no espontánea*.

- ✓ En una cascada el 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 calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre en forma espontánea.
- ✓ Un trozo de Na metálico reacciona de manera violenta con agua para formar NaOH y $H_{2(g)}$. Sin embargo, el $H_{2(g)}$ no reacciona con el NaOH para formar agua y sodio.





Procesos espontáneos



La expansión de un gas en un recipiente al vacío (a) es un proceso espontáneo. El proceso inverso (b), es decir, la aglutinación de todas las moléculas dentro de un recipiente, no es espontáneo.

Dos factores afectan la espontaneidad de cualquier cambio físico o químico:

1. La espontaneidad se favorece cuando se libera calor durante el cambio (exotérmico). Si la energía puede dispersarse en un gran número y variedad de partículas, lo hará, en lugar de sólo concentrarse en unas cuantas.
2. La espontaneidad se favorece cuando el cambio provoca un incremento en la dispersión de la materia; es decir, las partículas del sistema pueden estar más dispersadas (más desordenadas).

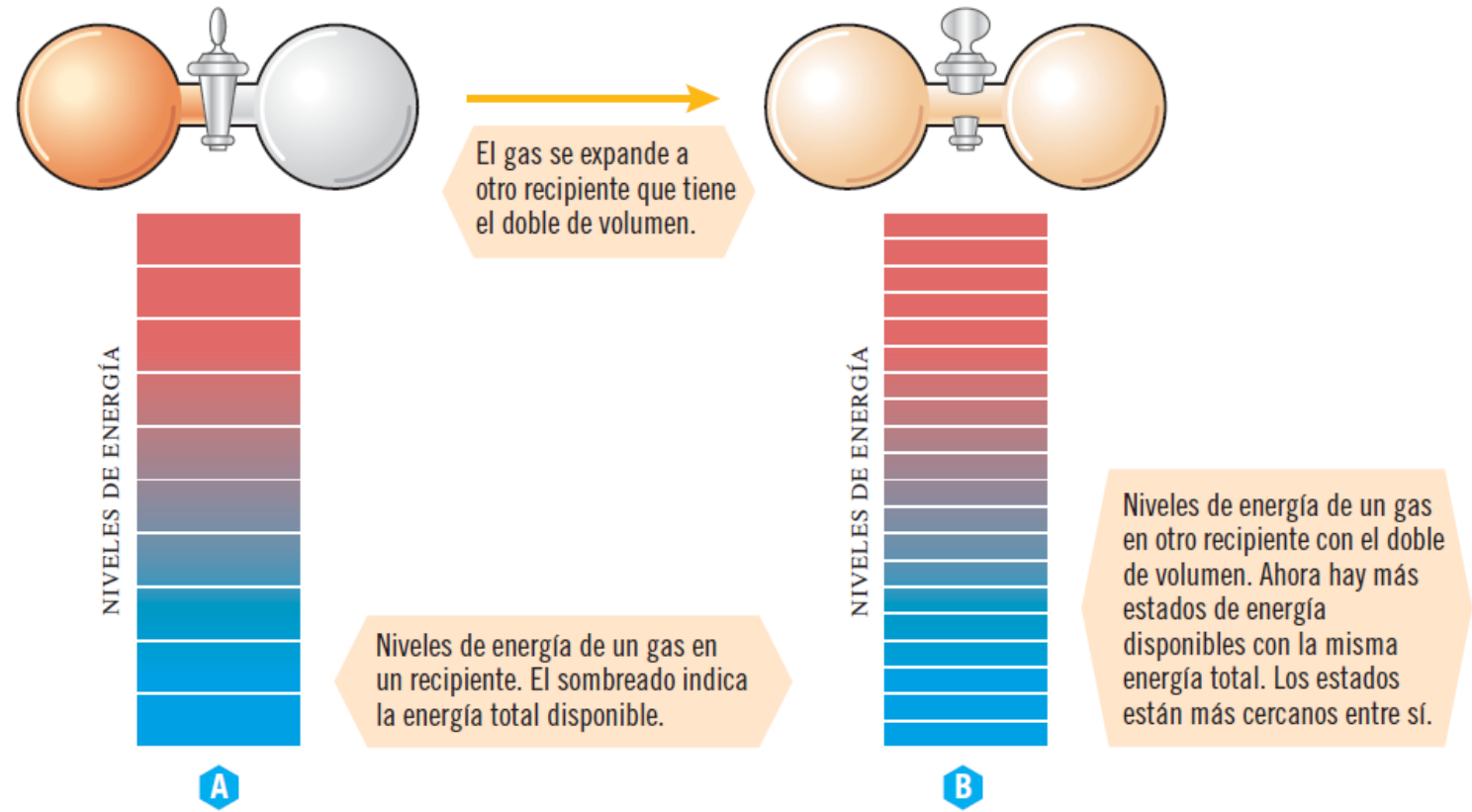
No podemos predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema, pero una cantidad termodinámica nos ayuda en este proceso: la **entropía**.



