Espontaneidad: entropía y energía de Gibbs

Test de 10 preguntas y flashcards de este tema en **farmeandopau.com** ›

Última revisión: 15 de noviembre de 2026.

Escanea y haz el test del tema

LA IDEA EN 30 SEGUNDOS

Un proceso es **espontáneo** si ocurre por sí solo, y lo decide el signo de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, no el de ΔH. Tienes que saber **predecir el signo de** ΔS (sobre todo por los moles de gas), **calcular** ΔS° con entropías estándar y ΔG a una temperatura, razonar los **cuatro casos de signos** y hallar la **temperatura de inversión** $T = \Delta H / \Delta S$. Sale en **40 de las 68 convocatorias** ordinarias y extraordinarias de 2025 y 2026, en 14 comunidades, casi siempre unido a la termoquímica del Tema 8. Espontáneo no es rápido: eso es el Tema 10.

1 Espontáneo no significa rápido

Un proceso es **espontáneo** cuando, en unas condiciones dadas de presión y temperatura, ocurre por sí solo una vez iniciado, sin que haya que aportar energía desde fuera de forma continua. El proceso inverso, en esas mismas condiciones, no es espontáneo. La termodinámica dice **si** un proceso puede ocurrir; **no** dice lo rápido que ocurre: eso es cinética (Tema 10).

- **La entalpía sola no decide.** Hay procesos **endotérmicos** ($\Delta H > 0$) que son espontáneos: la fusión del hielo por encima de 0 °C, la evaporación del agua o la disolución del nitrato de amonio en agua (la de las bolsas de frío instantáneo). Y hay procesos **exotérmicos** que no lo son: la congelación del agua a 10 °C.
- Falta una segunda magnitud: la **entropía** S. El criterio que sirve para una reacción a presión y temperatura constantes combina las dos en la **energía de Gibbs**: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
- **Espontáneo no es rápido.** La transformación del diamante en grafito es espontánea a 25 °C ($\Delta G^\circ = -2{,}9$ kJ/mol), pero es tan lenta que no se observa. Una mezcla de butano y aire no arde hasta que salta una chispa: la reacción es espontánea, pero necesita superar su energía de activación (Tema 10).
- Una reacción es espontánea **a una temperatura concreta**. Si el enunciado no dice otra cosa, se entiende en **condiciones estándar**: sustancias puras, gases a 1 bar (muchos exámenes dicen 1 atm; la diferencia es despreciable) y disoluciones 1 mol/L, normalmente a 25 °C (298 K).

La frase que puntúa

«Es espontánea porque $\Delta G < 0$ a esa temperatura». Justifica **siempre** con el signo de ΔG (o con los signos de ΔH y ΔS y la temperatura), nunca solo con ΔH: «es exotérmica, luego es espontánea» es un error de concepto.

2 La entropía y el segundo principio

La **entropía** S mide de cuántas maneras distintas pueden estar colocadas las partículas de un sistema y repartida su energía (sus **microestados**) sin que cambie lo que vemos. Se suele resumir como «grado de

desorden»: más libertad de movimiento, más microestados, más entropía. Es una **función de estado** y se mide en J/K (la molar, en J/(mol·K)).

- Boltzmann la relacionó con el número de microestados W: $S = k_B \ln W$. No tienes que calcularla así, pero explica las reglas: un gas tiene muchísimos más microestados que un líquido, y un líquido más que un sólido.
- **Segundo principio de la termodinámica:** en todo proceso espontáneo **la entropía del universo aumenta**: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$. En el equilibrio, $\Delta S_{\text{universo}} = 0$. Nunca disminuye.
- La entropía **del sistema** sí puede bajar en un proceso espontáneo, si la del entorno sube más. El agua líquida se congela sola a -10 °C: el sistema se ordena ($\Delta S < 0$), pero el calor que cede aumenta la entropía del entorno, $\Delta S_{\text{entorno}} = -\Delta H/T$ (a presión y temperatura constantes).
- Por eso los procesos espontáneos son **irreversibles**: no se deshacen solos. El RD 243/2022 lo dice así: «La entropía como magnitud que afecta a la espontaneidad e irreversibilidad de los procesos químicos».
- **Tercer principio:** la entropía de un cristal perfecto a 0 K es cero. Por eso se pueden tabular **entropías absolutas** S°, positivas para cualquier sustancia, **también para los elementos** (al contrario que ΔH_f° y ΔG_f°, que valen cero para los elementos en su estado estándar). Los iones en disolución son otra cosa: sus S° se tabulan tomando $S^\circ(\mathrm{H^+, aq}) = 0$ y pueden salir negativas (la del $\mathrm{Fe^{2+}}$ es $-137{,}7$ J/(mol·K)).

Trampa clásica de verdadero o falso

«En todos los procesos espontáneos la entropía del sistema aumenta» es **falso**: lo que aumenta siempre es la entropía **del universo**. Contraejemplo: la congelación del agua por debajo de 0 °C o la síntesis del amoniaco a 25 °C, espontáneas con $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$. Andalucía la preguntó en la ordinaria de 2025 (Pregunta 2A, apartado c).

3 Predecir el signo de ΔS sin hacer cálculos

Es la pregunta corta que más cae: «razone el signo de ΔS». Se contesta comparando el estado físico y, sobre todo, **los moles de gas** de reactivos y productos.

- **Regla de oro:** cuenta $\Delta n_{\text{gas}} = n_{\text{gas}}(\text{productos}) - n_{\text{gas}}(\text{reactivos})$. Si es positivo, $\Delta S > 0$; si es negativo, $\Delta S < 0$.
- Si no hay gases o no cambian sus moles, mira lo demás: sólido → líquido → disolución aumentan la entropía.
- Con el mismo estado físico, una molécula con más átomos tiene más entropía: $S^\circ(\mathrm{C_2H_6, g}) = 229{,}6$ J/(mol·K) frente a $S^\circ(\mathrm{CH_4, g}) = 186{,}3$ J/(mol·K).
- Al subir la temperatura de una sustancia aumenta su entropía (más energía que repartir), pero el ΔS **de una reacción** cambia poco con T: en los problemas se toma constante.

Qué cambia	Signo de ΔS	Ejemplo
Fusión, vaporización, sublimación	$\Delta S > 0$	$\mathrm{H_2O\,(s) \longrightarrow H_2O\,(l)}$; $\mathrm{I_2\,(s) \longrightarrow I_2\,(g)}$
Solidificación, condensación	$\Delta S < 0$	$\mathrm{H_2O\,(g) \longrightarrow H_2O\,(l)}$
Aumentan los moles de gas	$\Delta S > 0$	$\mathrm{CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + CO_2\,(g)}$
Disminuyen los moles de gas	$\Delta S < 0$	$\mathrm{N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)}$
Mismos moles de gas	pequeño: hay que calcularlo	$\mathrm{H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g)}$

Qué cambia	Signo de ΔS	Ejemplo
Un gas se disuelve en agua	$\Delta S < 0$	$\mathrm{CO_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(aq)}$
Un sólido se disuelve en agua	casi siempre $\Delta S > 0$	$\mathrm{NaCl\,(s) \longrightarrow Na^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)}$

Si cambian los moles de gas, esa es la razón que manda. Al disolver sólidos hay excepciones (iones de carga alta que ordenan el agua a su alrededor): en el examen apóyate en los gases siempre que puedas.

ANDALUCÍA 2026 (EXTRAORDINARIA), PREGUNTA 2A, APARTADO D

Razone si la siguiente afirmación es verdadera o falsa: «Durante el proceso de fusión del hielo aumenta la entropía».

Respuesta modelo

Verdadera. En la fusión, $\mathrm{H_2O\,(s) \longrightarrow H_2O\,(l)}$, las moléculas pasan de ocupar posiciones fijas en la red del hielo a moverse unas respecto de otras en el líquido: hay muchos más microestados posibles, así que $\Delta S_{\text{fusión}} > 0$ (unos $+22$ J/(mol·K) a 0 °C).

Por qué puntúa. Di qué cambia (posiciones fijas → movimiento) y concluye con el signo: sin la razón no puntúa en Andalucía.

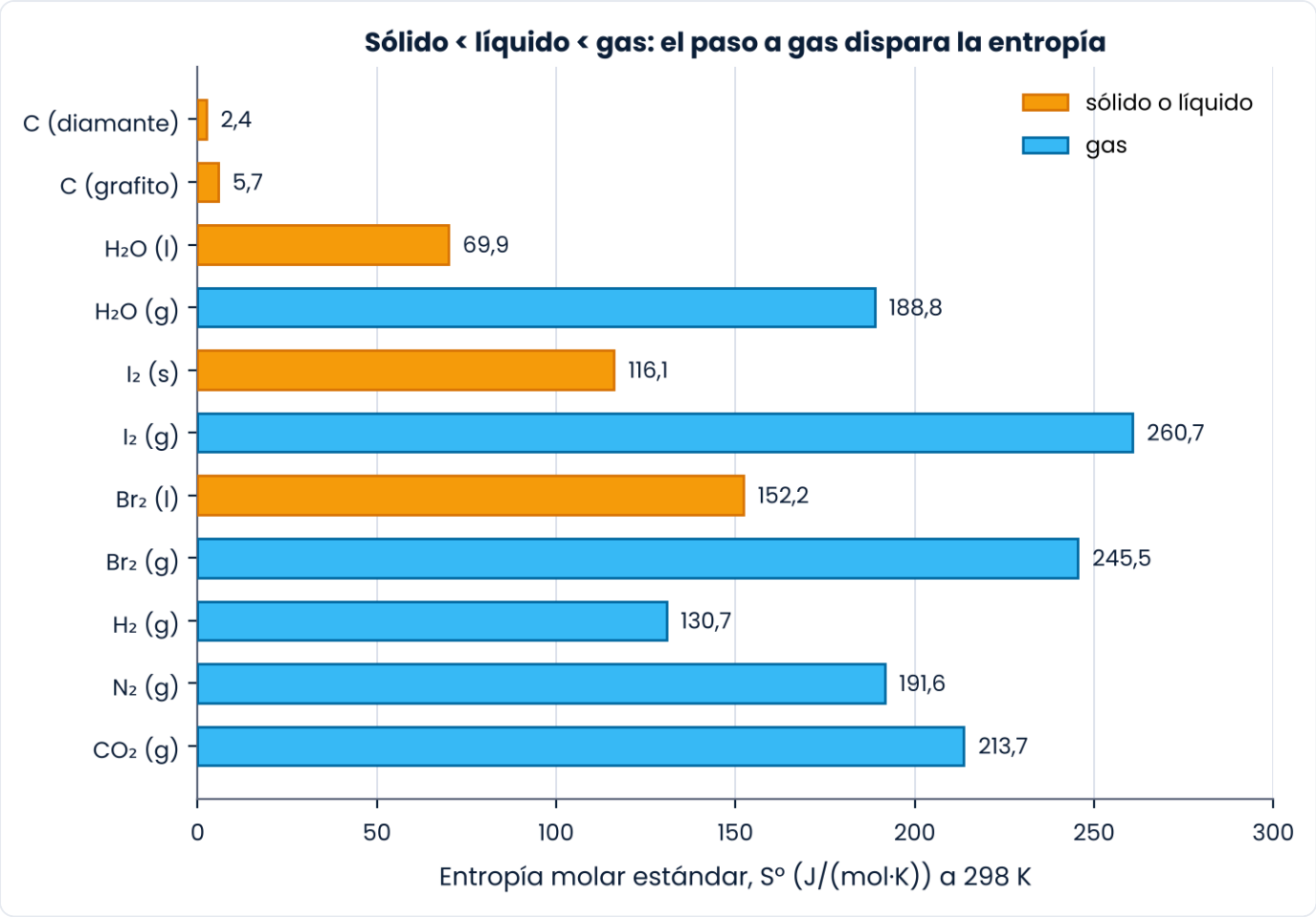
ANDALUCÍA 2025 (EXTRAORDINARIA), PREGUNTA 2A, APARTADO B

Razone si la obtención de amoniaco a partir de sus elementos presenta un aumento o disminución de entropía.

