

Tema 1. LA ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Grupo B. Curso 2024/25

Contenidos

Conceptos básicos: Sistemas, variables y procesos.

Energía, calor y trabajo: primer principio de la Termodinámica.

Entalpía.

Capacidad calorífica.

Calor de reacción: ley de Hess.

Entalpía estándar de formación.

Variación de la entalpía de reacción con la temperatura. Ecuación de Kirchhoff

1.- Conceptos básicos.

En este tema se inicia el estudio de la Termoquímica que es una rama de la Termodinámica dedicada al estudio de los procesos de transferencia de energía calorífica que tienen lugar en las reacciones químicas. Estas transformaciones cumplen las leyes de la Termodinámica que indican, la primera que en todo proceso la energía se conserva y la segunda que en todo proceso espontáneo parte de la energía se disipa en formas de energía menos útiles para producir trabajo. En este tema estudiaremos la aplicación de la primera ley a las reacciones químicas. En primer lugar, es importante definir algunos términos:

- **Sistema:** parte macroscópica del universo objeto de nuestro estudio. Puede ser tan grande como los océanos, o tan pequeño como una célula, pero deben establecerse con claridad sus límites e incluir todos los elementos necesarios para el estudio que se quiera llevar a cabo.
- **Alrededores** (entorno, medio ambiente): el resto del universo externo al sistema. Lógicamente, interesa la parte contigua al sistema, que puede influir o ser influida por el sistema. La suma de sistema y alrededores es el universo.

Dado que nos interesa estudiar la transferencia de energía y de materia entre el sistema y los alrededores, los sistemas se clasificarán en tres tipos:

- **Sistema abierto:** intercambia libremente materia y energía con los alrededores.
- **Sistema cerrado:** puede intercambiar energía con los alrededores, pero no materia.
- **Sistema aislado:** no puede interactuar con los alrededores, por lo que no intercambia ni materia ni energía.

El **estado de un sistema** es su condición de equilibrio en un momento dado y se describe mediante los valores de un conjunto de propiedades macroscópicas llamadas **funciones** o **variables de estado** como T, P, V, masa, composición química, energía interna (U), entalpía (H), entropía (S), entre otras. Las variables pueden ser de dos tipos:

- **Variables extensivas:** su valor es proporcional al tamaño del sistema, por ejemplo, la masa y el volumen. Son aditivas y pueden expresarse como la suma de los valores de todas las partes que forman el sistema. Por ejemplo, la masa de una disolución de agua y etanol es igual a la suma de la masa de agua y de la masa de etanol.

- **Variables intensivas:** su valor no depende del tamaño ni la cantidad de materia del sistema. La temperatura y la presión son variables intensivas. Una variable intensiva tiene el mismo valor en todo el sistema y en cada parte de este. La concentración de un litro de disolución es igual que la de un mililitro de esta disolución.

Las variables de estado solo dependen del estado del sistema, no son función de la forma como se ha alcanzado ese estado, y su variación, en una transformación, solo depende del estado inicial y del final. Por ejemplo, la energía interna del sistema (U) es una función de estado y el cambio de energía interna entre dos estados será:

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

Su variación es independiente de como el sistema ha pasado del estado inicial al final. De la misma forma, cuando una persona escala una montaña desde la base a la cima, la diferencia de altura es independiente de la ruta que haya tomado, sin embargo, los kilómetros recorridos dependen de la ruta y no serán una función de estado.

Una ecuación que relaciona los valores de variables de estado de un sistema en equilibrio (sistema estático) se llama **ecuación de estado**. Por ejemplo, la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

Un sistema experimenta un **proceso termodinámico** cuando alguna de las variables de estado cambia con el tiempo y se pasa de un estado a otro. Es usual clasificar los procesos considerando el sistema:

- **Isotermos** tienen lugar a temperatura constante.
- **Monotermo** cuando la temperatura inicial es igual a la final, pero puede cambiar durante el proceso.
- **Isóbaros** tienen lugar a presión constante.
- **Isócoros** el volumen se mantiene constante.
- **Adiabáticos** en los que no se intercambia calor, $Q = 0$.
- **Cíclicos** cuando el estado final coincide con el estado inicial.

Desde el punto de vista de la termodinámica es importante distinguir también entre **procesos reversibles e irreversibles**, en este caso se hace hincapié en el camino que sigue la transformación, esto es, se considera lo que le ocurre al entorno:

Reversible: es un *proceso cuasiestático* por lo que el sistema está en equilibrio en todo punto del proceso y puede ser invertido mediante un cambio infinitesimal de las condiciones como presión o temperatura. Por ello, durante el proceso, las variables de estado del sistema están definidas y cumplen las ecuaciones de estado. Además, el proceso *transcurre sin disipación de energía* y si se regresa del estado final al estado inicial, tanto el sistema como los alrededores pasarán exactamente por los mismos puntos y los dos volverán a su estado inicial sin dejar huella. En los procesos reversibles la eficiencia de la energía utilizada para realizar el proceso es máxima dado que no se disipa energía. Un **proceso cuasiestático** es el que se encuentra en todo momento en situación infinitesimalmente cercanas al equilibrio y, por lo tanto, sus variables y ecuaciones de estado están claramente definidas en cualquier punto del proceso.

Irreversible: es un proceso que no es reversible, aunque se consiga que el sistema vuelva al estado inicial los alrededores no vuelven a su estado inicial. En general se debe a la dispersión de calor lo que produce un aumento de la temperatura de los alrededores. Por ejemplo, al desplazar un objeto hay rozamiento y se transfiere calor a los alrededores, al volver al punto inicial no se puede hacer por el mismo camino adsorbiendo el calor transferido en la ida, sino que se sigue disipando calor por rozamiento y al final los alrededores están más calientes que al principio. De forma que en un proceso irreversible parte de la energía se disipa en forma de calor. En el Tema 2 veremos que la irreversibilidad se relaciona con el segundo principio de la Termodinámica.

En realidad, no hay procesos verdaderamente reversibles, pues siempre se produce alguna pérdida de energía en forma de calor, energía acústica o radiación. Sin embargo, el estudio de los procesos en condiciones de reversibilidad permite determinar las eficiencias máximas posibles y realizar los cálculos para conocer la variación de las variables de estado del sistema entre los estados inicial y final.

2.- Energía, calor y trabajo. Primer principio de la termodinámica

La **energía** es una magnitud que mide la capacidad de un sistema para realizar transformaciones sobre él o sobre los alrededores. El principio de conservación de la energía indica que en un sistema aislado la energía es constante, ni se crea ni se destruye, solo se transforma. Así, en la práctica podemos observar diferentes formas de energía, por ejemplo, la energía mecánica es la suma de la energía potencial y la energía cinética, la **energía potencial** está asociada a la posición en un campo y la **energía cinética** al movimiento. Si tenemos una pelota a una cierta altura la pelota tendrá una energía potencial debido a su posición en el campo gravitatorio de la Tierra. Si se deja caer la pelota, la energía potencial disminuye conforme la altura disminuye transformándose en energía cinética y aumentando la velocidad de la pelota. En este proceso la energía mecánica es constante, solo se transforma la energía potencial en cinética. Cuando llega al suelo la pelota rebota y se produce el proceso contrario al subir la velocidad disminuye la energía cinética se reduce y la energía potencial aumenta. Sin pérdidas de energía la pelota alcanzaría la altura inicial con una velocidad igual a cero y toda la energía mecánica volvería a ser potencial. En realidad, al llegar al suelo se produce un choque inelástico y parte de la energía cinética se transforma en energía térmica por ello la pelota alcanza alturas menores con los rebotes sucesivos hasta que se detiene. La **energía térmica o calorífica** se manifiesta en el movimiento desordenado de las partículas que forman un sistema, está relacionada con la temperatura y procede de la transformación de otras formas de energía. En el ejemplo anterior cuando la pelota detenga su movimiento toda la energía potencial inicial se habrá distribuido como calor entre el suelo y la pelota aumentando su temperatura.