Entropía

La entropía (S) suele describirse como una medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades (microestados) en que ese sistema puede contener la energía. **A mayor dispersión, mayor la entropía.**

De aquí proviene el postulado de la **Tercera Ley de la Termodinámica**, que establece que *“la entropía de una sustancia pura cristalina perfecta (perfectamente ordenada) es de cero en el cero absoluto (0 K)”*.



Un sistema con menos microestados entre los cuales se pueda esparcir su energía (poca dispersión) tiene una menor entropía.

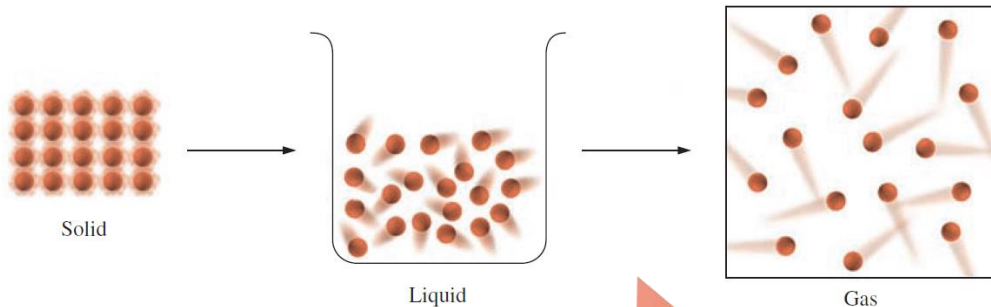
Un sistema con más microestados entre los cuales se pueda esparcir su energía (mayor dispersión) tiene una mayor entropía.



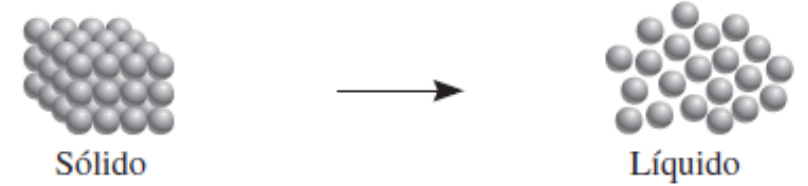
Entropía

Procesos que dan lugar a un incremento de la entropía del sistema:

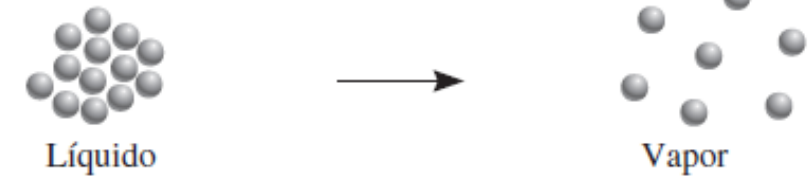
Fusión	$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$
Vaporización	$S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$
Disolución	$S_{\text{sólido}} < S_{\text{solución}}$
Calentamiento	$S_{T_1} < S_{T_2}$