Respuesta modelo

$\mathrm{N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)}$. Se pasa de 4 mol de gas a 2 mol de gas ($\Delta n_{\text{gas}} = -2$): menos partículas libres en estado gaseoso, menos microestados. **La entropía disminuye**, $\Delta S < 0$ (con tablas, $\Delta S^\circ = -198{,}7$ J/K).

Por qué puntúa. Escribe la ecuación ajustada: los moles de gas salen de los coeficientes.



Entropías molares estándar a 298 K. Para una misma sustancia, el gas tiene mucha más entropía que el líquido o el sólido. Datos de las tablas NBS (Wagman et al., 1982).

4 Calcular ΔS° de una reacción con entropías estándar

Con las entropías molares estándar S° de una tabla, la variación de entropía de la reacción se calcula igual que la entalpía con las de formación, pero **los elementos no valen cero**:

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

- **Ejemplo: síntesis del amoniaco** a 298 K, $\mathrm{N_2\,(g) + \ 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)}$, con S° (J/(mol·K)): $\mathrm{NH_3}$ 192,5; $\mathrm{N_2}$ 191,6; $\mathrm{H_2}$ 130,7.

  $$\Delta S^\circ = 2(192{,}5) - [191{,}6 + 3(130{,}7)] = 385{,}0 - 583{,}7 = -198{,}7\ \mathrm{J/K}$$

  Negativo, como predicen los moles de gas (de 4 a 2).
- Si te lo piden **por mol de un producto**, divide entre su coeficiente: por mol de $\mathrm{NH_3}$, $\Delta S^\circ = -99{,}35$ J/(mol·K). Aragón (extraordinaria de 2025) lo pidió así para la reacción de formación $\mathrm{\tfrac{1}{2}\,N_2\,(g) + \tfrac{3}{2}\,H_2\,(g) \longrightarrow NH_3\,(g)}$; con los datos de su enunciado, su solución da $-99{,}3$ J·mol⁻¹·K⁻¹.
- Unidades: J/K para la reacción tal como está escrita; muchas soluciones oficiales escriben J·mol⁻¹·K⁻¹ (por mol de reacción). En las soluciones oficiales aparecen las dos formas; lo que no puede faltar es la unidad.
- Los valores de S° se tabulan a 298,15 K. ΔS°_r cambia muy poco con la temperatura, así que se usa el mismo valor a cualquier T («considere que ΔH° y ΔS° no cambian con la temperatura», dicen los enunciados).

Escribe la ecuación ajustada con los estados de agregación.

Multiplica cada S° por su coeficiente, también los de los elementos (O_2, H_2, N_2…).

Resta productos menos reactivos; el resultado sale en J/K (por mol de reacción tal como está escrita).

Comprueba el signo con los moles de gas: si no cuadra, revisa las cuentas.

Pasa a kJ/K si luego vas a calcular ΔG con ΔH en kJ.

ARAGÓN 2025 (EXTRAORDINARIA), PREGUNTA 3, APARTADO A

«La entalpía de formación (ΔH_f^o) de un mol de amoniaco gaseoso es – 46 kJ a 298 K. Escriba y ajuste la reacción química correspondiente a esa entalpía y calcule la entropía de la misma. Razone si el proceso de formación de amoniaco será espontáneo a esa temperatura. (1,5 puntos)» Datos: S° (J·mol⁻¹·K⁻¹): $NH_3\,(g)$ = 192,5; $N_2\,(g)$ = 191,5; $H_2\,(g)$ = 130,7.

Respuesta modelo

Reacción de formación (1 mol de producto, elementos en su estado estándar): $\frac{1}{2}\,N_2\,(g) + \frac{3}{2}\,H_2\,(g) \longrightarrow NH_3\,(g)$, $\Delta H^\circ = -46$ kJ/mol. $\Delta S^\circ = 192{,}5 - \left[\frac{1}{2}(191{,}5) + \frac{3}{2}(130{,}7)\right] = 192{,}5 - 291{,}8 = -99{,}3$ J/(mol·K). $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -46 - 298(-0{,}0993) = -16{,}4$ kJ/mol < 0: **espontánea a 298 K** (aunque $\Delta S < 0$, a 25 °C pesa más la entalpía).

Por qué puntúa. Coincide con la solución oficial (-99,3 J·mol⁻¹·K⁻¹ y -16,4 kJ/mol). La reacción de formación lleva coeficientes fraccionarios: no la multipliques por 2.

Las entropías de los elementos no son cero

El error más repetido: poner $S^\circ(O_2) = 0$ como si fuera una entalpía de formación. $S^\circ(O_2, g) = 205{,}1$ J/(mol·K). Si un enunciado habla de «entropías de formación» (País Vasco, ordinaria de 2025), se refiere a las entropías absolutas S°: úsalas igual.

5 La energía de Gibbs: ΔG = ΔH − TΔS

La **energía de Gibbs** (o energía libre de Gibbs) es $G = H - TS$, otra función de estado. A presión y temperatura constantes, su variación resume en un solo número el efecto de la entalpía y el de la entropía:

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

- **De dónde sale.** Con $\Delta S_{\text{entorno}} = -\Delta H/T$, el segundo principio queda $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S - \dfrac{\Delta H}{T}$. Multiplicando por $-T$: $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H - T\Delta S = \Delta G$. Así que $\Delta S_{\text{universo}} > 0$ equivale a $\Delta G < 0$.
- **Criterio de espontaneidad** (a p y T constantes): $\Delta G < 0$, **espontánea**; $\Delta G = 0$, **equilibrio**; $\Delta G > 0$, **no espontánea** (la reacción inversa sí lo es).
- **Unidades:** ΔH suele ir en kJ y ΔS en J/K. **Pasa ΔS a kJ/K** (divide entre 1000) antes de multiplicar por T, y pon T **en kelvin** ($T = t + 273$).
- **Aproximación de los problemas:** ΔH y ΔS casi no cambian con la temperatura, pero ΔG sí, y mucho, porque T multiplica a ΔS. Por eso una misma reacción puede ser espontánea a una temperatura y no a otra.
- **ΔG y ΔG°.** El símbolo $^\circ$ indica condiciones estándar (gases a 1 bar, disoluciones 1 mol/L) a la temperatura que se diga. Fuera de ellas, ΔG depende de las concentraciones y presiones: es lo que

hace que una reacción avance hasta el equilibrio y no hasta el final (Tema 11).

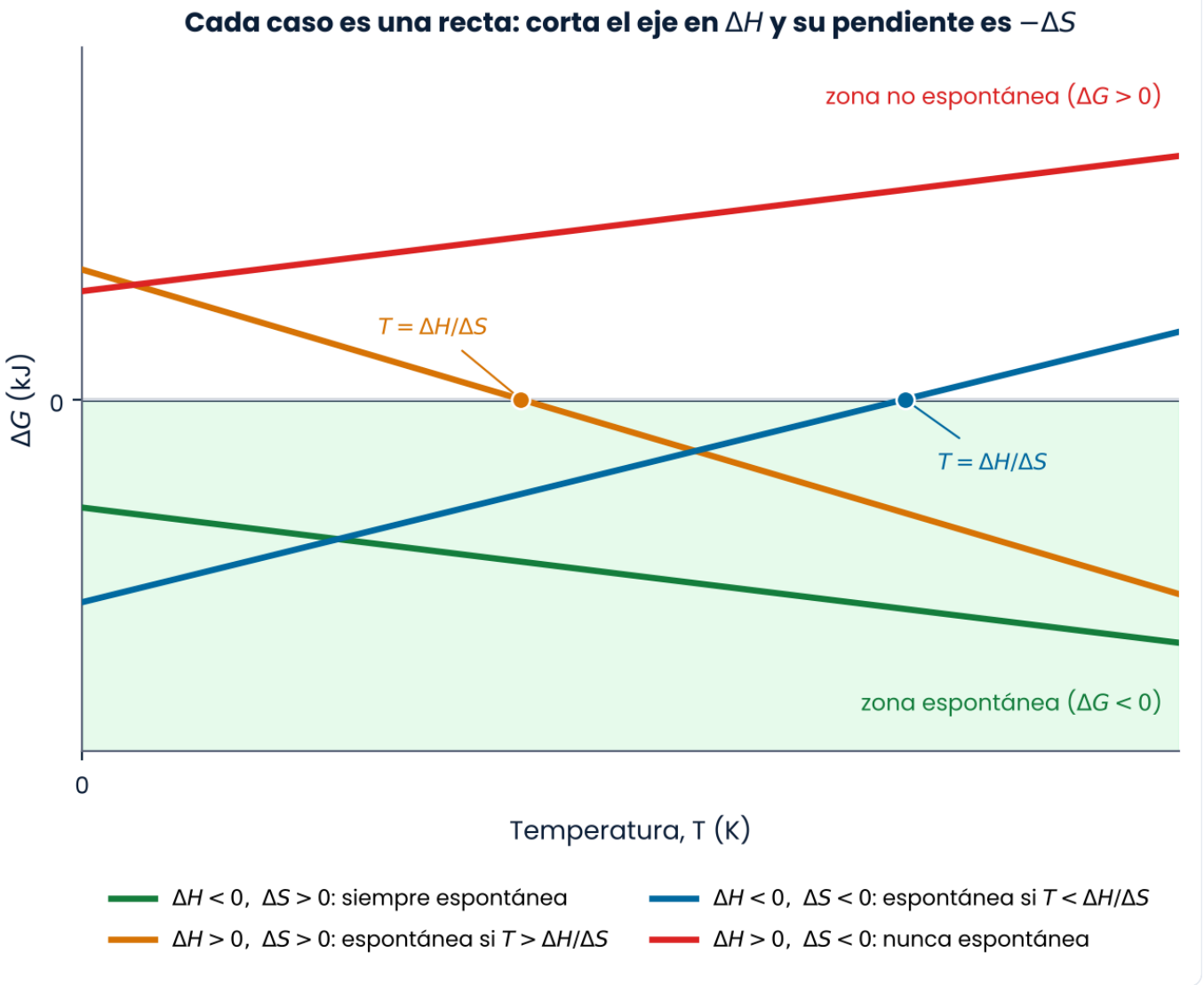
- **Qué significa ΔG:** es la energía máxima que se puede aprovechar como trabajo útil (no de expansión) a p y T constantes, por ejemplo el trabajo eléctrico de una pila (Tema 16). Cataluña lo pide expresamente: sus orientaciones para la PAU de 2026 dicen «destacar que ΔG = Wútil a P, T = ct».
- **Ejemplo:** para $\mathrm{N_2\,(g)} + \mathrm{3\,H_2\,(g)} \longrightarrow \mathrm{2\,NH_3\,(g)}$, $\Delta H^\circ = 2(-46{,}1) = -92{,}2$ kJ y $\Delta S^\circ = -198{,}7$ J/K. A 298 K:

$$\Delta G^\circ = -92{,}2 - 298\,(-0{,}1987) = -92{,}2 + 59{,}2 = -33{,}0\ \mathrm{kJ} < 0$$

Espontánea a 25 °C.

Método para el problema típico

1) Ecuación ajustada con estados. 2) ΔH° con las entalpías de formación (Tema 8). 3) ΔS° con las entropías. 4) ΔS° a kJ/K y T a kelvin. 5) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ con su signo. 6) Conclusión con palabras: «$\Delta G < 0$: espontánea a esa temperatura».



ΔG frente a T. Si ΔH y ΔS son constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es una recta que corta el eje vertical en ΔH y tiene pendiente $-\Delta S$. Solo cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo la recta cruza el cero, en $T = \Delta H/\Delta S$.

6 ΔG° con energías de Gibbs de formación

La **energía de Gibbs estándar de formación** ΔG_f° de un compuesto es la ΔG° de la reacción en que se forma **1 mol** de él a partir de sus elementos en su estado estándar. Para los elementos en su estado

estándar vale **cero** (como ΔH_f°). Con ella se calcula ΔG° de una reacción sin pasar por ΔH y ΔS:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_p \, \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \, \Delta G_f^\circ(\text{reactivos})$$

- **Ejemplo: combustión del metano** a 298 K, $\mathrm{CH_4\,(g) + \ 2\,O_2\,(g) \longrightarrow \ CO_2\,(g) + \ 2\,H_2O\,(l)}$. Con energías de Gibbs de formación: $\Delta G^\circ = -394{,}4 + 2(-237{,}1) - (-50{,}7) = -817{,}9$ kJ.
- Por el otro camino sale lo mismo: $\Delta H^\circ = -393{,}5 + 2(-285{,}8) - (-74{,}8) = -890{,}3$ kJ; $\Delta S^\circ = 213{,}7 + 2(69{,}9) - [186{,}3 + 2(205{,}1)] = -243{,}0$ J/K; $\Delta G^\circ = -890{,}3 - 298(-0{,}2430) = -817{,}9$ kJ.
- **Ojo con la temperatura:** las ΔG_f° de la tabla valen **solo a la temperatura de la tabla** (casi siempre 298 K; Madrid 2025 las dio a 300 K). Para otra temperatura no sirven: calcula ΔH° y ΔS° y usa $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
- **Lectura química:** si $\Delta G_f^\circ < 0$, el compuesto es estable frente a la descomposición en sus elementos ($\mathrm{H_2O\,(l)}$, $-237{,}1$ kJ/mol). Si $\Delta G_f^\circ > 0$, tiende a descomponerse en sus elementos, aunque a veces tan despacio que no se nota: $\mathrm{NO\,(g)}$, $+86{,}6$ kJ/mol. Con una forma alotrópica pasa algo parecido: el diamante ($+2{,}9$ kJ/mol) tiende a convertirse en grafito.
- Asturias trabaja a veces en **kilocalorías** (ordinaria de 2025): $1\ \text{kcal} = 4{,}184\ \text{kJ}$. Opera en las unidades que te den y da el resultado en ellas.

Sustancia	ΔH°f (kJ/mol)	ΔG°f (kJ/mol)	S° (J/(mol·K))
$\mathrm{CH_4\,(g)}$	-74,8	-50,7	186,3
$\mathrm{O_2\,(g)}$	0	0	205,1
$\mathrm{CO_2\,(g)}$	-393,5	-394,4	213,7
$\mathrm{H_2O\,(l)}$	-285,8	-237,1	69,9
$\mathrm{H_2O\,(g)}$	-241,8	-228,6	188,8
$\mathrm{N_2\,(g)}$	0	0	191,6
$\mathrm{H_2\,(g)}$	0	0	130,7
$\mathrm{NH_3\,(g)}$	-46,1	-16,5	192,5
$\mathrm{CaCO_3\,(s)}$ (calcita)	-1206,9	-1128,8	92,9
$\mathrm{CaO\,(s)}$	-635,1	-604,0	39,8

Valores a 298,15 K y 1 bar de las tablas NBS (Wagman et al., 1982, publicadas por el NIST). En el examen usa siempre los datos del enunciado, aunque difieran un poco de estos.

7 Los cuatro casos de signos

Como T en kelvin es siempre positiva, el signo de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ depende de los signos de ΔH y ΔS. Hay cuatro combinaciones y **tienes que saberlas razonar de memoria**: son el corazón de las cuestiones de Andalucía, Navarra, Aragón o Galicia.

- **Exotérmica y $\Delta S > 0$:** los dos términos favorecen. $\mathrm{2\,H_2O_2\,(l) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + \ O_2\,(g)}$ ($\Delta H^\circ = -196$ kJ y $\Delta S^\circ = +126$ J/K: se desprende calor y se forma un gas). El agua oxigenada se descompone sola, aunque despacio: por eso se guarda en frascos opacos y en sitio fresco. Ojo cuando hay iones: en $\mathrm{Fe\,(s) + \ 2\,HCl\,(aq) \longrightarrow \ FeCl_2\,(aq) + \ H_2\,(g)}$ también se forma un gas, pero con tablas $\Delta S^\circ \approx -34$ J/K, porque el ion $\mathrm{Fe^{2+}}$ ordena mucho el agua que lo rodea.
- **Endotérmica y $\Delta S < 0$:** los dos términos van en contra. $\mathrm{3\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,O_3\,(g)}$ ($\Delta H^\circ = +285$ kJ, de 3 a 2 mol de gas): el ozono no se forma solo a partir del oxígeno; en la atmósfera hace falta la energía de la radiación ultravioleta.

- **Exotérmica y $\Delta S < 0$:** a T baja domina ΔH (negativo); a T alta, el término $-T\Delta S$ (positivo) acaba ganando. Ejemplos: la síntesis del amoniaco; la congelación del agua (espontánea por debajo de 0 °C).
- **Endotérmica y $\Delta S > 0$:** a T baja domina ΔH (positivo); a T alta gana $-T\Delta S$ (negativo). Ejemplos: la descomposición de la caliza; la fusión del hielo (espontánea por encima de 0 °C); la evaporación.

ΔH	ΔS	Signo de ΔG	¿Espontánea?
< 0 (exotérmica)	> 0	negativo siempre	A **cualquier** temperatura
> 0 (endotérmica)	< 0	positivo siempre	**Nunca** (la inversa, siempre)
< 0 (exotérmica)	< 0	negativo si $T < \Delta H/\Delta S$	A **temperaturas bajas**
> 0 (endotérmica)	> 0	negativo si $T > \Delta H/\Delta S$	A **temperaturas altas**

En los dos últimos casos «baja» y «alta» se comparan con la temperatura de inversión $T = \Delta H/\Delta S$, que puede ser de 100 K o de 2000 K.

NAVARRA 2025 (ORDINARIA), BLOQUE 2, CUESTIÓN 2 (OBLIGATORIA; 0,5 PUNTOS)

«¿Puede una reacción endotérmica ser espontánea? Justifique la respuesta (0,50 ptos.).»

Respuesta modelo

Sí. La espontaneidad la decide $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, no ΔH. Si $\Delta H > 0$ pero $\Delta S > 0$, el término $-T\Delta S$ es negativo y, a temperatura suficientemente alta ($T > \Delta H/\Delta S$), supera a ΔH: $\Delta G < 0$. Ejemplos: la fusión del hielo por encima de 0 °C o la descomposición del $\mathrm{CaCO_3}$ por encima de unos 1110 K. Si $\Delta S < 0$, en cambio, nunca lo sería.

Por qué puntúa. Un «sí» sin la condición ($\Delta S > 0$ y T alta) no vale la máxima nota.