La energía almacenada en los compuestos químicos se conoce como **energía química**, y es una forma de energía potencial asociada a los enlaces químicos. Por ello, durante una reacción se intercambia la energía química al romperse unos enlaces y formarse otros nuevos y la diferencia se transfiere en forma de calor o trabajo. Por ejemplo, la combustión carbón en la caldera de un

tren de vapor, la energía química se transforma en trabajo que mueve el tren y en calor que calienta el ambiente.

Para el estudio de las reacciones químicas la **definición de energía** más adecuada tiene en cuenta sus efectos macroscópicos y se define como **la capacidad de suministrar calor o realizar un trabajo**. Así, con gas natural puede calentar una casa o hacer girar una turbina y generar la electricidad para mover un coche eléctrico. En estas definiciones de energía han aparecido tres conceptos importantes:

La **temperatura** es una magnitud relacionada con la energía térmica que contiene un sistema y que determina la dirección en la cual fluirá el calor entre dos cuerpos en contacto. El calor pasa de zonas de mayor temperatura a zonas de menor temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico en el que las temperaturas se igualan. El **principio cero de la Termodinámica** indica que dos sistemas aislados puestos en contacto térmico alcanzan siempre el equilibrio térmico. La temperatura está relacionada con la agitación térmica o movimiento desordenado de las partículas del sistema. En un gas ideal la energía cinética media es proporcional a la temperatura. Aunque el concepto de temperatura es cotidiano, su medida no ha sido fácil. Los primeros termómetros se construyeron en el siglo XVII haciendo uso de la dilatación de los cuerpos al aumentar la temperatura (debido al mayor movimiento de sus partículas). La escala de temperatura Celsius se estableció dando el valor cero al punto de congelación del agua y el valor 100 al punto de ebullición a presión atmosférica. En el siglo XIX al estudiar la relación lineal entre la presión y la temperatura de los gases se observó que si se extrapolaba a $P=0$ atm se obtenía una temperatura de -273.15 °C. A partir de este hecho se planteó la escala Kelvin de temperatura absoluta.

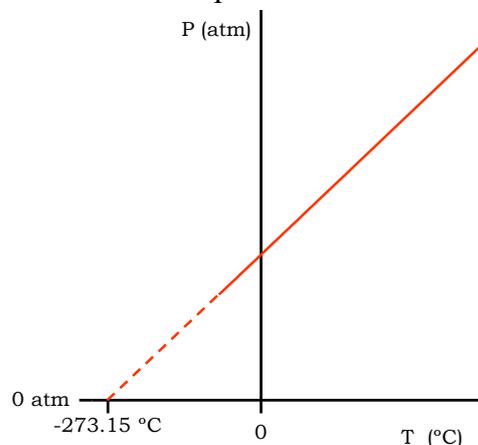


Figura 1. Variación de la presión con la temperatura para un gas ideal.

En la actualidad, las **unidades del sistema internacional** están referidas a al valor que toman siete constantes fijas como la velocidad de la luz ($c = 299792458$ m/s), la constante de Boltzmann ($k=1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K) y el número de Avogadro ($N_A=6.02214076 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹). A partir de estos valores quedan fijadas las magnitudes de las unidades del sistema.

El **calor** (Q) es la energía transferida debido a diferencias de temperatura. Aunque se suele relacionar el calor con la energía térmica, desde el punto de vista termodinámico el calor produce variaciones en la energía térmica del sistema y, por lo tanto, del movimiento desordenado de las partículas que lo componen. Así, si en un sistema aislado tiene lugar una reacción química que "libera calor", en realidad se produce una transformación de energía química en energía térmica que dará lugar a un aumento de la temperatura del sistema. Solo

tendrá lugar una transferencia de calor cuando el sistema a mayor temperatura se pone en contacto con los alrededores a menor temperatura.

Por otro lado, el **trabajo** (W) es la energía transferida mediante fuerzas macroscópicas que dan lugar a un movimiento ordenado. Calor y trabajo son transferencias de energía, tienen unidades de energía y están relacionados, pues el trabajo acaba disipándose en calor y el calor puede dar lugar en parte a trabajo si genera un movimiento en una dirección como ocurre en una máquina térmica. El experimento de Joule mostro esta equivalencia al utilizar trabajo mecánico de agitación para elevar la temperatura de un kilo de agua. Este aumento de la energía térmica del agua se acaba transfiriendo a los alrededores en forma de calor al volver el sistema a su temperatura inicial con el resultado neto de transformación del trabajo en calor. **El calor y el trabajo no son funciones de estado**, sino transferencias de energía que dependen del camino que el sistema sigue en una transformación.

La transferencia de calor y trabajo modifica la **energía interna** del sistema (U). La energía interna es una variable de estado que cuantifica la suma de las energía cinética y potencial que contiene el sistema en las partículas que lo forman, pero no incluye la energía externa del sistema como un todo (no se incluye la energía debida al campo gravitatorio ni al movimiento de la Tierra). Dado que no es posible medir esta energía, desde un punto de vista práctico se estudia la parte de energía interna que puede intercambiarse en forma de calor y trabajo que son los efectos macroscópicos observables.

El **primer principio de la termodinámica** es una forma de expresar el principio de conservación de la energía. Si a un sistema con una energía interna U_1 , se le suministra calor (Q) y trabajo (W), la energía interna final (U_2) será:

$$U_2 = U_1 + Q + W$$

Que reordenando:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Esta es la forma matemática usual del primer principio de la Termodinámica. Es importante considerar los signos de las transferencias de energía. El **convenio de signos** toma como referencia al sistema y si la energía sale del sistema su signo es negativo ($Q < 0$, $W < 0$), mientras que si se añade calor al sistema o se realiza trabajo sobre él, la energía del sistema aumentará ($Q > 0$ y $W > 0$).

Puesto que la energía es una función de estado, si se realiza una transformación cíclica pasando del estado 1 al 2 y luego del 2 al 1, volviendo al estado inicial, la variación de las variables de estado será cero:

$$\Delta U_{\text{ciclica}} = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0 = Q + W$$

De forma que en una transformación cíclica:

$$W_{\text{ciclica}} = -Q_{\text{ciclica}}$$

Unidades de energía

Tanto el trabajo como el calor son transferencias de energía por lo que en el sistema internacional se miden en julios. El **julio** es una unidad derivada del SI que se define como la energía implicada en el trabajo realizado por una fuerza constante de un newton en un metro de longitud en la misma dirección de la fuerza. Por lo tanto, el trabajo (W) que se produce cuando una fuerza (F) actúa en una distancia recorrida (r), será:

$$W = F \times r \quad (\text{N} \times \text{m}) \equiv \text{kg} \times \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times \text{m} = \text{kg} \times \text{m}^2 \times \text{s}^{-2} \equiv \text{J}$$

Donde se ha tenido en cuenta que la fuerza es igual a masa por aceleración. Esta unidad aparece de una forma más explícita en la energía cinética:

$$E_c = \frac{1}{2} m \times v^2 \quad (\text{J} \equiv \text{Kg} \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2})$$

Otra unidad de energía es la **caloría** que se define desde el punto de vista del calor como la cantidad de energía necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de agua (específicamente de 14.5 a 15.5 °C). La relación entre la caloría y el julio es:

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

Este factor de conversión se puede considerar como otra definición de caloría y cuantifica la capacidad calorífica del agua en cal/g y en J/g.

Otra unidad de interés en este tema es la relacionada con el trabajo realizado por la expansión de gases. Consideremos un recipiente cilíndrico con un gas en equilibrio con el entorno ($P=P_{\text{ext}}$) que se expande un volumen suficientemente pequeño para que la presión no cambie, $dV = A \times dr$, siendo A el área del émbolo y “dr” la distancia recorrida por este. Como la presión es igual a la fuerza por unidad de área, tendremos:

$$dW = -F \times r = -P_{\text{ext}} \times A \times dr = -P_{\text{ext}} \times dV \quad (\text{atm. L, bar L})$$

Donde la fuerza se realiza contra la presión externa y el signo negativo indica que el trabajo se realiza contra el exterior y por lo tanto es energía que sale del sistema. Los factores de conversión son:

$$1 \text{ bar L} = 23.90 \text{ cal} = 100 \text{ J}$$

$$1 \text{ atm L} = 24.22 \text{ cal} = 101.325 \text{ J}$$

La caloría y el julio son cantidades pequeñas de energía, por ejemplo, se requieren 1000 calorías o 4187 julios para calentar una taza de café llena de agua (50 g) de 20 a 40 grados. Por ello, en Química se utiliza generalmente el kJ y la kcal.