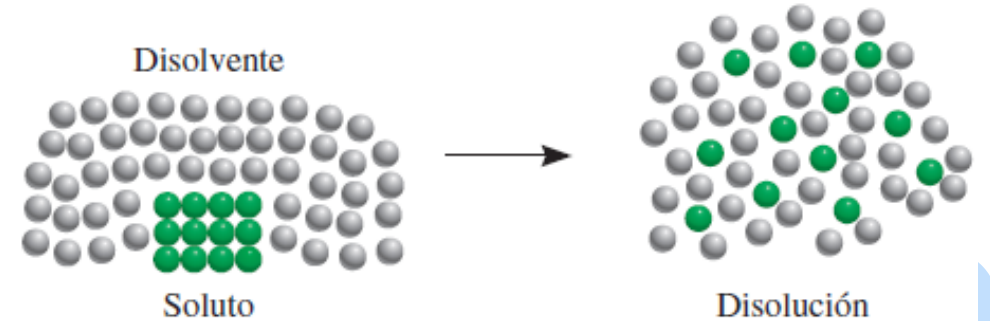
Aumento de desorden
 Aumento de dispersión de la energía
 Aumento de entropía, S



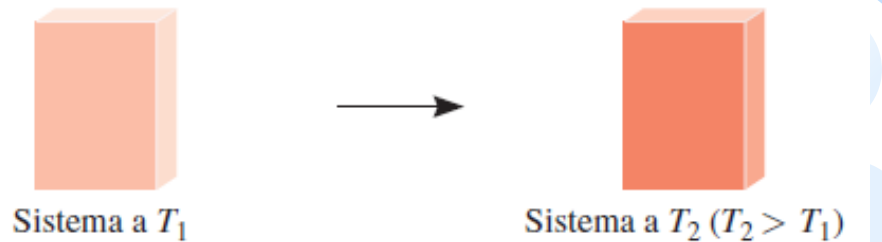
a)



b)



c)

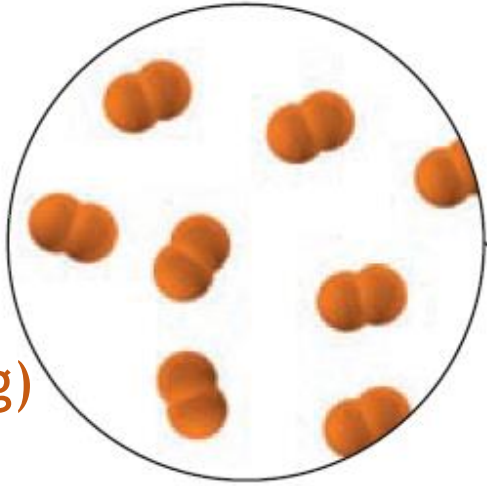


d)