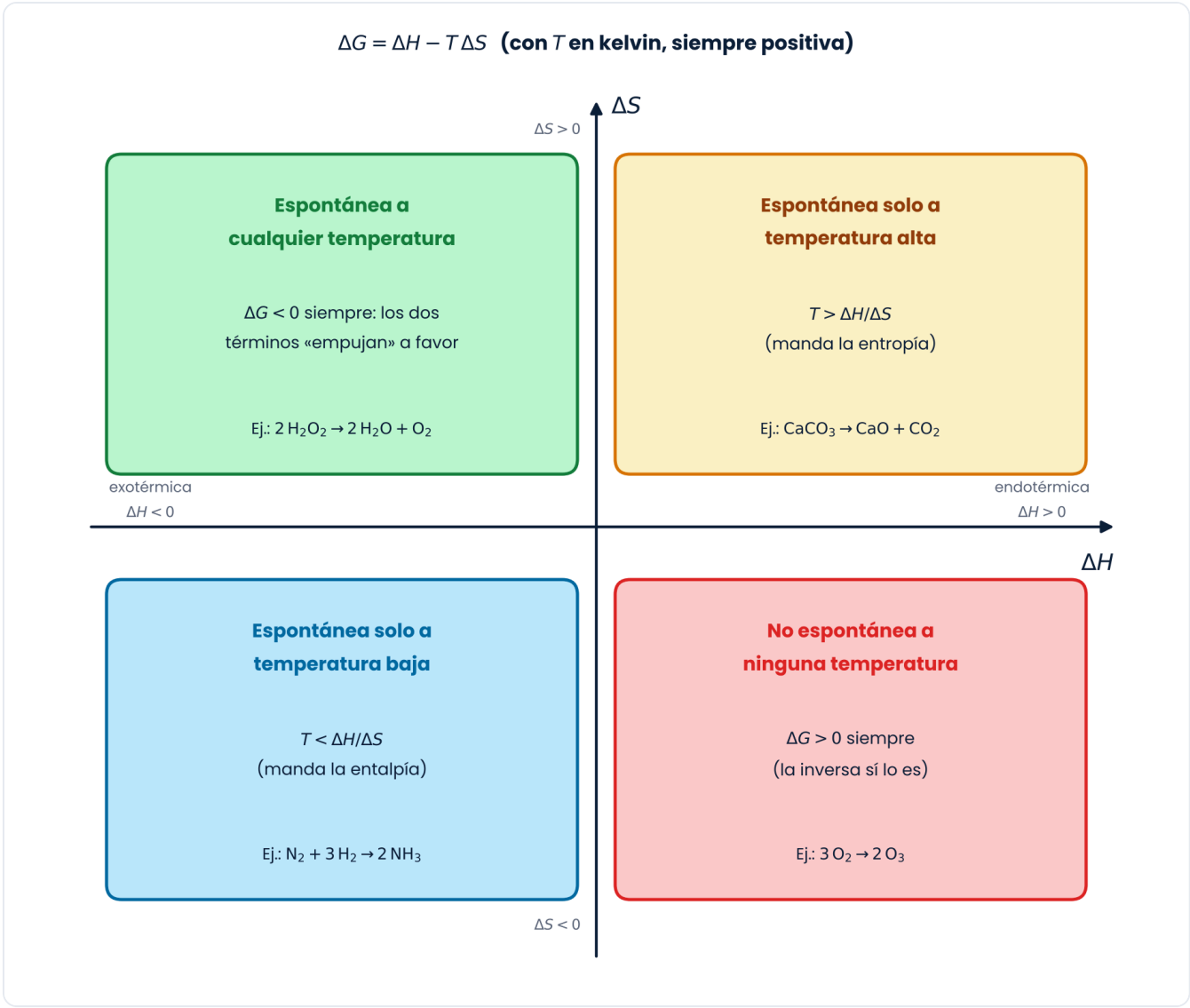
ANDALUCÍA 2026 (EXTRAORDINARIA), PREGUNTA 2A, APARTADOS A, B Y C

Razone si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: «a) Los procesos exotérmicos siempre ocurren de manera espontánea. b) En una reacción no espontánea puede ocurrir que ΔH > 0 y que ΔS < 0. c) Un aumento de la temperatura favorece la espontaneidad si ΔH > 0 y ΔS > 0.»

Respuesta modelo

a) **Falsa.** Si $\Delta H < 0$ pero $\Delta S < 0$, a $T > \Delta H/\Delta S$ el término $-T\Delta S$ domina y $\Delta G > 0$ (el agua no se congela a 10 °C, aunque congelarse sea exotérmico). b) **Verdadera.** Con $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es la suma de dos términos positivos: no es espontánea a ninguna temperatura. c) **Verdadera.** Con $\Delta S > 0$, al subir T el término $-T\Delta S$ se hace más negativo, y por encima de $T = \Delta H/\Delta S$ resulta $\Delta G < 0$.

Por qué puntúa. En los V/F, la respuesta es la justificación: Andalucía penaliza con el 100 % la falta de razonamiento.



Los cuatro casos de signos. En horizontal, el signo de ΔH; en vertical, el de ΔS. Cada cuadrante dice cuándo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es negativo.

8 Temperatura a partir de la cual (o hasta la cual) es espontánea

Cuando ΔH y ΔS tienen **el mismo signo**, existe una temperatura en la que $\Delta G = 0$: la **temperatura de inversión** (o de equilibrio en condiciones estándar). Por encima o por debajo de ella cambia el signo de ΔG.

$$\Delta G = 0 \;\Rightarrow\; T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

- **Ejemplo: obtención de cal viva** por descomposición de la caliza, $\mathrm{CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + \ CO_2\,(g)}$. $\Delta H^\circ = -635{,}1 - 393{,}5 - (-1206{,}9) = +178{,}3$ kJ; $\Delta S^\circ = 39{,}8 + 213{,}7 - 92{,}9 = +160{,}6$ J/K. A 298 K, $\Delta G^\circ = 178{,}3 - 298(0{,}1606) = +130{,}4$ kJ: la caliza no se descompone sola.

  $$T = \frac{178\,300\ \mathrm{J}}{160{,}6\ \mathrm{J/K}} \approx 1110\ \mathrm{K}\ (\approx 837\ ^\circ\mathrm{C})$$

  Por encima de esa temperatura es espontánea: por eso la cal se fabrica calcinando caliza en hornos.
- **Ejemplo: síntesis del amoniaco.** Con $\Delta H^\circ = -92{,}2$ kJ y $\Delta S^\circ = -198{,}7$ J/K, $T = 92\,200/198{,}7 \approx 464$ K (≈ 191 °C): espontánea en condiciones estándar **por debajo** de esa temperatura. La industria trabaja a unos 400–500 °C porque a 25 °C la reacción es demasiado lenta, y compensa con presiones altas (Le Châtelier, Tema 11).

- **Cambios de estado:** la temperatura de inversión es la del cambio de estado. Para $\mathrm{H_2O\,(l)} \longrightarrow \mathrm{H_2O\,(g)}$, con los datos de 298 K, $\Delta H^\circ = +44{,}0$ kJ y $\Delta S^\circ = +118{,}9$ J/K, sale $T \approx 370$ K (unos 97 °C), cerca de los 100 °C reales. La diferencia viene de suponer ΔH y ΔS constantes, así que la temperatura de inversión es una **estimación**.

Calcula ΔH° y ΔS° y mira sus signos: si son distintos, no hay temperatura de inversión (siempre o nunca espontánea).

↓

Pon las dos magnitudes en las mismas unidades: ΔH en J y ΔS en J/K (o kJ y kJ/K).

↓

Calcula $T = \Delta H / \Delta S$ (sale en kelvin y positiva).

↓

Decide el sentido: si los dos son positivos, espontánea **por encima** de T; si los dos son negativos, **por debajo**.

↓

Si te la piden en grados Celsius, resta 273.

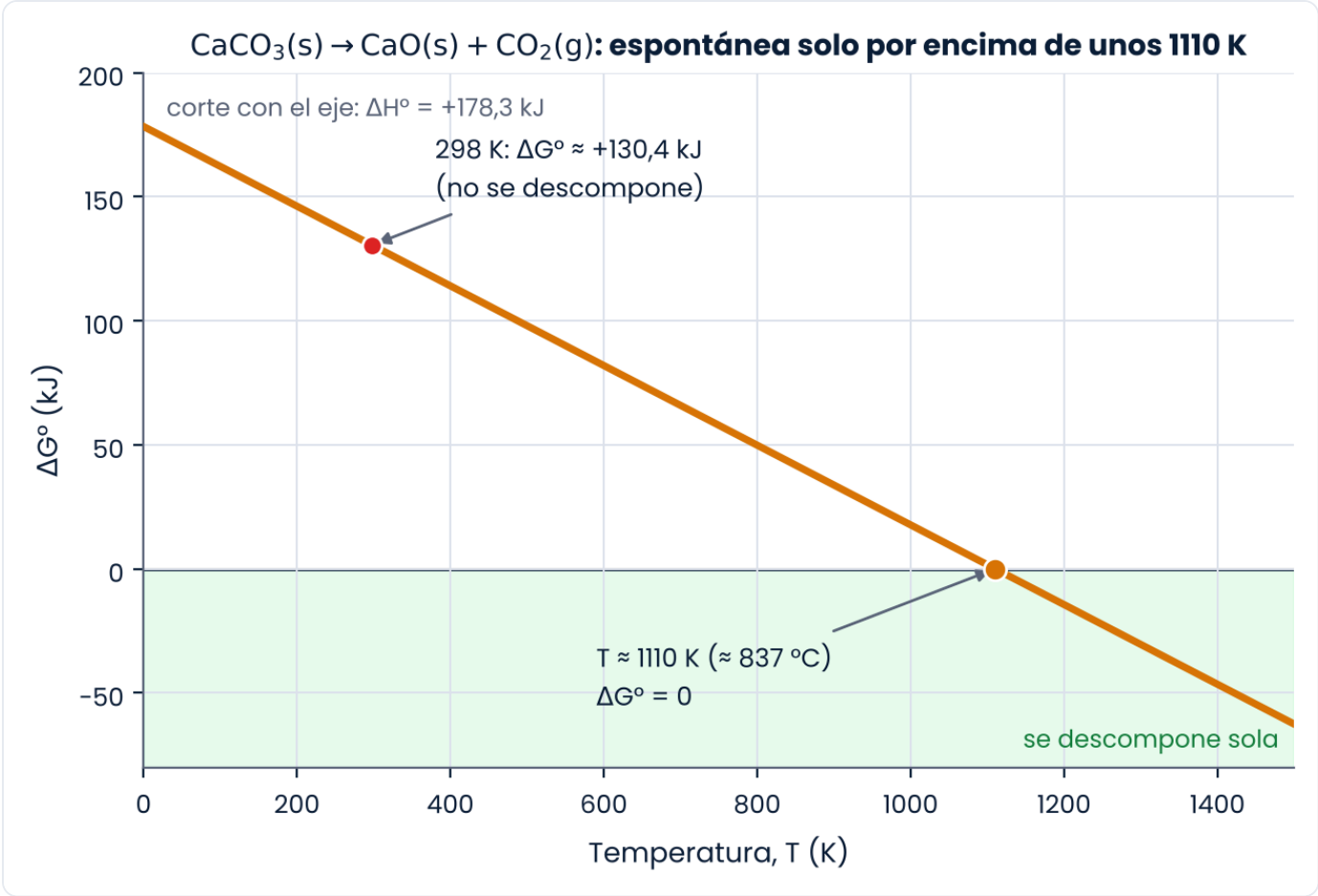
ARAGÓN 2025 (EXTRAORDINARIA), PREGUNTA 3, OPCIÓN 3B (0,5 PUNTOS)

«Si una reacción sólo es espontánea a temperaturas muy bajas, ¿qué se puede decir de los signos de la entalpía y de la entropía de reacción? Justifique la respuesta.»