Gases ideales

De acuerdo con la IUPAC un gas ideal obedece la ecuación de estado:

$$PV = nRT$$

Donde P es la presión, V el volumen, n la cantidad de partículas de gas, R la constante de los gases y T la temperatura termodinámica (en grados kelvin). Cuando dependiendo de las unidades R tomará un valor:

$$R = 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \equiv 0.08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Según la presión se mida en atmósferas (atm, toma como unidad la presión establecida a nivel del mar, $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$) o en bares (unidad del sistema internacional, $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa} = 0.9869 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg}$, aproximadamente la presión atmosférica a 100 metros de altura). En ocasiones, es necesario utilizar otras unidades de energía y el valor de R adecuado:

$$R = 8.314 \text{ J L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La ley de los gases ideales puede derivarse de la teoría cinética de los gases suponiendo que: (1) el gas consiste en un gran número de partículas en movimiento aleatorio que sigue las leyes de Newton, (2) las partículas son puntuales con volumen despreciable y (3) no existen fuerzas entre las partículas salvo en los choques elásticos.

A temperatura ambiente muchos gases se comportan como ideales como el N_2 , O_2 , Ar o He. Pero cuando el volumen de las moléculas aumenta, como en el SF_6 , la presión aumenta o la temperatura disminuye se encuentran desviaciones de la ley de los gases ideales.

La mezcla de gases ideales se comporta como un gas ideal, por lo tanto:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(n_A + n_B)RT}{V} = P_A + P_B$$

Donde P_A y P_B son las presiones parciales de los gases ideales A y B. Además:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = \frac{n_A n RT}{nV} = \frac{n_A}{n} P = \chi_A P$$

Donde χ_A es la fracción molar del gas A en la mezcla.

Para los gases ideales la energía interna es proporcional a la temperatura. Si el gas es monoatómico y perfecto (su capacidad calorífica es constante con la temperatura):

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Trabajo de expansión/compresión de gases

Se denomina **trabajo presión-volumen** o trabajo PV al trabajo realizado al expandirse o comprimirse un gas. Este tipo de trabajo es común cuando intervienen reacciones químicas y existe un **cambio neto** en el número de moles de gases. Si tiene lugar una expansión entre los volúmenes V_1 y V_2 , el trabajo cedido a los alrededores será:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \times dV$$

Lógicamente, en una reacción en la que el **volumen es constante** (proceso isócoro), no se produce trabajo PV. Esto ocurrirá si el recipiente que contiene la reacción es rígido, si en el sistema sólo intervienen líquidos y sólidos (el producto $P\Delta V$ es despreciable), o si en la reacción o no existe variación en el número de moles de gas. En estos casos, de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica:

$$\Delta U = Q + W = Q_V + 0 = Q_V$$

Así, la variación de energía interna es igual al calor trasferido a volumen constante cuando no hay otra forma de trabajo, lo que permite medir la ΔU mediante un calorímetro. Veamos el trabajo producido en otras condiciones donde si se producen variación de volumen del sistema.

Expansión libre irreversible monoterma: Se produce contra una **presión externa constante** (proceso isóbaro). Integrando la ecuación del trabajo PV:

$$W = -P_{\text{ext}} \times \Delta V$$

El proceso es irreversible, pues ni la presión interna ni la temperatura del sistema están en equilibrio durante la expansión. Al final del proceso, la temperatura del sistema acaba igualando a la inicial mediante intercambio de calor con los alrededores.

En el caso de que la presión externa sea nula, se produce una expansión libre frente al vacío donde $W=0$, por lo tanto no cede energía a los alrededores y $\Delta U = 0$, por lo que la temperatura del gas no varía. Finalmente $Q=0$, el proceso es adiabático.

Proceso reversible isoterma

El proceso es isoterma por lo que la temperatura es constante durante todo el proceso y está en equilibrio con el entorno mediante intercambios infinitesimales. Además, al ser reversible la presión externa iguala en todo momento a la presión interna de forma que el sistema este en equilibrio y se cumple la ecuación de estado:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = \frac{nRT}{V}$$

Por lo tanto:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \times dV$$

Integrando:

$$W = -nRT \times (\ln V_2 - \ln V_1) = -nRT \times \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Al comparar los dos procesos de pasar del mismo estado inicial al mismo estado final, se observa que la cantidad de trabajo obtenido depende del camino seguido, confirmando que el trabajo no es una función de estado, sino un intercambio de energía con los alrededores.

Problema 1: a) Calcular el trabajo realizado en la expansión isotérmica y reversible de 50 g de nitrógeno desde una presión de 20 atm hasta 1 atm a la temperatura de 25°C.

b) Calcular el trabajo realizado por el gas si la expansión fuese irreversible contra una presión constante de 1 atm manteniendo la temperatura constante al inicio y al final.

c) Estudiar el trabajo necesario para volver al estado inicial de forma reversible e irreversible.

a) Necesitamos el número de moles y los volúmenes del sistema inicial y final:

$$n = \frac{m(\text{g})}{M\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \frac{50}{2 \times 14.01} = 1.784 \text{ moles}$$

Y aplicando la ley de los gases ideales:

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{1.78 \times 0.082 \times 298}{20} = 2.18 \text{ L} \quad V_2 = 43.64 \text{ L}$$

También podría haberse aplicado la ley de Boyle, pues a T constante:

$$P_1 V_1 = nRT = P_2 V_2 \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{43.64}{2.18} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{20}{1} = 20$$

El trabajo de expansión reversible será:

$$W = -1.784 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln(20) = -13248 \text{ J} = -13.2 \text{ kJ}$$

Al ser un gas ideal su energía interna solo depende de la temperatura y como esta es igual en el estado inicial y el final $\Delta U = 0$, por lo que:

$$Q = +13.2 \text{ kJ}$$

b) Si dejamos el gas expandirse libremente contra la presión externa de 1 atm:

$$W = -P_{\text{ext}} \times \Delta V = -1.0 \times (43.64 - 2.182) = -41.46 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

$$W = -41.46 \times 101.3 = -4200 \text{ J} = -4.2 \text{ kJ} \quad Q = +4.2 \text{ kJ}$$

c) Trabajo necesario para volver al estado inicial de forma reversible e irreversible.

a) Pasaríamos por los mismos puntos, pero ahora desde $V_1=43.64 \text{ L}$ a $V_2=2.18 \text{ L}$:

$$W = -1.784 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln\left(\frac{2.18}{43.64}\right) = 13.2 \text{ kJ} \quad Q = -13.2 \text{ kJ}$$

b) La presión externa debería ser 20 atm para poder comprimir al gas:

$$W = -20.0 \times (2.18 - 43.64) \times 101.3 = 84.0 \text{ kJ} \quad Q = -84.0 \text{ kJ}$$

Puede verse que en el proceso reversible tanto el sistema como los alrededores vuelven al estado inicial pues $W_{\text{ciclo}}=0$ y $Q_{\text{ciclo}}=0$. Pero en el proceso irreversible $W_{\text{ciclo}}=79.8 \text{ kJ}$ y $Q_{\text{ciclo}}=-79.8 \text{ kJ}$, esto es el sistema ha vuelto a su estado inicial, pero los alrededores han adsorbido 79.8 kJ de calor y su temperatura será infinitésimamente mayor después del ciclo. Esto ocurre en todas las máquinas térmicas pues tiene procesos de refrigeración para mantener la temperatura cediendo calor al ambiente.