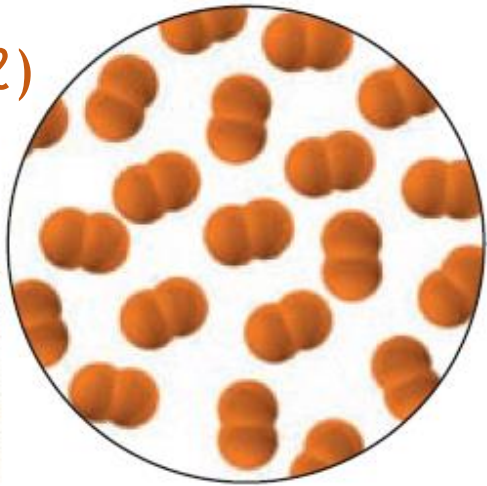


Entropía

$\text{Br}_{2(g)}$



$\text{Br}_{2(l)}$



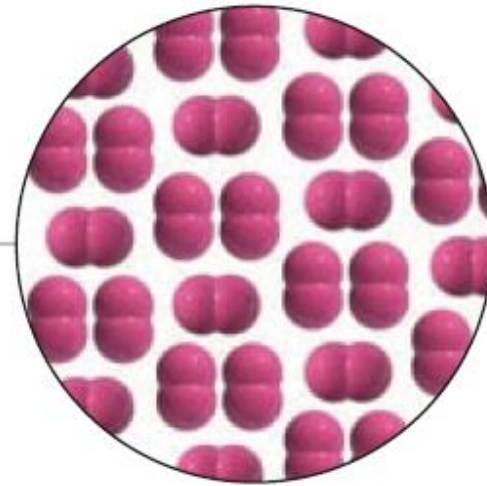
Charles D. Winters



$\text{I}_{2(g)}$

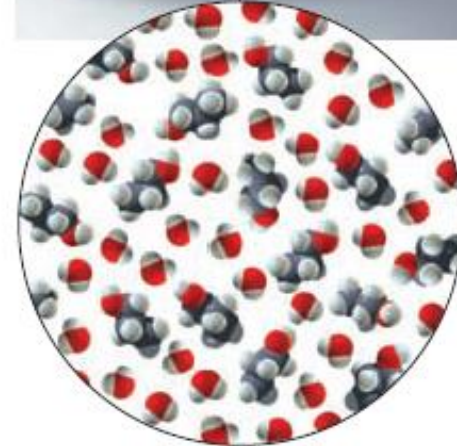
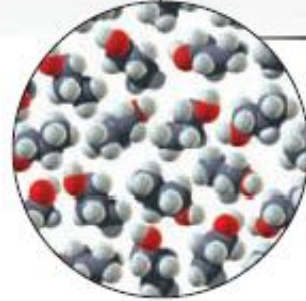
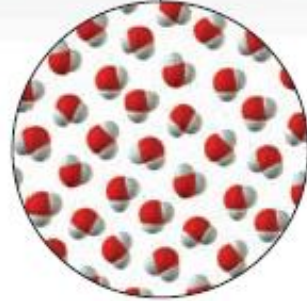


$\text{I}_{2(s)}$





Entropía

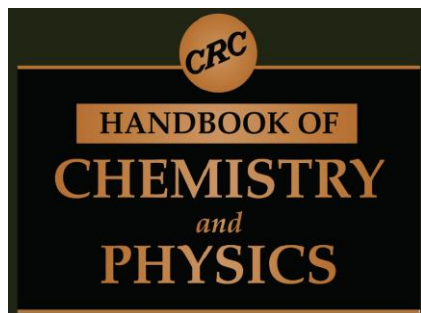




Entropía

En cualquier condición, la entropía de una sustancia es su entropía absoluta, que también recibe el nombre de **entropía molar estándar**. A 298 K cualquier sustancia está más desordenada que si estuviera en un estado cristalino perfecto en el cero absoluto. Por esta razón, los valores tabulados de S_{298}^0 de compuestos y elementos son siempre positivos, a diferencia de su ΔH_f^0 , no es igual a cero. El estado de referencia de la entropía absoluta se especifica mediante la tercera ley de la termodinámica.

La entalpía sólo se mide como diferencia respecto de un estado estándar arbitrario; en contraste, la entropía se define respecto de un nivel de cero absoluto. En cualquier caso, la designación por mol significa por mol de sustancia en el estado especificado.