Respuesta modelo

$\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$. Para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sea negativo a T baja, el término que domina entonces, ΔH, tiene que ser negativo. Para que deje de serlo al subir T, el término $-T\Delta S$ tiene que ser positivo y crecer con T: $\Delta S < 0$. Es espontánea solo si $T < \Delta H / \Delta S$.

Por qué puntúa. Coincide con la solución oficial (ΔH < 0 y ΔS < 0). Razona los dos signos, no solo uno.



Descomposición de la caliza. $\Delta G^\circ = 178{,}3 - T \cdot 0{,}1606$ (kJ) es positiva a temperatura ambiente y se anula hacia 1110 K: por encima, el $\mathrm{CaCO_3}$ se descompone solo.

9 Equilibrio, constante de equilibrio y rapidez

$\Delta G = 0$ es la condición de **equilibrio**: ni la reacción directa ni la inversa avanzan por sí solas. Eso conecta este tema con los cambios de estado, con el equilibrio químico (Tema 11), con las pilas (Tema 16) y, por contraste, con la cinética (Tema 10).

- **Fusión del hielo:** a 0 °C, $\Delta H_{\text{fus}} = +6{,}01$ kJ/mol y $\Delta S_{\text{fus}} = 6010/273{,}15 = +22{,}0$ J/(mol·K). A 10 °C (283,15 K), $\Delta G = 6{,}01 - 283{,}15(0{,}0220) = -0{,}22$ kJ/mol: el hielo funde. A -10 °C (263,15 K), $\Delta G = +0{,}22$ kJ/mol: no funde, el agua se congela.
- **Temperatura de ebullición** a partir de ΔH_{vap} y ΔS_{vap}: en el punto de ebullición el líquido y el gas están en equilibrio, $\Delta G = 0$, y $T_{\text{eb}} = \Delta H_{\text{vap}}/\Delta S_{\text{vap}}$. El País Vasco lo pidió en la ordinaria de 2026.
- **ΔG° y la constante de equilibrio:** $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$, con $R = 8{,}314$ J/(mol·K) y K° la constante de equilibrio **estándar**, sin unidades (cada presión dividida entre 1 bar; lo ves en el Tema 11). Si $\Delta G^\circ < 0$, $K^\circ > 1$ (equilibrio desplazado hacia los productos); si $\Delta G^\circ > 0$, $K^\circ < 1$. Ejemplo (Asturias, extraordinaria de 2026, una vez dividida entre 2 la ΔG° que da el enunciado): $\Delta G^\circ = -1000$ J/mol a 500 K da $K^\circ = e^{1000/(8{,}314 \cdot 500)} = 1{,}27$.
- **Espontaneidad frente a rapidez:** la descomposición del nitrato de amonio, $\mathrm{NH_4NO_3\,(s)} \longrightarrow \mathrm{N_2O\,(g)} + 2\,\mathrm{H_2O\,(g)}$, es espontánea a cualquier temperatura ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$), pero a temperatura ambiente se puede almacenar (con estrictas normas de seguridad): según el examen de Madrid de 2025, la descomposición explosiva se produce «en ciertas condiciones (temperaturas por encima de 175 °C)». La termodinámica dice que puede ocurrir; la energía de activación decide cuándo (Tema 10).

ΔG° = -RT ln K°: qué dice cada comunidad

Asturias lo incluye: su ficha de la PAU 2025-26 (la de 2026-27 aún no se ha publicado) pide que el alumno «Conoce la relación que existe entre la constante de equilibrio estándar de una reacción, a una temperatura T, K°(T), y la energía de Gibbs estándar de la reacción a esa temperatura, ΔrG°(T)», y salió en la extraordinaria de 2026. **Madrid:** el acta de coordinación de la UPM de 3-12-2025 dice «No se pedirán cálculos que permitan calcular la Keq con ΔG o viceversa» (en 2025-26; pendiente de confirmar para 2027). **Región de Murcia:** su orientación para la PAU 2027, en el apartado de termoquímica y justo después del cálculo de la energía de Gibbs, dice «No serán objeto de examen problemas numéricos relacionados con ecuación de van't Hoff», sin precisar cuál: el nombre de van't Hoff se da tanto a la «isoterma» $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$, de la que sale $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$, como a la ecuación que da la variación de K con la temperatura (Tema 11). En las demás comunidades no hemos encontrado ningún documento que hable de esta relación; el RD recoge el «Cálculo de la energía de Gibbs de las reacciones químicas y espontaneidad de las mismas en función de la temperatura del sistema».

10 Qué te piden en tu comunidad

Recuento oficial de Farmeando PAU: la espontaneidad sale en **40 de las 68 convocatorias** ordinarias y extraordinarias de 2025 y 2026, en **14 comunidades**. Casi siempre va pegada a la termoquímica (Tema 8): primero ΔH°, después ΔS° y ΔG.

Comunidad	En 2025–2026 (ordinarias y extraordinarias)	Qué dicen sus documentos
Andalucía	**4 de 4**, como Pregunta 2A (a elegir): cuatro cuestiones razonadas (signo de ΔS, espontaneidad según la temperatura, verdadero o falso). Con cálculo, en reservas.	Criterios 2026: «La falta de justificación o razonamiento cuando se solicite se penalizará con el 100 %».
Aragón	**2 de 4** (las de 2025): ΔH°, ΔS° y ΔG a 25 °C; signos de ΔH y ΔS.	Sin exclusiones.
Asturias	**2 de 4**: ΔrG° con ΔfG° y ΔrS° en kcal (2025 ordinaria); K° a partir de ΔrG° (2026 extraordinaria).	Su ficha 2025-26 añade la relación entre K° y ΔrG° (saber B.9); la de 2026-27 aún no se ha publicado.
Illes Balears	**3 de 4**, dentro de la pregunta de termoquímica: ΔG = ΔH - TΔS o signo de ΔS.	Sin exclusiones. Sus soluciones pasan ΔS a kJ antes de calcular ΔG.
Canarias	**3 de 4**: ΔS°, ΔG y temperatura de espontaneidad.	Acta de 20-3-2026 (2025-26; pendiente de confirmar para 2027): sobre el primer principio, «No se plantearán problemas numéricos de este apartado» (no afecta a ΔG).
Cantabria	**3 de 4**, unido a la termoquímica: ΔG de la fermentación, de la aluminotermia y de la descomposición del H_2O_2.	Criterios: omitir o poner mal las unidades del resultado final quita el 10 % del apartado.
Castilla-La Mancha	**1 de 4**: ΔS°, ΔG° a 298 K y espontaneidad de la aluminotermia (2026 extraordinaria, 2B).	Sin exclusiones.
Castilla y León	**2 de 4**: ΔS° a partir de ΔH° y ΔG° e intervalo de espontaneidad (2025 ordinaria, 3B); signo de ΔS (2026 ordinaria).	El Decreto 40/2022 añade la «Realización de análisis cualitativos y cálculos de entropía en sistemas químicos utilizando tablas termodinámicas».
Cataluña	**3 de 4**: ΔS° y ΔG° con tablas; intervalo de temperaturas de espontaneidad (2026 extraordinaria, 1.1).	Orientacions PAU-2027: «destacar que ΔG = Wútil a P, T = ct».

Comunidad	En 2025–2026 (ordinarias y extraordinarias)	Qué dicen sus documentos
Comunitat Valenciana	**0 de 4**, ni en los modelos 2026 y 2027.	El Decreto 108/2022 no recoge la entropía ni la energía de Gibbs en sus saberes de termoquímica, y la Comisión toma «como base únicamente los saberes básicos definidos en la adenda del segundo curso de Bachillerato del Decreto 108/2022». Es una omisión: ninguna frase los excluye.
Extremadura	**0 de 4**; sí en el modelo 2026 (signo de ΔS y espontaneidad).	Sus bloques para la PAU incluyen «B1. Termodinámica química. Primer principio. Entropía y espontaneidad».
Galicia	**2 de 4**: si una reacción exotérmica es siempre espontánea (2025); ΔG y temperatura mínima de la electrólisis del agua (2026, hidrógeno verde).	La CiUG anuncia problemas de «Cálculo de enerxías libre de Gibbs».
La Rioja	**0 de 4** con ΔG = ΔH − TΔS; solo ΔG° a partir de E° de una pila (Tema 16).	Su documento copia los saberes del RD 243/2022, sin exclusiones.
Madrid	**4 de 4**: ΔG° con ΔG°f y ΔG a 450 K (2025 ordinaria), ΔH°, ΔS° y espontaneidad de la fotosíntesis (2025 extraordinaria), ΔG° de la síntesis del metanol (2026 ordinaria) y ΔH a partir de ΔG y ΔS (2026 extraordinaria).	Ámbito 2026-27: «Están incluidos los cálculos cuantitativos de variables termodinámicas (ΔH, ΔS o ΔG)». Pero el acta de la UPM (3-12-2025): «No se pedirán cálculos que permitan calcular la Keq con ΔG o viceversa» (2025-26; pendiente de confirmar para 2027: el ámbito 2026-27 no dice nada de K).
Región de Murcia	**3 de 4**: signo de ΔS y ΔG° con espontaneidad (Bloque 4 en 2025; Bloque 2 en 2026).	Orientación PAU 2027: «No serán objeto de examen problemas numéricos relacionados con ecuación de van't Hoff» (sin precisar cuál: ver el aviso de la sección anterior).
Navarra	**4 de 4**: si una endotérmica puede ser espontánea (2025) y rango o temperatura de espontaneidad (Pregunta 2).	Guía de corrección: «La justificación de las respuestas se puntuará con un 50-75% de la puntuación asignada».
País Vasco	**4 de 4**, dentro del bloque A obligatorio: ΔG con S°, temperatura de ebullición con ΔG = 0 (2026 ordinaria) o signo de ΔS (2026 extraordinaria).	Sin exclusiones. Un enunciado de 2025 llama «entropías de formación» a las entropías absolutas S°.

Recuento de Farmeando PAU sobre las 68 convocatorias ordinarias y extraordinarias de 2025 y 2026 de las 17 comunidades (Ceuta y Melilla se examinan con Andalucía). «No ha caído» no quiere decir «no entra»: solo un documento oficial excluye un contenido.