3.- Entalpía

Las reacciones químicas en la naturaleza suelen tener lugar a presión constante, sin embargo, la variación de energía interna, cuando solo hay trabajo PV, es igual al calor intercambiado por el sistema a volumen constante. Por lo que es más conveniente definir una nueva función de estado cuya variación sea igual al calor intercambiado a presión constante. Esta magnitud es la entalpía que se define por la ecuación:

$$H = U + PV$$

La entalpía es una función de estado pues solo depende de otras funciones de estado: la energía interna, la presión y el volumen. Las unidades de la entalpía son las unidades de la energía (J o kJ; cal o kcal) puesto que U y PV tienen unidades de energía.

Si se realiza un cambio en el sistema del estado 1 al 2, la variación de entalpía será:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1$$

Si la presión es constante:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q_P + W + P\Delta V = Q_P$$

pues como vimos, a presión constante el trabajo PV es $W = -P \times \Delta V$.

Por lo tanto, en procesos donde solo haya trabajo PV:

$$\text{Si el volumen es contante: } \Delta U = Q_V$$

$$\text{Si la presión es contante: } \Delta H = Q_P \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad Q_P = Q_V + P\Delta V$$

$$\text{Si presión y volumen son constantes: } \Delta U = Q_V = Q_P = \Delta H$$

Para entender la expresión $Q_P = Q_V + P\Delta V$, supongamos que un gas ideal absorbe calor (Q_V) a volumen constante y pasa de 25 °C a 50 °C. A esa temperatura la presión aumentara y si P es constante se expandirá dando trabajo a los alrededores ($-P\Delta V$) y reduciendo su energía interna y su temperatura por lo que tendrá que absorber la misma cantidad de calor que el trabajo generado para mantener la temperatura a 50 °C

4. Capacidad calorífica.

En ausencia de transiciones de fase, cuando se añade calor a una sustancia aumenta su temperatura, el calor aumenta la energía térmica de las sustancias, pero cada sustancia transforma esta energía en movimiento (temperatura) dependiendo de sus propiedades. La capacidad calorífica de un sistema es la cantidad de calor necesario para aumentar un grado su temperatura:

$$C_{sistema} = \frac{dQ}{dT}$$

Esta es una propiedad extensiva y depende del tamaño, por lo que se define la **capacidad calorífica específica** o calor específico, c , de una sustancia como:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

Donde m es la masa de sustancia, en gramos, que absorbe el calor Q . La capacidad calorífica específica nos indica la cantidad de calor necesario para aumentar un grado la temperatura de un gramo de sustancia y depende de la sustancia, de la temperatura y de la presión. Como el calor no es una función de estado, también depende de las condiciones dado que parte del calor podría utilizarse para realizar trabajo en lugar de aumentar la energía térmica del sistema. Como hemos visto, cuando solo hay trabajo PV, a volumen constante el calor se iguala a la diferencia de energía interna y a presión constante a la diferencia de entalpía del sistema. Por ello se definen las capacidades caloríficas a volumen constante, c_V , y a presión constante, c_P :

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT}$$

También puede definirse la capacidad calorífica molar como el calor necesario para aumentar un grado un mol de sustancia. En este caso:

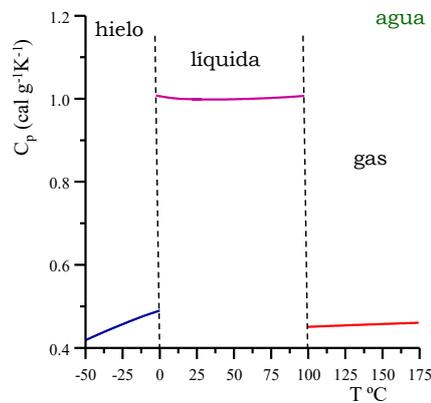
$$C_P(\text{molar}) = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT} = \frac{1}{m/M} \frac{dH}{dT} = M c_P(\text{gramo})$$

Donde M es la masa molar de la sustancia y H la entalpía de n moles de sustancia.

Tabla 1. Capacidades caloríficas a 25°C y 1 atm, en cal g⁻¹ K⁻¹

Sustancia	c _p	Sustancia	c _p	Sustancia	c _p
Agua (l)	1.000	Helio	1.240	O ₂ (g)	0.219
Agua (g)	0.478	Aire seco	0.240	Hierro	0.108
Hielo (0 °C)	0.500	Argón	0.124	Oro	0.031
Nitrógeno	0.248	CO ₂ (g)	0.202	Etanol	0.573

La capacidad calorífica es función de la temperatura, por ejemplo, en la figura se muestra la variación de la capacidad calorífica del agua con la temperatura.



Sin embargo, las sustancias perfectas como los gases ideales y los sólidos cristalinos ideales tienen una capacidad calorífica constante. Suponiendo que la capacidad calorífica permanece constante, **la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una sustancia**, por ejemplo, a presión constante, será:

$$\int_0^Q dQ = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = mc_p \Delta T = nC_p \Delta T$$

Teniendo en cuenta la definición de entalpia y derivando:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

Y de la definición de capacidad calorífica específica:

$$m c_p = m c_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

Para sólidos y líquidos, el volumen varía poco con el calentamiento, por lo que:

$$c_p \cong c_v$$

Para gases ideales, $PV=nRT$, luego:

$$m c_p = m c_v + nR$$

Y si se utilizan capacidades molares, como $m/n=M$:

$$C_p(\text{molar}) = C_v(\text{molar}) + R$$

Problema 2. Determina la capacidad calorífica específica molar para un gas ideal a volumen y a presión constante.

Se ha visto que para un gas ideal monoatómico:

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad U_{\text{molar}} = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT$$

Por lo tanto:

$$C_V(\text{molar}) = \frac{dU_{\text{molar}}}{dT} = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 1.987 = 2.985 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$$C_P(\text{molar}) = C_V(\text{molar}) + R = \frac{5}{2} R = 4.968 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

Si comparamos con los valores de la tabla:

$$\text{Helio: } C_P = M c_P(\text{g}) = 4.00 \times 1.24 = 4.960 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{Argon: } C_P = 39.95 \times 0.124 = 4.954 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{Oxígeno: } C_P = 32.00 \times 0.219 = 7.01 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{Nitrogeno: } C_P = 28.01 \times 0.248 = 6.95 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{Agua: } C_P = 18.02 \times 0.478 = 8.61 \text{ cal/mol/K}$$

Vemos que los gases nobles se acercan al valor esperado, pero al aumentar la complejidad de la molécula la aparición de movimientos vibración de los átomos en los enlaces, adsorbe parte del calor aumentando la capacidad calorífica.

Problema 3. La composición del aire seco es básicamente nitrógeno, oxígeno y argón. Suponiendo una composición de 78.08, 20.95 y 0.97 % v/v respectivamente. Estima la C_P y C_V del aire suponiendo que se comporta como un gas ideal. Determina el calor necesario para aumentar la temperatura de un litro de aire seco de 15 a 30 °C.

Puesto que la composición está dada en porcentaje en volumen, será proporcional al porcentaje molar, por lo tanto, considerando los valores del problema 2:

$$\text{Aire seco: } C_P = 0.7808 \times 6.95 + 0.2095 \times 7.01 + 0.0097 \times 4.954 = 6.94 \text{ cal/mol/K}$$

$$\text{Aire seco: } C_V = 6.94 - 1.987 = 4.953 \text{ cal/mol/K}$$

El peso de un mol de partículas de aire será:

$$\text{g/mol Aire seco} = 0.7808 \times 28.02 + 0.2095 \times 32.00 + 0.0097 \times 39.95 = 28.97 \text{ g/mol}$$

$$\text{Aire seco: } c_P(\text{g}) = 6.94/28.97 = 0.240 \text{ cal/g/K}$$

Que es el valor de la tabla 1.

Problema 4. Un sistema formado por 0.16 moles de gas ideal a 1 atm y 298 K absorbe 200 J de calor a presión constante. Indica la variación de temperatura que tendrá lugar, la variación de energía interna, y el trabajo producido.