Entropía.....5-3

Entropía absoluta de algunas sustancias comunes a 298 K

Sustancia	S^0 (J/mol · K)
C(diamante)	2.38
C(g)	158.0
H ₂ O(ℓ)	69.91
H ₂ O (g)	188.7
I ₂ (s)	116.1
I ₂ (g)	260.6



Entropía

Al igual que la mayoría de magnitudes termodinámicas, la entropía (S) de un sistema es una función de estado y es la diferencia entre la entropía final e inicial:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

El cambio de entropía estándar de una reacción puede determinarse a partir de las entropías absolutas de reactivos y productos. La relación es análoga a la de la Ley de Hess:



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

$$\Delta S_{rx}^{\circ} = \sum n S^{\circ}(\text{Productos}) - \sum m S^{\circ}(\text{Reactivos})$$

Se pueden establecer las siguientes reglas generales:

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



Segunda Ley de la TD

En todo cambio espontáneo, el universo tiende hacia un estado de mayor entropía, $\Delta S_{universo} > 0$.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$

$$\Delta S_{universo} > 0$$

Proceso espontáneo

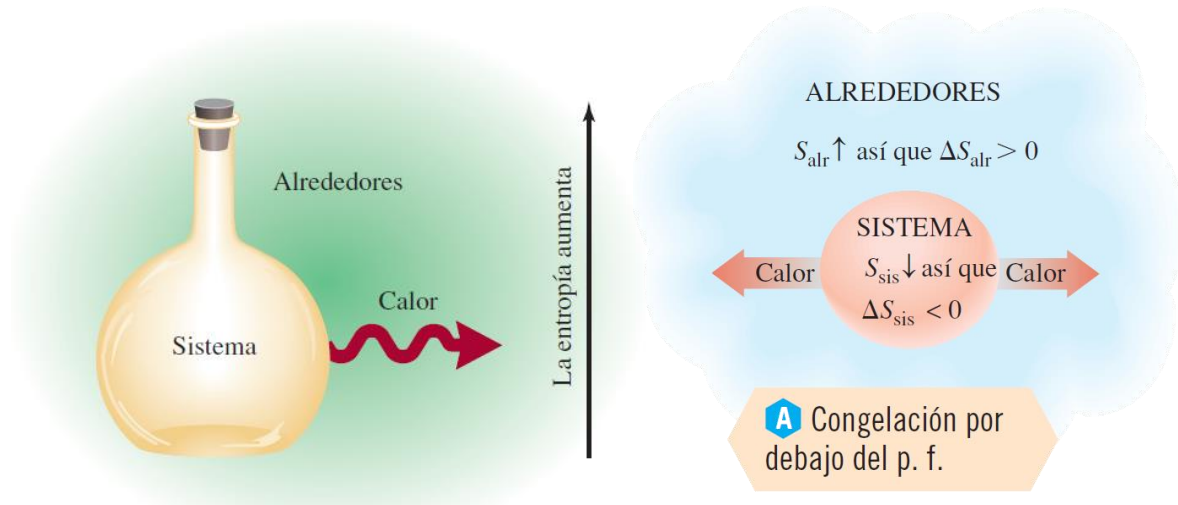
$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

- ✓ Calor de Formación
- ✓ Calor de Ionización
- ✓ Calor de Solución
- ✓ Calor de Dilución
- ✓ Calor de Combustión
- ✓ Calor de Reacción
- ✓ Calor de Enlace