11 Ejercicio resuelto: espontaneidad según la temperatura en cuatro reacciones (Andalucía 2026)

PAU ANDALUCÍA 2026 · CONVOCATORIA ORDINARIA · PREGUNTA 2, OPCIÓN 2A (A ELEGIR ENTRE 2A Y 2B; 2 PUNTOS: 0,5 CADA APARTADO)

Justifique la espontaneidad de cada uno de los siguientes procesos en función de la temperatura:

a) $\mathrm{CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + \ CO_2\,(g)}\ \Delta H > 0$ (0,5 puntos)

b) $\mathrm{2\,NO_2\,(g) \longrightarrow 2\,NO\,(g) + \ O_2\,(g)}\ \Delta H < 0$ (0,5 puntos)

c) $\mathrm{Fe\,(s) + \ 2\,HCl\,(aq) \longrightarrow FeCl_2\,(aq) + \ H_2\,(g)}\ \Delta H < 0$ (0,5 puntos)

d) $\mathrm{H_2\,(g) + \ CO\,(g) \longrightarrow HCHO\,(g)}\ \Delta H > 0$ (0,5 puntos)

Apartado a)

1. La idea: el signo de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ decide. El enunciado da el signo de ΔH; el de ΔS lo deduces de los moles de gas. Después, uno de los cuatro casos.

2. ΔS: de 0 mol de gas (dos sólidos) a 1 mol de gas (CO_2), $\Delta n_{\text{gas}} = +1$: aumentan los microestados, $\Delta S > 0$.
3. $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$: a T baja domina $\Delta H > 0$ y $\Delta G > 0$; a T alta domina $-T\Delta S < 0$ y $\Delta G < 0$.
4. El cambio ocurre en $T = \Delta H / \Delta S$. Con datos de tablas (no los pide), unos 1110 K.

SOLUCIÓN **Espontánea solo a temperaturas altas**, por encima de $T = \Delta H / \Delta S$; a temperatura ambiente, no.

Apartado b)

1. ΔS: de 2 mol de gas a 3 mol de gas ($2 + 1$), $\Delta n_{\text{gas}} = +1$: $\Delta S > 0$.
2. Con el dato del enunciado, $\Delta H < 0$: los dos términos de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ son negativos a cualquier temperatura.
3. Ojo: con las tablas termodinámicas esta descomposición es endotérmica ($\Delta H^\circ \approx +114$ kJ, con ΔH_f° de 90,25 kJ/mol para el NO y 33,18 kJ/mol para el NO_2). En el examen se responde con el dato que da el enunciado. Con el signo real ($\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$) sería espontánea solo a temperatura alta.

SOLUCIÓN Con $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$: **espontánea a cualquier temperatura**.

Apartado c)

1. ΔS: los reactivos son un sólido y una disolución; en los productos aparece un gas, H_2 ($\Delta n_{\text{gas}} = +1$): $\Delta S > 0$.
2. $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$: $\Delta H < 0$ y $-T\Delta S < 0$, así que $\Delta G < 0$ siempre.
3. Ojo, más allá del examen: con tablas, el ΔS° de esta reacción en disolución sale ligeramente **negativo** (unos -34 J/K), porque el ion Fe^{2+} ordena mucho el agua que lo rodea. La PAU espera el razonamiento de los moles de gas; con los datos reales sigue siendo espontánea a temperatura ambiente ($\Delta G^\circ \approx -79$ kJ).

SOLUCIÓN **Espontánea a cualquier temperatura** (por eso el hierro se disuelve en ácido clorhídrico desprendiendo hidrógeno).

Apartado d)

1. ΔS: de 2 mol de gas a 1 mol de gas, $\Delta n_{\text{gas}} = -1$: $\Delta S < 0$.
2. $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$: $\Delta H > 0$ y $-T\Delta S > 0$, así que $\Delta G > 0$ a cualquier temperatura.

SOLUCIÓN **No es espontánea a ninguna temperatura**; la reacción inversa, la descomposición del metanal ($HCHO$) en H_2 y CO, sí lo es a cualquier temperatura.

Lo que puntúa. Andalucía no publica solución de esta pregunta; sus criterios específicos de 2026 dicen: «La falta de justificación o razonamiento cuando se solicite se penalizará con el 100 %» y «Si en el proceso de resolución de las preguntas se comete un error de concepto básico, este conllevará una puntuación de cero en el apartado correspondiente». Como esos criterios no detallan el reparto del apartado, asegúrate de que en cada uno (0,5) se vean tres cosas: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, el signo de ΔS **con su razón** (moles de gas) y la conclusión según la temperatura.

Error típico que te quita puntos. Decidir solo con ΔH («es exotérmica, luego espontánea») o dar el signo de ΔS sin explicarlo. En el d), decir que $\Delta S > 0$ porque «se forma una molécula más compleja»: lo que manda es que se pasa de 2 a 1 mol de gas.

12 Ejercicio resuelto: ΔG° con energías de formación y a 450 K del nitrato de amonio (Madrid 2025)

PAU COMUNIDAD DE MADRID 2025 · CONVOCATORIA ORDINARIA · PREGUNTA 1 (OBLIGATORIA; 2,5 PUNTOS)

Responda a las siguientes preguntas. Tabla. Datos termodinámicos a 300 K (pasada a texto): NH_4NO_3: $\Delta G_f^\circ = -184$ kJ·mol⁻¹, $\Delta H_f^\circ = -366$ kJ·mol⁻¹, $S^\circ = 151$ J·K⁻¹·mol⁻¹. HNO_3: $\Delta G_f^\circ = -81$ kJ·mol⁻¹. NH_3: $\Delta G_f^\circ = -17$ kJ·mol⁻¹. N_2O: $\Delta H_f^\circ = 82$ kJ·mol⁻¹, $S^\circ = 220$ J·K⁻¹·mol⁻¹. H_2O: $\Delta H_f^\circ = -241$ kJ·mol⁻¹, $S^\circ = 189$ J·K⁻¹·mol⁻¹.

a) El nitrato de amonio es un compuesto con muchas aplicaciones, cuya síntesis se realiza por reacción directa de ácido nítrico y amoniaco. Escriba la reacción ajustada que se produce y, haciendo uso de la Tabla, calcule ΔG_r° a 300 K. Justifique la espontaneidad de la reacción. (0,75 puntos)

b) Una de las aplicaciones del nitrato de amonio es como explosivo, ya que en ciertas condiciones (temperaturas por encima de 175 ºC) se produce de forma explosiva la reacción de descomposición que da lugar a óxido de dinitrógeno y agua. Escriba la reacción ajustada y con los datos de la Tabla calcule ΔH_r° y ΔS_r°. Determine ΔG_r° a 450 K para dicha reacción. Considere que ΔH_r° y ΔS_r° no cambian con la temperatura. Justifique si la reacción es exotérmica y espontánea. (0,75 puntos)

c) Escriba la ley de velocidad de la reacción de descomposición del nitrato de amonio considerando que las unidades de su constante de velocidad son s⁻¹, e indique el orden de la reacción. (0,5 puntos)

d) Explique cómo afecta a la velocidad de la reacción de descomposición del nitrato de amonio una disminución de la temperatura. (0,5 puntos)

Apartado a)

1. La idea: la tabla da ΔG_f° **a 300 K**, la temperatura que piden. No hace falta pasar por ΔH y ΔS: basta con productos menos reactivos.
2. Reacción ajustada (ácido + base que da la sal): $HNO_3\,(l) + NH_3\,(g) \longrightarrow NH_4NO_3\,(s)$. Ni el enunciado ni la solución oficial dan los estados; se deducen comparando con las tablas: -81 kJ/mol es la ΔG_f° del HNO_3 **líquido** (la del gas es $-74{,}7$ kJ/mol) y -17 kJ/mol, la del NH_3 **gas**.
3. $\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(NH_4NO_3) - [\Delta G_f^\circ(HNO_3) + \Delta G_f^\circ(NH_3)] = -184 - [(-81) + (-17)] = -86\ \text{kJ/mol}$

SOLUCIÓN $\Delta G_r^\circ = -86$ kJ/mol < 0: la síntesis es **espontánea a 300 K** en condiciones estándar.

Apartado b)

1. Reacción ajustada: $NH_4NO_3\,(s) \longrightarrow N_2O\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$ (N: 2 = 2; H: 4 = 4; O: 3 = 1 + 2). El agua es gas: a 450 K, y los datos de la tabla (-241 kJ/mol, 189 J/(mol·K)) son los del vapor.

2. Entalpía (Tema 8):

$$\Delta H_r^\circ = 82 + 2(-241) - (-366) = -34\ \text{kJ/mol}$$

Negativa: **exotérmica**.

3. Entropía:

$$\Delta S_r^\circ = 220 + 2(189) - 151 = +447\ \text{J/(mol·K)} = +0{,}447\ \text{kJ/(mol·K)}$$

Positiva, como se espera: de un sólido salen 3 mol de gas.

4. Energía de Gibbs a 450 K, con ΔH y ΔS constantes:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = -34 - 450(0{,}447) = -235{,}15 \approx -235\ \text{kJ/mol}$$

5. Es el caso $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: espontánea a **cualquier** temperatura, no solo a 450 K. ¿Por qué el nitrato de amonio no explota en el almacén? Porque la reacción es muy lenta por debajo de unos 175 °C: espontánea no es rápida (Tema 10).

SOLUCIÓN $\Delta H_r^\circ = -34$ kJ/mol (**exotérmica**), $\Delta S_r^\circ = +447$ J/(mol·K) y $\Delta G_r^\circ(450\ \text{K}) \approx -235$ kJ/mol < 0: **espontánea**.

Apartado c)

1. Cinética (Tema 10): en $v = k[\text{NH}_4\text{NO}_3]^n$, k tiene unidades de (mol·L⁻¹)$^{1-n}$·s⁻¹; si son s⁻¹, $n = 1$.

SOLUCIÓN $v = k[\text{NH}_4\text{NO}_3]$: **orden 1**.

Apartado d)

1. Por la ecuación de Arrhenius, $k = A\,e^{-E_a/RT}$, al bajar T disminuye k; por la teoría de colisiones, hay menos choques con energía suficiente (Tema 10).

SOLUCIÓN Una disminución de la temperatura **disminuye la velocidad** de descomposición.

Lo que puntúa. Madrid publica soluciones («Documento de trabajo orientativo») y reparte la nota así: a) 0,75; b) 0,75; c) 0,5; d) 0,5. Su solución coincide con estos resultados: «Dado que el valor de $\Delta G_r^0 < 0$, la reacción es espontánea» (a) y -34 kJ·mol⁻¹, 447 J·K⁻¹·mol⁻¹ y -235 kJ·mol⁻¹, con «La reacción es exotérmica porque $\Delta H_r^0 < 0$ y es espontánea ya que $\Delta G_r^0 < 0$» (b); en el d), «Válido explicarlo por la teoría de colisiones». Entre los criterios generales: «Desarrollo de la resolución de forma coherente y uso correcto de unidades».

Error típico que te quita puntos. Restar ΔS en J a ΔH en kJ: $-34 - 450 \cdot 447$ da un disparate. Y en el a), calcular ΔG con $\Delta H - T\Delta S$ sin tener ΔH ni ΔS de los reactivos: con ΔG_f° a la temperatura pedida se hace directamente.