Sabemos que 1 cal = 4.184 J, por lo tanto:

$$C_P(\text{molar}) = 4.968 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \times 4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

La variación de temperatura:

$$Q = n C_P \Delta T \quad \rightarrow \quad 200 = 0.16 \times 20.79 \times \Delta T \quad \rightarrow \quad \Delta T = 60.1 \text{ K}$$

La variación de energía interna:

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} 0.16 \times 8.314 \times 60.1 = 120 \text{ J}$$

Por lo tanto:

$$\Delta U = Q + W \quad \rightarrow \quad W = \Delta U - Q = 120 - 200 = -80 \text{ J}$$

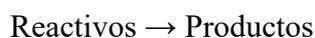
También podría haberse calculado la diferencia de volumen:

$$\Delta V = \frac{nR\Delta T}{P} = \frac{0.16 \times 0.08206 \times 60.1}{1} = 0.788 \text{ L}$$

$$W = -P\Delta V = -1 \times 0.788 = -0.788 \text{ atm L} \times 101.3 = -80 \text{ J}$$

5. Calor de reacción: Ley de Hess.

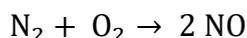
Hemos estudiado sistemas cuya composición no cambiaba durante la transformación y en los cuales la transformación se debía a la energía intercambiada con los alrededores. Para estudiar una reacción química debe tenerse en cuenta que se va a producir un cambio en la composición del sistema y una transformación de energía química en energía térmica. Hasta ahora hemos definido la variación de las variables termodinámicas como la diferencia entre un estado inicial y otro final. Pero para reacciones es más conveniente medir la energía química puesta en juego en una conversión completa de reactivos a productos, por ello, se define el **calor de reacción** como al calor intercambiado durante la conversión completa de los reactantes en productos a **temperatura constante**. La temperatura inicial y final debe ser la misma para que no haya variación en la energía térmica y el calor medido se deba solo a la energía química de la reacción. Por otro lado, la transformación debe ser completa para que el calor medido se relacione con un avance completo de la reacción, como se verá más adelante:



Por lo tanto:

$$\Delta U = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} = \sum v_i \times U_i$$

Donde U_i es la energía interna por mol de la sustancia i , y v_i su coeficiente estequiométrico en la reacción, con signo positivo para los productos y negativo para los reactivos. Veamos la utilidad de esta definición suponiendo la siguiente reacción de combustión en fase gas:



Sea el estado inicial del sistema es una mezcla de reactivos y productos:

$$U_1 = n_{\text{NO}}^0 \times U_{\text{NO}} + n_{\text{N}_2}^0 \times U_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}^0 \times U_{\text{O}_2}$$

La energía interna del sistema es la contribución de todos sus componentes, por ello todos suman. Supongamos que en este sistema una parte de nitrógeno y oxígeno reaccionan para dar lugar al estado final, **a la misma temperatura** para que la U de los compuestos será constante:

$$U_2 = n_{\text{NO}} \times U_{\text{NO}} + n_{\text{N}_2} \times U_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} \times U_{\text{O}_2}$$

La variación de energía interna entre los dos estados será:

$$\Delta U_{\text{proceso}} = U_2 - U_1 = (n_{\text{NO}} - n_{\text{NO}}^0) \times U_{\text{NO}} + (n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0) \times U_{\text{N}_2} + (n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2}^0) \times U_{\text{O}_2}$$

El grado de avance (ξ) cuantifica la extensión en que se ha producido la reacción y está relacionado la variación de moles debida a la reacción:

$$\xi = \frac{n_{\text{NO}} - n_{\text{NO}}^0}{2} = \frac{n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0}{-1} = \frac{n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2}^0}{-1}$$

Por lo tanto, despejando:

$$n_{\text{NO}} - n_{\text{NO}}^0 = 2\xi \quad n_{\text{N}_2} - n_{\text{N}_2}^0 = -\xi \quad n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2}^0 = -\xi$$

Sustituyendo:

$$\Delta U_{\text{proceso}} = 2\xi \times U_{\text{NO}} - \xi \times U_{\text{N}_2} - \xi \times U_{\text{O}_2}$$

$$\Delta U_{\text{proceso}} = \xi \times (2 U_{\text{NO}} - U_{\text{N}_2} - U_{\text{O}_2}) = \xi \times \Delta U_{\text{reacción}}$$

Por ello, a partir de la energía interna de reacción podemos calcular la variación en una transformación concreta si sabemos el grado de avance que ha tenido lugar.

De igual forma, para la **entalpía de reacción** se tiene:

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = \sum v_i \times H_i$$

Si la reacción se invierte, la variable de reacción cambia de signo:

$$\text{Reactivos} \rightarrow \text{Productos} \quad \Delta H_{\text{R} \rightarrow \text{P}} = H_{\text{P}} - H_{\text{R}}$$

$$\text{Productos} \rightarrow \text{Reactivos} \quad \Delta H_{\text{P} \rightarrow \text{R}} = -\Delta H_{\text{R} \rightarrow \text{P}} = H_{\text{R}} - H_{\text{P}}$$

Relación entre entalpía y energía interna para una reacción en fase gas

Para una reacción en la que intervienen gases a presión y temperatura constantes, el cambio de volumen será proporcional al cambio de moles de gases entre productos y reactivos. Considerando la ecuación de los gases ideales:

$$P\Delta V = PV_{\text{P}} - PV_{\text{R}} = n_{\text{P}}RT - n_{\text{R}}RT = RT\Delta n$$

Por lo tanto, la **entalpía de reacción** será:

$$Q_{\text{P}} = \Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + RT\Delta n$$

donde Δn es la diferencia entre los moles de gases en los productos y los reactivos (la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en los productos menos la suma de los coeficientes estequiométricos de los gases en los reactivos).

Problema 5. La reacción de disociación del $\text{H}_2(\text{g})$ tiene una entalpía de 436 kJ/mol a 25°C y 1 bar. Considerando que se comportan como gases ideales establecer los componentes de esta variación de energía.



Si suponemos que se comportan como gases ideales las energías internas térmica a V constante serán:

$$U_{\text{térmica H}_2}(\text{diatómico}) = \frac{5}{2}nRT = \frac{5}{2} \times 1 \times 8.314 \times 298.15 = 6197 \text{ J}$$

$$U_{\text{térmica 2H}}(\text{monoatómico}) = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2} \times 2 \times 8.314 \times 298.15 = 7436 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{térmica}} = 7436 - 6197 = 1239 \text{ J}$$

Por lo tanto, los átomos de H necesitan más energía térmica para mantener la temperatura a 25 °C. Además, ahora hay 2 moles de H por lo que el sistema se expande a P constante y realiza un trabajo contra los alrededores:

$$W = -P\Delta V = -RT\Delta n = -8.314 \times 298.15 \times 1 = -2479 \text{ J}$$

$$\Delta U_{reacción} = \Delta H - RT\Delta n = 436000 - 8.314 \times 298.15 \times 1 = 433521 \text{ J}$$

Esta energía incluye la energía utilizada para romper los enlaces y la necesaria para mantener la temperatura constante, luego:

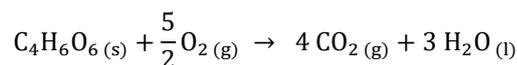
$$\Delta U_{química} = 433521 - 1239 = 432282 \text{ J}$$

Así pues, el sistema absorbe 432282 J para romper el enlace de un mol de moléculas de dihidrógeno, 1239 J para mantener los átomos de H a 25 °C a volumen constante y 2479 J para mantener la temperatura después de la expansión pues el sistema se habría enfriado al ceder energía en forma de trabajo al entorno:

$$\Delta H = Q_p = 432282 + 1239 + 2479 = 436000 \text{ J}$$

Problema 6: El calor de combustión del ácido tartárico sólido, $C_4H_6O_6$, a volumen constante y a 20 °C es de -276.2 kcal/mol. Calcular el calor que se desprenderá en la combustión de 1.0 g de este ácido a presión constante.