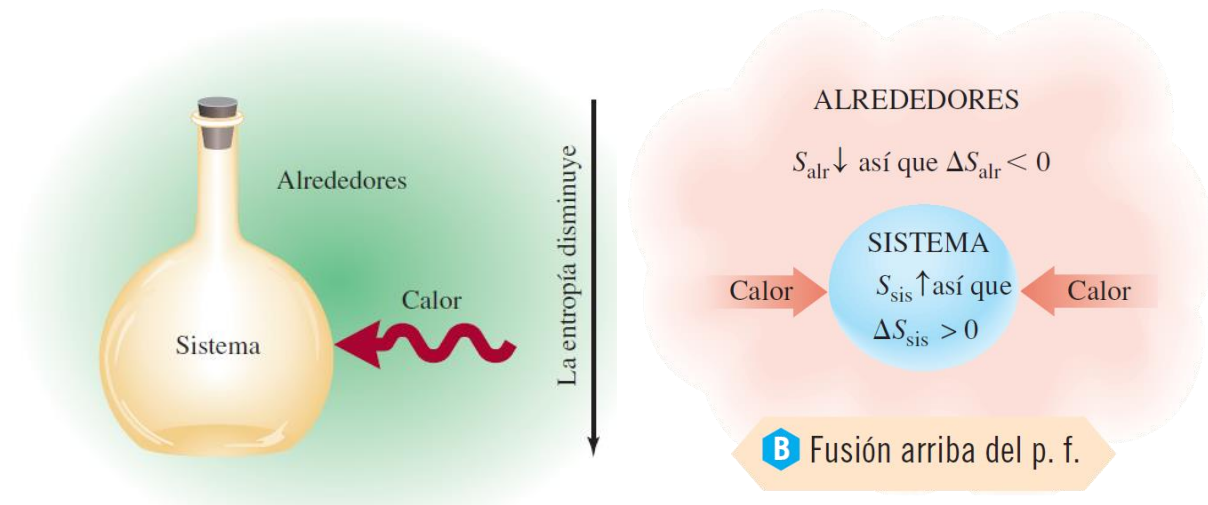


Entropía



Un proceso exotérmico transfiere calor del sistema a los alrededores y produce un incremento en la entropía de los alrededores.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$



Un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores y por tanto disminuye la entropía de los alrededores.

Para determinar el signo de ΔS_{univ} hay que calcular ΔS_{sist} y ΔS_{alred}



Energía libre de Gibbs

ENERGÍA SUMINISTRADA

Generalmente por transferencia de calor



ENERGÍA INTERNA

Energía absorbida, manifestada en forma de trabajo

ENERGÍA LIBRE

Energía no absorbida. Relacionada con la espontaneidad del proceso

La **energía libre de Gibbs (G)** nos ayuda a determinar si una reacción ocurrirá espontáneamente, si sólo se considera al sistema mismo.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores}$$

Para determinar el signo de ΔS_{univ} hay que calcular ΔS_{sist} y ΔS_{alred}



Energía libre de Gibbs

La **energía libre de Gibbs (G)** de un sistema para un proceso a *temperatura constante* es una función de estado y es la diferencia entre la energía libre final e inicial:

$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$G = H - TS$$

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

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química.

$\Delta G > 0$ 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.



Energía libre de Gibbs

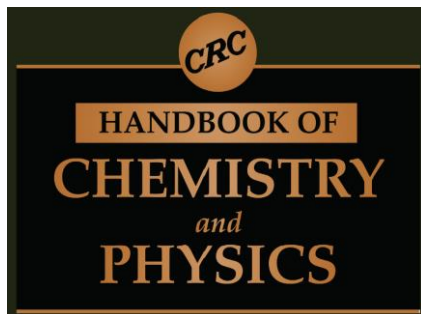
El cambio de energía libre estándar de una reacción puede determinarse a partir de las energías absolutas de reactivos y productos. La relación es análoga a la de la Ley de Hess:



$$\Delta H_{rx}^{\circ} = [c\Delta G_f^{\circ}(C) + d\Delta G_f^{\circ}(D)] - [a\Delta G_f^{\circ}(A) + b\Delta G_f^{\circ}(B)]$$

$$\Delta G_{rx}^{\circ} = \sum n \Delta G_f^{\circ}(\text{Productos}) - \sum m \Delta G_f^{\circ}(\text{Reactivos})$$

La **energía libre estándar de reacción** (ΔG_{rx}°) 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.