13 Ejercicio resuelto: calor, signo de ΔS° y espontaneidad a 1000 °C en la obtención de plata (Murcia 2026)

PAU REGIÓN DE MURCIA 2026 · CONVOCATORIA EXTRAORDINARIA (JULIO) · BLOQUE 2, CUESTIÓN 2B (A ELEGIR ENTRE 2A Y 2B; 2 PUNTOS)

La siguiente reacción química permite obtener plata metálica de alta pureza: $2\,\text{Ag}_2\text{O}\,(\text{s}) \longrightarrow 4\,\text{Ag}\,(\text{s}) + \text{O}_2\,(\text{g})$. Datos: $\Delta H_f^\circ(\text{Ag}_2\text{O}\,(\text{s})) = -30{,}6$ kJ·mol⁻¹; $S^\circ(\text{O}_2\,(\text{g})) = 205$ J·mol⁻¹·K⁻¹; $S^\circ(\text{Ag}\,(\text{s})) =$

42 J·mol⁻¹·K⁻¹; $S^\circ(\mathrm{Ag_2O\,(s)}) = 121$ J·mol⁻¹·K⁻¹. Pesos atómicos (g·mol⁻¹): Ag = 107,9; O = 16.

a) Calcule el calor transferido cuando se descomponen 4,62 g del óxido metálico a 1 atm y 25 °C, justificando si se absorbe o se desprende calor en el proceso. (0,75 puntos)

b) Razone el signo que tiene ΔS° en esta reacción. (0,5 puntos)

c) Mediante los cálculos pertinentes explique si la reacción será espontánea a 1000 °C. (0,75 puntos)

Apartado a)

1. La idea: a presión constante (1 atm) el calor es $Q_p = \Delta H$ (Tema 8). Calcula ΔH_r° para la ecuación tal como está escrita (2 mol de $\mathrm{Ag_2O}$) y después pásalo a los moles de 4,62 g.
2. ΔH_f° de los elementos (Ag, $\mathrm{O_2}$) vale cero:

$$\Delta H_r^\circ = [4 \cdot 0 + 0] - 2(-30{,}6) = +61{,}2\ \mathrm{kJ}$$

   (por cada 2 mol de $\mathrm{Ag_2O}$).
3. Masa molar: $M(\mathrm{Ag_2O}) = 2(107{,}9) + 16 = 231{,}8$ g/mol. Moles: $n = 4{,}62/231{,}8 = 0{,}01993$ mol.
4. Proporción:

$$Q = 0{,}01993\ \mathrm{mol} \cdot \frac{61{,}2\ \mathrm{kJ}}{2\ \mathrm{mol}} = 0{,}610\ \mathrm{kJ}$$

SOLUCIÓN Se transfieren unos **0,61 kJ** y, como $\Delta H > 0$ (endotérmica), **se absorben**.

Apartado b)

1. De un sólido ($\mathrm{Ag_2O}$) se obtienen otro sólido (Ag) y un gas ($\mathrm{O_2}$): se pasa de 0 a 1 mol de gas, $\Delta n_{\mathrm{gas}} = +1$.
2. Un gas tiene muchos más microestados (más desorden) que un sólido.

SOLUCIÓN $\Delta S^\circ > 0$: la entropía aumenta.

Apartado c)

1. La idea: calcula ΔS° con las entropías (la de los elementos **no** es cero) y aplica $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a 1000 °C, que en kelvin son $T = 1000 + 273 = 1273$ K. Como la solución oficial, supón que ΔH y ΔS no cambian con la temperatura.
2. $$\Delta S_r^\circ = [4(42) + 205] - 2(121) = 373 - 242 = +131\ \mathrm{J/K} = +0{,}131\ \mathrm{kJ/K}$$

   Positivo, como se razonó en el b).
3. $$\Delta G = 61{,}2 - 1273 \cdot 0{,}131 = 61{,}2 - 166{,}8 = -105{,}6\ \mathrm{kJ}$$

   La solución oficial pone $-105{,}5$ kJ: la diferencia es de redondeo y no cambia nada.
4. Más allá de lo que piden: es el caso $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$; $\Delta G = 0$ en $T = 61\,200/131 \approx 467$ K (unos 194 °C). Por encima, el óxido se descompone solo; a 25 °C, no.

SOLUCIÓN $\Delta G \approx -105{,}6$ kJ < 0: a 1000 °C la reacción **es espontánea**.

Lo que puntúa. Murcia publica la solución con el examen: $\Delta H_r^\circ = 61{,}2$ kJ, 0,61 kJ absorbidos, «El signo de ΔS^0 será positivo», $\Delta S_r^\circ = 131$ J·K⁻¹ y «ΔG= 61,2 – 1273 · 0,131 = -105,5 kJ». Sus criterios generales: «Uso correcto de unidades: un resultado expresado sin las unidades adecuadas no puntuará en su totalidad», «Las reacciones químicas deben estar ajustadas» y «La falta de argumentación en las cuestiones, cuando el enunciado requiera una explicación de las respuestas, impedirá obtener la máxima calificación correspondiente».

Error típico que te quita puntos. Usar $T = 1000$ K en vez de 1273 K (sale $-69{,}8$ kJ: la conclusión coincide, pero el número está mal) y olvidar que ΔH_r° corresponde a 2 mol de $\mathrm{Ag_2O}$ (sale el doble, 1,22 kJ).

Conceptos clave

Proceso espontáneo

El que, en unas condiciones dadas de presión y temperatura, ocurre por sí solo una vez iniciado, sin aporte continuo de energía externa. No dice nada de su rapidez.

Entropía (S)

Función de estado que mide el número de microestados compatibles con el estado de un sistema («grado de desorden»). Se mide en J/K; la molar, en J/(mol·K).

Segundo principio de la termodinámica

En todo proceso espontáneo la entropía del universo (sistema + entorno) aumenta; en el equilibrio se mantiene constante.

Tercer principio de la termodinámica

La entropía de un cristal perfecto a 0 K es cero. Permite tabular entropías absolutas, positivas también para los elementos.

Entropía molar estándar (S°)

Entropía absoluta de 1 mol de sustancia en su estado estándar (1 bar), normalmente a 298 K. No es cero para los elementos.

Variación de entropía de reacción (ΔS°r)

Suma de las S° de los productos menos la de los reactivos, cada una multiplicada por su coeficiente estequiométrico.

Energía de Gibbs (G)

Función de estado G = H − TS. A presión y temperatura constantes, ΔG = ΔH − TΔS: negativa, proceso espontáneo; cero, equilibrio; positiva, no espontáneo.

Energía de Gibbs estándar de formación (ΔG°f)

ΔG° de la reacción en que se forma 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en su estado estándar. Vale cero para los elementos en su estado estándar.

Temperatura de inversión

Temperatura T = ΔH/ΔS en la que ΔG = 0, cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo. Separa el intervalo en que la reacción es espontánea del intervalo en que no lo es.

Condiciones estándar

Sustancias puras, gases a 1 bar y disoluciones 1 mol/L, a la temperatura que se indique (las tablas, a 298,15 K). Se marcan con el símbolo °.

Función de estado

Magnitud cuyo valor depende solo del estado del sistema y no del camino seguido para llegar a él: H, S y G lo son; el calor y el trabajo, no.

Microestado

Cada una de las formas concretas de colocar las partículas y repartir su energía que dan el mismo estado observable. Más microestados, más entropía (S = kB ln W).

MODO PAU

Ocho claves que valen puntos

ΔG manda

Justifica la espontaneidad con el signo de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, nunca solo con ΔH.

Signo de ΔS

Cuenta los **moles de gas** de productos y reactivos y dilo con palabras: «de 0 a 1 mol de gas, aumenta el desorden».

Unidades

ΔS viene en J/K y ΔH en kJ: **divide ΔS entre 1000** antes de multiplicar por T. Resultado final siempre con unidades.

Kelvin

T **en kelvin**: 25 °C son 298 K; 1000 °C son 1273 K.

Elementos

Las **entropías S° de los elementos no son cero**; sus ΔH_f° y ΔG_f°, sí.

Cuatro casos

Mismo signo de ΔH y ΔS: depende de T. Signos distintos: siempre (si $\Delta H < 0$) o nunca (si $\Delta H > 0$).

Temperatura límite

$T = \Delta H / \Delta S$ con las mismas unidades, y di si es espontánea **por encima** (los dos positivos) o **por debajo** (los dos negativos).

Universo

Lo que siempre aumenta en un proceso espontáneo es la **entropía del universo**, no la del sistema.

Cómo te lo pueden preguntar

- Espontaneidad con entropía y energía de Gibbs, en cualquiera de sus formas: sale en 40 de las 68 convocatorias ordinarias y extraordinarias de 2025 y 2026, en 14 comunidades (en la Comunitat Valenciana, Extremadura y La Rioja no ha caído en esas convocatorias).
- Cuestiones razonadas sin cálculo: signo de ΔS, espontaneidad de varias reacciones según la temperatura, verdadero o falso sobre los cuatro casos (Andalucía en sus cuatro convocatorias; Navarra, Galicia y Aragón en 2025; Murcia, Illes Balears, Castilla y León, Cataluña y País Vasco como apartado).
- Problema encadenado con la termoquímica: ΔH° con entalpías de formación (Tema 8), ΔS° con entropías estándar y ΔG a una temperatura dada, con la conclusión (Aragón, Illes Balears, Canarias, Cantabria, Castilla-La Mancha, Cataluña, Madrid, Murcia, Navarra y País Vasco).
- Temperatura a partir de la cual (o hasta la cual) una reacción es espontánea, T = ΔH/ΔS (Canarias, Castilla y León, Cataluña, Galicia y Navarra).
- ΔG° con energías de Gibbs de formación (Madrid 2025, Asturias 2025 en kcal).
- Despejar ΔS o ΔH de ΔG = ΔH − TΔS a partir de datos tabulados (Castilla y León 2025, uniones entre proteínas; Madrid 2026 extraordinaria).
- Relación entre ΔG° y la constante de equilibrio, ΔG° = −RT ln K (Asturias 2026 extraordinaria), y temperatura de ebullición con ΔG = 0 (País Vasco 2026 ordinaria).

No lo confundas

- Espontánea con rápida: la termodinámica dice si una reacción puede ocurrir; la cinética, a qué velocidad (el diamante no se convierte en grafito aunque sea espontáneo).
- Exotérmica con espontánea: una reacción exotérmica con ΔS < 0 deja de ser espontánea a temperatura alta, y una endotérmica con ΔS > 0 lo es a temperatura alta.
- Entropía del sistema con entropía del universo: el segundo principio habla del universo; la del sistema puede bajar en un proceso espontáneo.