Ajustando la reacción de combustión:



La relación entre variación de energía interna y entalpía de la reacción:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

sustituyendo:

$$\Delta H = -276200 + 1.987 \times 293.15 \times \left(4 - \frac{5}{2}\right) = -275292 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -275.3 \text{ kcal/mol}$$

Recordemos que el valor de R debe utilizarse con las unidades adecuadas:

$$R = 0.08206 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K} = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 1.987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

Los moles de ácido tartárico que reaccionan son:

$$n = \frac{1 \text{ g}}{150.09 \text{ g/mol}} = 0.006663 \text{ moles}$$

Como el ácido tartárico ha reaccionado completamente, el grado de avance será:

$$\xi = \frac{0 - 0.006663}{-1} = 0.006663$$

Por lo tanto el calor desprendido en este proceso:

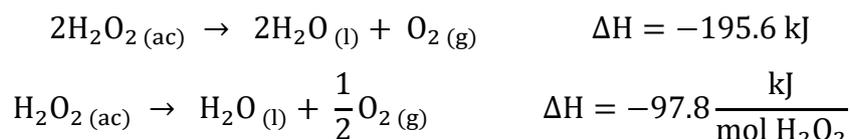
$$Q_p = \Delta H_{proceso} = \xi \times \Delta H = 0.006663 \times (-275.3) = -1.834 \text{ kcal}$$

Por lo tanto, $\Delta H > \Delta U$ si hay más moles de gases en los productos que en los reactivos ($\Delta n > 0$), $\Delta H = \Delta U$, si los moles de gases son iguales en productos y reactivos ($\Delta n = 0$) y $\Delta H < \Delta U$ si hay más moles de gases en los reactivos que en los productos ($\Delta n < 0$). Para conocer la cantidad de calor intercambiado habrá que estudiar las magnitudes en valor absoluto. Así, en el problema anterior, aunque $\Delta H > \Delta U$, se cede más calor a volumen constante que a presión constante (276.2 > 275.3), pues como $\Delta n > 0$, a presión constante, parte del calor se transforma en trabajo de expansión.

Propiedades de la entalpía de reacción

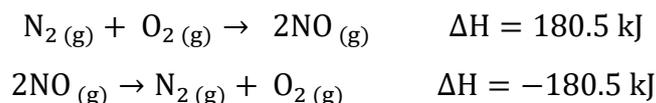
Las propiedades de la entalpía de la reacción son:

- **Es una propiedad extensiva:** La **entalpía de reacción**, igual que la energía interna de reacción es una **propiedad extensiva** y depende de la **estequiometría de la reacción**, si se multiplican por 2 los coeficientes estequiométricos, también se multiplica por dos el calor de reacción pues reaccionan el doble de moles de sustancias. Por ello, para hacer intensiva la entalpía de reacción puede darse en kJ/mol, lo que indica el calor de reacción cuando reacciona un mol del reactivo de interés. Por ejemplo, la descomposición del peróxido de hidrógeno:

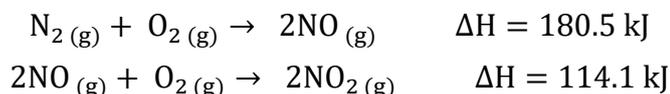


Vemos que un valor es el doble del otro pues tal como indican los coeficientes estequiométricos reaccionan dos moles de peróxido de hidrógeno.

- **Cambia su signo al invertir el proceso**, dado que es una función de estado, si se realiza el proceso en sentido contrario la variación de una función de estado cambia de signo. Por ejemplo:



- **Es una propiedad aditiva:** al ser una función de estado su variación entre dos estados no depende del camino, por ejemplo, una reacción puede plantearse en dos pasos:

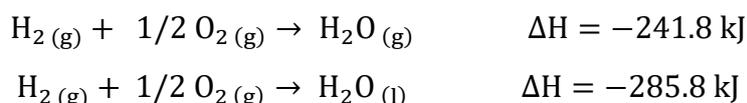


O en un solo paso:



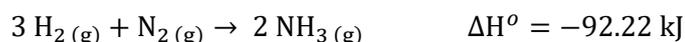
Esta es la base de la ley de Hess que se estudiará en el siguiente apartado. Estas reacciones no indican como tiene lugar la transformación, solo comparan la variación de entalpía entre productos y reactivos. En el Tema 9 se estudiarán los mecanismos de reacción que sí definen como tiene lugar la transformación de los reactivos para dar los productos.

- **Depende del estado de agregación de los reactivos y productos**, es lógico pues el estado de agregación define el estado del sistema. Por ello es importante comprobar si están en estado gas, líquido o sólido, pues en los cambios de estado también se intercambia calor, por ejemplo, para la combustión del hidrógeno a 25°C y 1 atm:



Y puesto que la entalpía de reacción es $\Delta\text{H} = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ la entalpía del agua líquida es diferente a la del agua en fase gas.

- **Depende de las condiciones experimentales**, la entalpía de reacción y todas las magnitudes termodinámicas pueden cambiar con las condiciones experimentales, principalmente de temperatura y presión. Por ello, es necesario definir unas **condiciones estándar** a las que referir los valores que se encuentran en las tablas. La IUPAC define la condición estándar refiriéndola a la presión 100 kPa (1 bar o 0.9869 atm) como presión estándar. Antes de 1982 era 1 atm, valor que todavía mantienen otros organismos. Respecto a la temperatura no hay una condición estándar aceptada por todos los organismos, variando entre 0 y 25°C. Las funciones de estado medidas en condiciones estándar se indican con el superíndice ° (ΔH° , ΔU°). Las condiciones más usuales en las tablas son 1 atm o 1 bar y 25°C, sin embargo, es necesario comprobar las condiciones en las que se dan los valores. Por ejemplo, para la reacción de formación del amoníaco:



Si recordamos la definición de entalpía de reacción

$$\Delta H^\circ = 2 H_{\text{NH}_3(\text{g})}^\circ - 3 H_{\text{H}_2(\text{g})}^\circ - H_{\text{N}_2(\text{g})}^\circ = -92.22 \text{ kJ}$$

Luego se está comparando la entalpía (o energía interna u otra variable termodinámica) de los productos (2 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$) con los reactivos (3 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 1 mol de $\text{N}_2(\text{g})$) ambos en condiciones estándar de 1 bar y 25 °C. La reacción sería el camino para llegar de reactivos a productos. También es usual dar la entalpía en unidades molares de un reactivo, por ejemplo, en el caso anterior $\Delta H^\circ = -46.11 \text{ kJ/mol}$ de amoníaco formado.

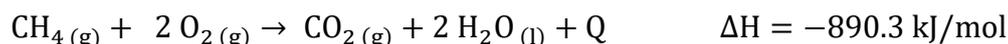
Las reacciones pueden clasificarse de acuerdo con el signo de su calor de reacción:

- **Reacción endotérmica** (“endo” significa dentro): El sistema absorbe calor de los alrededores cuando tienen lugar la reacción y puesto que el sistema gana calor y $\Delta H > 0$. Por ejemplo, en la fusión del hielo:



En un sistema aislado una reacción endotérmica dará lugar a una disminución de la temperatura. Por ejemplo, en un sistema aislado compuesto por agua a 25 °C y hielo a 0 °C, el hielo tomara calor del agua fundiéndose hasta que ambos alcancen la temperatura de 0°C o se funda todo el hielo.

- **Reacción exotérmica** (“exo” significa fuera): la reacción cede calor a los alrededores, por ello $\Delta H < 0$. Un ejemplo de reacciones exotérmicas son las **reacciones de combustión** donde un compuesto reacciona con oxígeno para formar los óxidos correspondientes, por ejemplo, la reacción de combustión del metano es:

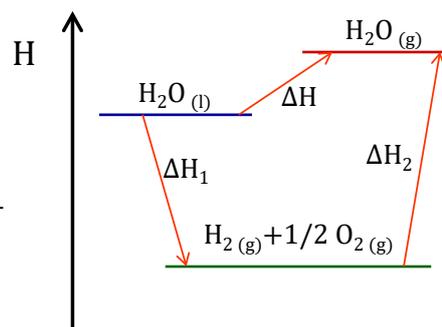
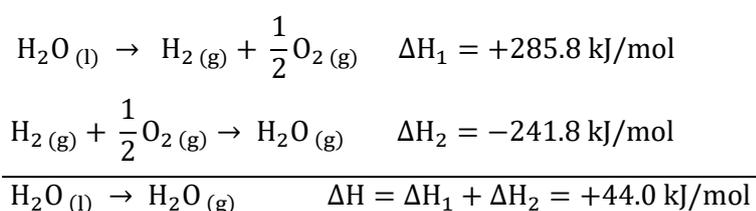


El metano es el componente principal del gas natural, al arder se desprende calor que puede utilizarse para calentar un recipiente con agua. Si una reacción exotérmica tiene lugar en un sistema aislado aumenta la temperatura del sistema.