Energía libre de Gibbs.....5-3



Relación de ΔH , ΔS y ΔG

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

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.
- 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 $T\Delta S$ sea más pequeño en magnitud que ΔH . Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

TABLA 18.3 Factores que afectan el signo de ΔG en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción se da espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	-	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	ΔG siempre es negativo. La reacción se da espontáneamente a todas las temperaturas.	$2\text{H}_2\text{O}_2(ac) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
-	-	La reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$



Relación de ΔH , ΔS y ΔG

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

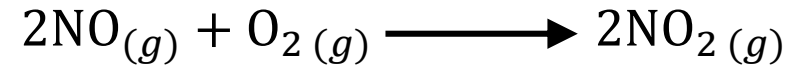
(temperatura y presión constantes)

- | | |
|--|---|
| 1. $\Delta H = -$ (favorable) $\Delta S = +$ (favorable) | Las reacciones favorecen la formación de productos a todas las temperaturas (espontáneas) |
| 2. $\Delta H = -$ (favorable) $\Delta S = -$ (desfavorable) | Las reacciones se vuelven favorables a la formación de productos debajo de una temperatura definida |
| 3. $\Delta H = +$ (desfavorable) $\Delta S = +$ (favorable) | Las reacciones se vuelven favorables a la formación de productos arriba de una temperatura definida |
| 4. $\Delta H = +$ (desfavorable) $\Delta S = -$ (desfavorable) | Las reacciones favorecen la formación de reactivos a todas las temperaturas |



Visualización de conceptos

En la reacción química:



los incrementos de entalpía estándar (ΔH°) y el de entropía estándar (ΔS°) a 298,15 K son, respectivamente, $-114,1$ kJ y $-146,5$ J K⁻¹. La reacción será espontánea (en condiciones estándar) cuando la variación de energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) sea menor que cero. Sabiendo que se cumple:

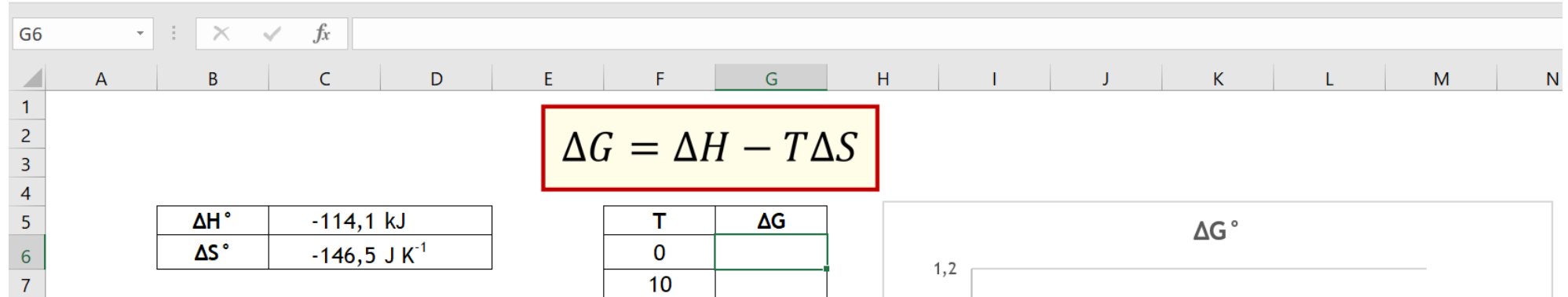
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

estime (variando T), qué rango de temperaturas hacen la reacción espontánea y no espontánea (en condiciones estándar), suponiendo ΔH° y ΔS° constantes en dichos rangos. (Atención, cuidado con las unidades de ΔS°).



Visualización de conceptos

Objetivo: Determinar gráficamente el rango de T en el que se cumple que $\Delta G^\circ < 0$.



Pasos:

1. Igualar las unidades de ΔH y ΔS .
2. Determinar los valores de ΔG usando los valores de T, ΔH , ΔS (columna G).
3. Determinar el rango en el que la reacción será espontánea.

Tips:

- Para operaciones en las que se necesita copiar y pegar una fórmula, pero ésta requiere utilizar un valor de una celda repetidas veces, se oprime F4, esto hace que el valor de la celda quede fijo y podamos operar sin repetir valores.