- S° con ΔH°f y ΔG°f: las entropías estándar son absolutas y no valen cero para los elementos; las entalpías y energías de Gibbs de formación de los elementos, sí.
- ΔG con ΔG°: ΔG° se refiere al estado estándar (1 bar, 1 mol/L); ΔG depende de las concentraciones reales y vale cero en el equilibrio.
- No espontánea con imposible: una reacción con ΔG > 0 puede forzarse aportando energía (una electrólisis, Tema 16), y su inversa es espontánea.
- ΔG°f a 298 K con ΔG a otra temperatura: las energías de Gibbs de formación de la tabla solo valen a la temperatura de la tabla; para otra, usa ΔH − TΔS.

Ponte a prueba

PAU Aragón 2025 (ordinaria), Pregunta 5, opción 5B (a elegir entre 5A y 5B; 2 puntos). La reacción de disociación del $\mathrm{N_2O_4}$ es la siguiente: $\mathrm{N_2O_4\,(g) \longrightarrow 2\,NO_2\,(g)}$. a) Calcule la entalpía molar estándar del proceso y razone si la reacción de disociación del $\mathrm{N_2O_4}$ es una reacción endotérmica o exotérmica. (0,75 puntos) b) Calcule la variación de entropía de la reacción y razone si en la reacción de disociación del $\mathrm{N_2O_4}$ disminuye o aumenta el desorden. (0,75 puntos) c) Justifique si la reacción de disociación del $\mathrm{N_2O_4}$ en condiciones estándar (T = 25 °C) es una reacción espontánea. (0,5 puntos) Datos (25 °C): ΔH_f^o (kJ·mol⁻¹): $\mathrm{N_2O_4\,(g)}$ = 9,2; $\mathrm{NO_2\,(g)}$ = 33,2. S^o (J·mol⁻¹·K⁻¹): $\mathrm{N_2O_4\,(g)}$ = 304,3; $\mathrm{NO_2\,(g)}$ = 240,1.

Solución: a) $\Delta H^\circ = 2(33{,}2) - 9{,}2 = +57{,}2$ kJ/mol: **endotérmica** (absorbe calor). **b)** $\Delta S^\circ = 2(240{,}1) - 304{,}3 = +175{,}9$ J/(mol·K): **aumenta el desorden**, como se espera al pasar de 1 a 2 mol de gas. **c)** A 298 K: $\Delta G^\circ = 57{,}2 - 298(0{,}1759) = +4{,}78$ kJ/mol > 0: **no es espontánea** a 25 °C. Al ser $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, lo será por encima de $T = 57\,200/175{,}9 \approx 325$ K (unos 52 °C). Coincide con la solución oficial (+57,2 kJ/mol; +175,9 J·mol⁻¹·K⁻¹; +4,78 kJ/mol).

PAU Castilla y León 2025 (ordinaria), Apartado 3, pregunta 3B (a elegir entre 3A y 3B; 2 puntos). El estudio termodinámico de la unión de proteínas en el cuerpo humano resulta trascendental para el diseño de fármacos en el tratamiento de enfermedades. En la tabla adjunta se muestran los valores de ΔH° y ΔG° asociados a dos uniones: (1) el citocromo C con el anticuerpo monoclonal Mab 2B5 a 25 °C, y (2) el receptor gp130CHR con la oncostatina M a 10 °C. [Tabla: unión (1), citocromo C y Mab 2B5, 25 °C, ΔH° = −87,8 kJ·mol⁻¹, ΔG° = −52,7 kJ·mol⁻¹; unión (2), gp130CHR y oncostatina M, 10 °C, ΔH° = −8,0 kJ·mol⁻¹, ΔG° = −43,1 kJ·mol⁻¹.] A la vista de los datos proporcionados, calcule: a. El valor de ΔS° para las dos uniones a las temperaturas de la tabla. (Hasta 0,8 puntos) b. El intervalo de temperatura en el que las uniones se producen espontáneamente. (Hasta 1,2 puntos)

Solución: a) Despeja de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$. Unión (1), $T = 298$ K: $\Delta S^\circ = (-87{,}8 + 52{,}7)/298 = -0{,}1178$ kJ/(mol·K) $= -117{,}8$ J/(mol·K). Unión (2), $T = 283$ K: $\Delta S^\circ = (-8{,}0 + 43{,}1)/283 = +0{,}1240$ kJ/(mol·K) $= +124{,}0$ J/(mol·K). **b)** Unión (1): $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, espontánea solo por debajo de $T = \Delta H/\Delta S = -87{,}8/(-0{,}1178) \approx 745$ K (unos 472 °C). Unión (2): $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, espontánea **a cualquier temperatura**. (Es el resultado del modelo con ΔH y ΔS constantes; en la realidad las proteínas se desnaturalizan mucho antes.) Castilla y León no publica solución numérica: sus criterios dan hasta 0,4 puntos por cada ΔS «correcto y razonado» y 1,2 por la respuesta «correcta y razonada» del b.

PAU Navarra 2026 (ordinaria), Bloque 2, opción 2A (a elegir entre 2A y 2B; 2 puntos). El carburo de silicio es un material semiconductor muy apreciado que se produce mediante la reacción de óxido de silicio con grafito de acuerdo con la reacción que se indica. a) Calcule la entalpía de formación del carburo de silicio (0,50 ptos.). b) Determine si la reacción es espontánea a 298 K (0,50 ptos.). c) Determine a partir de qué temperatura la reacción será espontánea (0,50 ptos.). d) Indique como afectaría a la reacción, una vez alcanzado el equilibrio, un aumento en la temperatura del sistema (0,50 ptos). $\mathrm{SiO_2\,(s)} + \mathrm{3\,C(grafito,s)} \rightleftharpoons \mathrm{SiC\,(s)} + \mathrm{2\,CO\,(g)}$; ΔH^0 = +624 kJ·mol⁻¹. Datos: Entalpías de formación estándar: $\mathrm{SiO_2\,(s)}$, -910 kJ·mol⁻¹; $\mathrm{CO\,(g)}$, -110 kJ·mol⁻¹. Entropías estándar: $\mathrm{SiO_2\,(s)}$, 42 J·mol⁻¹·K⁻¹; C (grafito, s), 6 J·mol⁻¹·K⁻¹; $\mathrm{SiC\,(s)}$, 16 J·mol⁻¹·K⁻¹; $\mathrm{CO\,(g)}$, 198 J·mol⁻¹·K⁻¹.

Solución: a) $\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(\mathrm{SiC}) + 2(-110)] - [(-910) + 3\cdot 0] = +624$, de donde $\Delta H_f^\circ(\mathrm{SiC}) = 624 + 220 - 910 = -66$ kJ/mol. **b)** $\Delta S^\circ = [16 + 2(198)] - [42 + 3(6)] = +352$ J/K. A 298 K: $\Delta G^\circ = 624 - 298(0{,}352) = +519{,}1$ kJ > 0: **no es espontánea**. **c)** $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$: espontánea por encima de $T = 624\,000/352 \approx 1773$ K (unos 1500 °C). **d)** La reacción directa es endotérmica: al subir la temperatura el equilibrio se desplaza hacia la derecha (más SiC y CO) y la constante de equilibrio aumenta (Le Châtelier, Tema 11). Navarra no publica solución numérica de esta pregunta.

Fuentes

1. Real Decreto 243/2022, de 5 de abril, por el que se establecen la ordenación y las enseñanzas mínimas del Bachillerato (Química, bloque B, termodinámica química)
2. Wagman et al., «The NBS tables of chemical thermodynamic properties», J. Phys. Chem. Ref. Data 11, supl. 2 (1982), NIST (ΔfH°, ΔfG° y S° a 298,15 K)
3. NIST Chemistry WebBook (base de datos de referencia del NIST)
4. PAU Andalucía 2026, ordinaria: examen de Química
5. PAU Andalucía 2026, ordinaria: criterios específicos de corrección
6. PAU Andalucía 2026, extraordinaria: examen de Química
7. PAU Andalucía 2025, ordinaria: examen de Química
8. PAU Andalucía 2025, extraordinaria: examen de Química
9. PAU Comunidad de Madrid 2025, ordinaria: examen, criterios y soluciones
10. PAU Región de Murcia 2026, extraordinaria: examen, criterios y soluciones
11. PAU Aragón 2025, ordinaria: examen y criterios con soluciones
12. PAU Aragón 2025, extraordinaria: examen y criterios con soluciones
13. PAU Castilla y León 2025, ordinaria: examen de Química
14. PAU Castilla y León 2025, ordinaria: criterios de corrección
15. PAU Navarra 2026, ordinaria: examen de Química
16. PAU Navarra 2025, ordinaria: examen de Química
17. Comisión de Materia de Química de las universidades públicas de Madrid: «Ámbito de contenidos… Curso 2026-2027», con el modelo 2027 (versión corregida publicada por la UAM, 6-11-2026)
18. Universidad Politécnica de Madrid: acta de la reunión de coordinación de Química (3-12-2025)
19. Universidad de Oviedo: «Información sobre la PAU. Curso 2025/2026. Química» (ficha de la materia)
20. Universidad de Murcia: «Orientación sobre los contenidos del examen de Química (para PAU 2027)»
21. Generalitat de Catalunya: «Orientacions per a l'examen de la matèria Química de les PAU-2027» (versión de 12-11-2026)
22. Decreto 108/2022, de 5 de agosto, del Consell (DOGV núm. 9404): currículo de Bachillerato de la Comunitat Valenciana
23. Decreto 40/2022, de 29 de septiembre, currículo del Bachillerato en Castilla y León (BOCYL n.º 189)
24. Gobierno de Canarias: acta de la 2.ª reunión de coordinación de Química, PAU 2026 (20-3-2026) · curso 2025-26

Imágenes: Farmeando PAU: Farmeando PAU, esquema de elaboración propia (Python y matplotlib). · Farmeando PAU: Farmeando PAU, esquema de elaboración propia (Python y matplotlib). · Farmeando PAU: Farmeando PAU, esquema de elaboración propia (Python y matplotlib). · Farmeando PAU: Farmeando PAU, esquema de elaboración propia (Python y matplotlib).

Apuntes de Farmeando PAU · farmeandopau.com · Revisados frente a fuentes. Última revisión: 15 de noviembre de 2026. Licencia CC BY-NC-ND 4.0: puedes copiarlo y compartirlo citándonos, sin uso comercial ni cambios (las imágenes, con su propia licencia). ¿Un error? Avísanos desde la página del tema. Cómo los hacemos: farmeandopau.com/metodologia.