En las **reacciones exotérmicas**, la energía total de los productos es inferior a la energía total de los reactivos. En las **reacciones endotérmicas**, ocurre lo contrario. Evidentemente, la reacción inversa de una reacción endotérmica es exotérmica y viceversa.

Ley de Hess

Las entalpías de reacción pueden medirse experimentalmente mediante un **calorímetro**, que permite aislar el sistema del exterior y una vez terminada la reacción se mide la variación de temperatura del interior del calorímetro y se relaciona con el calor de reacción. Cuando no es posible aplicar este método directo, se puede utilizar un método indirecto que consiste en el cálculo del valor de la entalpía, a partir de las entalpías de otras reacciones relacionadas. Como se ha visto, la entalpía de reacción es una propiedad aditiva por ser una función de estado, y depender solo de los reactivos y de los productos. Por ello, si el paso de reactivos a productos puede hacerse en diferentes etapas, la entalpía de la reacción será la suma de las entalpías de los pasos intermedios. Veamos el ejemplo del proceso de vaporización del agua a 25°C:



Por tanto, si una reacción se puede plantearse como la suma de una serie de procesos, la entalpía de reacción global será igual a la suma de los cambios de entalpía de los procesos que la forman:

$$\Delta H = \sum a_i \times \Delta H_i$$

Donde a_i es un número por el que debe multiplicarse cada reacción para ajustar la reacción global. Esta es la **ley de Hess** pues fue propuesta por Germain Hess en 1840 y también es una forma de establecer el principio de conservación de la energía.

La ley de Hess resulta muy útil para obtener indirectamente entalpías de reacción difíciles de medir. Así, cuando no es posible la medida directa del calor de una reacción, porque sea muy lenta o tenga reacciones laterales, podemos calcular su valor de modo indirecto mediante la combinación adecuada de otros procesos que, partiendo del mismo estado inicial, lleguen al mismo estado final. Para aplicar la ley de Hess, se deben sumar las reacciones químicas, de tal manera que se cancelen todas las especies, excepto los reactivos y productos que aparecen en la reacción global.

En ocasiones puede ser complicado combinar las reacciones para obtener la reacción final. El proceso se facilita planteando un sistema de ecuaciones considerando la suma de coeficientes estequiométricos de cada especie implicada, para la especie k :

$$v_{k,f} = \sum a_i \times v_{k,i}$$

Donde $v_{k,f}$ es el coeficiente estequiométrico de k en la reacción final y $v_{k,i}$ el coeficiente en la reacción i . Debe recordarse que los coeficientes son positivos para los productos y negativos

para los reactivos: Por ejemplo, para el equilibrio de vaporización del agua tal como lo hemos planteado anteriormente:

$$\text{Para } H_2O_{(l)}: \quad -1 = a_1 \times (-1)$$

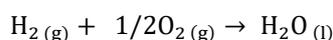
$$\text{Para } H_2O_{(g)}: \quad +1 = a_2 \times (+1)$$

$$\text{Para } H_2_{(g)}: \quad 0 = a_1 \times (+1) + a_2 \times (-1)$$

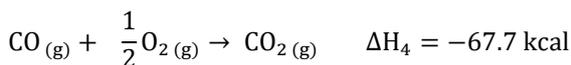
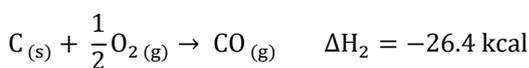
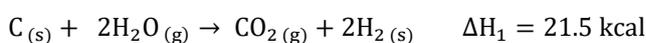
$$\text{Para } O_2_{(g)}: \quad 0 = a_1 \times \left(+\frac{1}{2}\right) + a_2 \times \left(-\frac{1}{2}\right)$$

Vemos que hay ecuaciones redundantes, lo que ocurre cuando hay más especies que reacciones. De las dos primeras obtenemos $a_1=1$ y $a_2=1$

Problema 7: Calcular el cambio de entalpía y energía interna en kJ, para la reacción:



Si conocemos las entalpías siguientes todas a 25 °C:



Plantearémos el sistema de ecuaciones:

$$(1) \text{ Para } H_2_{(g)}: \quad -1 = 2 \times a_1$$

$$(2) \text{ Para } O_2_{(g)}: \quad -\frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \times a_2 - \frac{1}{2} \times a_4$$

$$(3) \text{ Para } H_2O_{(l)}: \quad +1 = a_3$$

$$(4) \text{ Para } H_2O_{(g)}: \quad 0 = -2 \times a_1 - a_3$$

$$(5) \text{ Para } C_{(s)}: \quad 0 = -a_1 - a_2$$

$$(6) \text{ Para } CO_2_{(g)}: \quad 0 = a_1 + a_4$$

$$(7) \text{ Para } CO_{(g)}: \quad 0 = a_2 - a_4$$

Hay 7 ecuaciones y 4 incógnitas luego 3 son redundantes. De la ecuación (1), $a_1=-1/2$, de la (3) $a_3=1$, de la (5) $a_2=1/2$ y de la (6), $a_4=1/2$, Finalmente:

$$\Delta H = -\frac{1}{2}\Delta H_1 + \frac{1}{2}\Delta H_2 + \Delta H_3 + \frac{1}{2}\Delta H_4 = -68.3 \text{ kcal} \quad (\times 4.184 = -285.8 \text{ kJ})$$

Conocida la variación de entalpía, podemos obtener la variación de energía interna:

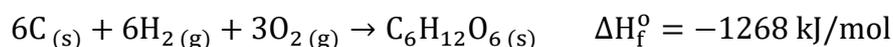
$$-68300 \text{ cal} = \Delta U + 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \text{K} \times 298.15 \text{ K} \times \left(-1 - \frac{1}{2}\right) \text{ mol}$$

Despejando:

$$\Delta U = -68300 + 888.6 = -67411 \text{ cal} \equiv -67.4 \text{ kcal} \quad (\times 4.184 = -282.0 \text{ kJ})$$

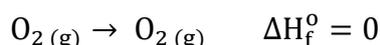
5. Entalpía estándar de formación.

La ley de Hess permite obtener entalpías de reacción a partir de datos conocidos de otras reacciones, esto tiene múltiples aplicaciones, entre ellas, permite tabular las entalpías estándar de formación de los compuestos químicos (ΔH_f°), y a partir de ellas, determinar la entalpía de otras reacciones. La **reacción de formación** es la reacción en la que se produce la sustancia a partir de sus elementos constituyentes en su estado más estable. Por ejemplo, para la glucosa:



Aquí, es importante considerar que, aunque pueda escribirse una reacción química como la anterior, no quiere decir que el proceso tener lugar experimentalmente, solo muestra la transformación a la que se refiere la variación de entalpía al pasar de reactivos a productos. Muchas reacciones de formación no pueden medirse experimentalmente por ser muy lentas o tener reacciones laterales (por ejemplo, en el caso de la glucosa se formaría agua). En estos casos, los valores de la entalpía de reacción tabuladas se obtienen a partir de datos experimentales de otras reacciones.

Algunos elementos en su forma más estable en condiciones estándar son: Na (s), H₂ (g), N₂ (g), O₂ (g), y Br₂ (l). Como se desprende de la definición, los elementos en sus estados más estables tienen entalpía de formación igual a cero, pues en su formación son el estado final y el inicial:



Sin embargo, puesto que muchos elementos químicos pueden encontrarse en diversas formas, la entalpía de formación de los otros estados no será cero:

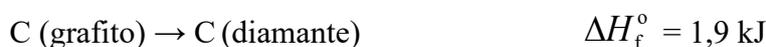
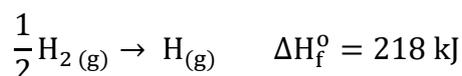


Tabla 2. Entalpías de formación de algunos compuestos a 25°C y 1 bar, en kJ/mol

Compuesto	ΔH_f°	Compuesto	ΔH_f°	Compuesto	ΔH_f°
CH ₄ (g)	-74.8	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268	NH ₃ (g)	-46.11
C ₂ H ₆ (g)	-84.7	H ₂ O (g)	-241.8	NO ₂ (g)	+33.2
n-C ₆ H ₁₄ (l)	-198.7	H ₂ O (l)	-285.8	NO (g)	+90.3
CH ₃ OH (l)	-238.7	CO ₂ (g)	-393.5	KCl(s)	-436.7
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.7	CO (g)	-110.5	KClO ₃ (s)	-397.7

Debe tenerse en cuenta que las formas moleculares de H₂, N₂ y O₂ son más estables que los átomos correspondientes:



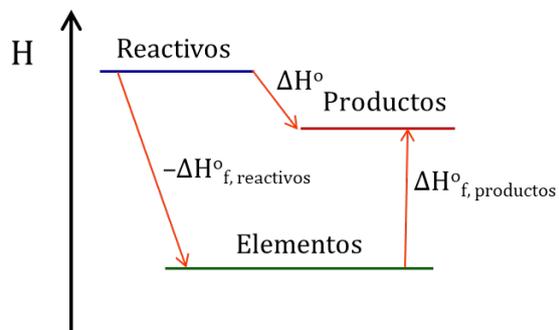
En ocasiones se ha elegido forma de referencia una menos estable como es el caso del fósforo (la referencia es el fósforo blanco), sin embargo, el fósforo rojo es más estable:



Un caso especial son las reacciones iónicas en disolución, en las que se asigna un valor cero de referencia al H^+ (aq), $\Delta H_f^\circ [\text{H}^+ (\text{aq})] = 0$.

Para obtener la entalpía de una reacción a partir de las energías de formación se aplica la ley de Hess y se llevan los reactivos a sus elementos y de ellos a los productos: lo tanto:

$$\Delta H^\circ = \sum v_i \times \Delta H_f^\circ$$



Donde v_i es el coeficiente estequiométrico con su signo, positivo para los productos y negativo para los reactivos.

Dado que las entalpías de formación dan lugar a la sustancia pura, la **entalpía estándar de reacción** mide el calor de reacción cuando los reactivos en sus estados estándar pasan a productos en sus estados estándar. Como veremos en el tema 3, el **estado estándar** de una sustancia es su forma pura a 1 bar.

Problema 8. Aplicando las entalpías de formación de la Tabla 2, obtener la entalpía de combustión del etanol en condiciones de 1 atm y 25°C

La reacción de combustión ajustadas es:



Por lo tanto

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \times \Delta H_{f\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 3 \times \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ - 3 \times \Delta H_{f\text{O}_2(\text{g})}^\circ - \Delta H_{f\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\circ \\ \Delta H^\circ &= -2 \times 393.5 - 3 \times 241.8 - (-277.6) = -1234.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Problema 9. En la combustión completa del hexano se liberan 11.57 kcal/g. Calcular su calor de formación a 25°C sabiendo que el del $\text{CO}_2 (\text{g})$ es de -94.0 kcal/mol y el del $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ de -68.3 kcal/mol.

Obtendremos la entalpía de combustión por mol, como la masa molar del hexano es 86.2 g/mol:



Por lo tanto:

$$\begin{aligned} -994.6 &= -6 \times 94 - 7 \times 68.3 - \Delta H_{f\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})}^\circ \\ \Delta H_{f\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})}^\circ &= -47.5 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Entalpías de enlace

La rotura o formación de un enlace implica un intercambio de energía. Se define la **entalpía de disociación de enlace** en una molécula como la energía necesaria para romper el enlace de un mol de moléculas en estado gaseoso a P constante. Este valor tiene variaciones dependiendo del compuesto, por ello se tabula la **entalpía media de enlace** que es el valor promedio de las entalpías de disociación de un enlace determinado en un gran número de moléculas diferentes. Mediante la siguiente expresión, se puede tener una estimación aproximada de la entalpía de una reacción en fase gas, donde se rompan y formen enlaces:

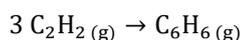
$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{enlaces rotos}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{enlaces formados}}^{\circ}$$

Tabla 3. Entalpías de enlace promedio de algunos enlaces a 25°C y 1 atm, en kJ/mol

enlace	ΔH°	Enlace	ΔH°	Enlace	ΔH°
H-H	436	C=C	610	O-H	460
C-C	347	N≡N	946	C-N	285
O-O	138	C-H	415	C=O	730
O=O	498	N-H	390	N=O	607

Problema 10. Determina la entalpía de la reacción obtención de benceno (C_6H_6) a partir de acetileno (C_2H_2) en fase gas, si sabemos que la entalpía de formación del benceno en fase gas es 82.6 kJ/mol y la del acetileno 226.7. Determina un valor aproximado para la energía de enlace carbono-carbono en el benceno considerando que las entalpías de enlace de C≡C es de 820 kJ/mol y de C-H 415 kJ/mol.

La reacción de combustión del benceno es:



La entalpía de formación es:

$$\Delta H^{\circ} = 82.6 - 3 \times 226.7 = -597.5 \text{ kJ}$$

Y a partir de las entalpías de enlace:

$$-597.5 = 3 \times 820 + 6 \times 415 - 6\Delta H_{\text{CCbenceno}}^{\circ} - 6 \times 415$$

$$\Delta H_{\text{CCbenceno}}^{\circ} = 510 \text{ kJ/mol}$$

Que es un valor algo más mayor que la media de un enlace simple y uno doble (la media de ambos enlaces es 478 kJ).

7. Variación de la entalpía de reacción con la temperatura. Ecuación de Kirchhoff

Si consideramos la definición de entalpía de reacción en función de las entalpías de los productos y reactivos y derivamos respecto a la temperatura:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum v_i \times \frac{dH_i}{dT}$$

Teniendo en cuenta la definición de capacidad calorífica molar y considerando que H_i está definida por mol de sustancia:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum v_i \times C_{p,i}(\text{molar}) = C_{p(\text{productos})} - C_{p(\text{reactivos})} = \Delta C_p$$

Integrando tendremos:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H = \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Por lo tanto:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Esta es la **ecuación de Kirchhoff** que relaciona la entalpía de reacción con la temperatura.

Si se considera a las capacidades caloríficas de las sustancias independientes de la temperatura:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p \times \Delta T$$

Vemos que el término de las capacidades caloríficas evalúa el calor necesario para pasar los moles de sustancias que intervienen de la temperatura T_1 a T_2 . Por ello, la ecuación de Kirchhoff puede verse como un ciclo de intercambio de calor de productos a reactivos (entalpías de reacción) y del calor necesario para pasar las sustancias de la T_1 a T_2 .

Problema 11: Calcular el valor de ΔH° para la reacción de combustión del etanol a 373 K

En el problema 8 obtuvimos $\Delta H_{298}^\circ = -1234.8 \text{ kJ/mol}$

En la Tabla 1 tenemos las capacidades específicas en cal/g/K, las necesitamos en J/mol/K

$$C_{p,\text{molar},j} = 4.184 \times M \times c_{p,g,\text{cal}}$$

Tendremos:

$$C_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 4.184 \times 18.02 \times 0.478 = 36.03 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_{p,\text{O}_2(\text{g})} = 4.184 \times 32.00 \times 0.219 = 29.32 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_{p,\text{CO}_2(\text{g})} = 4.184 \times 44.01 \times 0.202 = 37.20 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$C_{p,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})} = 4.184 \times 46.07 \times 0.573 = 110.45 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Por lo tanto, considerando la estequiometría de la reacción:

$$\Delta C_p = 2 \times 37.2 + 3 \times 36.03 - 110.45 - 3 \times 29.32 = -15.92 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Finalmente:

$$\Delta H_{373} = -1234.7 - \frac{15.92}{1000} \times (373 - 298) = -1235.9 \text{ kJ/mol}$$