08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 305

CAPÍTULO 8

Energía, termoquímica y espontaneidad

TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: Encender una fogata, ¿reacción espontánea? 306
ENERGÍA 306
TE TOCA A TI: Conservación y transformaciones de la energía 307
Temperatura 307
TE TOCA A TI: La temperatura 308
Calor y trabajo 308
HERRAMIENTA: Unidades de energía 309
Trabajo 309
¿CÓMO SE RESUELVE?: Trabajo 311
TE TOCA A TI: Trabajo 312
Calor 312
TE TOCA A TI: Calor 313
Capacidad calorífica 313
¿CÓMO SE RESUELVE?: Cp y cambio de temperatura 314
TE TOCA A TI: Cp y cambio de temperatura 314
DESCÚBRELO TÚ: Observando la transferencia de calor 315
¿CÓMO SE RESUELVE?: Igualando temperaturas 316
TE TOCA A TI: Igualando temperaturas 316
TERMODINÁMICA 317
La ley cero, equilibrio térmico 317
La primera ley, conservación de la energía 317
La segunda ley, entropía y dispersión energética 318
TE TOCA A TI: ¿Mayor o menor entropía? 320
TERMOQUÍMICA 320
Entalpía 321
Entalpía de reacción 321
DESCÚBRELO TÚ: ¿Se enfría o se calienta? 322
TE TOCA A TI: Endotérmica o exotérmica 323
¿CÓMO SE RESUELVE?: El cambio de entalpía de reacción 324
TE TOCA A TI: Cambio de entalpía de reacción 324
DESCÚBRELO TÚ: Cambio de entalpía de una reacción química 325
Entalpía de los cambios de fase 325
Condiciones estándar 326
TE TOCA A TI: Estados estándar 327
Entalpía estándar de formación 327
Ley de Hess 327
¿CÓMO SE RESUELVE?: La ley de Hess 329
TE TOCA A TI: La ley de Hess 330
Entalpía de enlace 330
¿CÓMO SE RESUELVE?: Entalpía de enlace 331
TE TOCA A TI: Entalpía de enlace 331
Entalpía y energía interna 332
¿CÓMO SE RESUELVE?: Entalpía y energía interna 332
TE TOCA A TI: Entalpía y energía interna 333
Carbohidratos, grasas y proteínas 333
TE TOCA A TI: Grupos funcionales 336
CTS Salud: Desnutrición, sobrepeso y anorexia 336
ESPONTANEIDAD 337
TE TOCA A TI: Entalpía y entropía 339
La energía libre de Gibbs 339
TE TOCA A TI: Energía libre y espontaneidad 340
Cambio en la energía libre de reacción 341
Cambio en la energía de formación estándar 342
¿CÓMO SE RESUELVE?: Cambio en la energía libre estándar de reacción 342
TE TOCA A TI: Cambio en la energía libre de reacción 342
PROBLEMAS Y ACTIVIDADES 343
BIBLIOGRAFÍA 347

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 306

CON ESCEPTICISMO:

Encender una fogata, ¿reacción espontánea?

... y así estaba, frotaba una piedra contra otra cuando apareció una chispa y de ahí, ¡EL FUEGO!... En la historia de la humanidad nos dicen que, de alguna manera, los seres de las cavernas frotaban ociosamente dos palitos, o un palito y una piedra, o dos piedras, o quién sabe, pero de repente, ¡¡¡cataplum!!! apareció el fuego. Las evidencias prueban que así fueron las cosas. ¿Querrá eso decir que el fuego se produce de manera espontánea? ¿Por qué es necesario frotar una piedra contra otra, o por qué en la vida moderna es necesario contar con un cerillo o un encendedor? En el incendio de los bosques, ¿cómo se produce el fuego?

En este mundo ¿habrá algo que marque el rumbo natural? ¿Será cierto que las cosas ocurren en una dirección privilegiada? Los objetos caen. Los seres vivos nacen, crecen, a veces se reproducen, seguro envejecen e indudablemente mueren. Nunca nace un ser vivo ya viejo para terminar como un recién nacido. El azúcar, si la calentamos, se convierte en caramelo y después en carbón. Nunca veremos que el carbón se vuelve caramelo y después azúcar. De una semilla nace una planta que crece. La idea inversa, que la planta se encoja hasta volver a convertirse en una semilla, es impensable. Cuando una persona se tira un clavado a una alberca nos parece natural. Al verlo en una película en retroceso nos parece gracioso por lo absurdo. Entonces, ¿qué es lo que marca el rumbo natural? (Ver figura 8.1).

FALTA

Figura 8.1
¿Por qué no existe el elixir de la eterna juventud?

Si todo tiene una dirección privilegiada, ¿qué ocurre con las reacciones químicas? ¿también se llevan a cabo sólo en una dirección? Analiza la siguiente,

$$12C + 11H_2O \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \text{ (azúcar)}$$

Si lees con cuidado, lo que la ecuación dice es que tomas carbono, lo pones en agua y obtienes azúcar. No parece real. Eso no ocurre de manera espontánea. ¿Qué le falta a las ecuaciones químicas para que de verdad describan situaciones reales? ¿Podremos de alguna manera predecir el rumbo? Si esto es así, ¿podremos cambiarlo? ¿Será ésta una forma de encontrar el elixir de la eterna juventud, ése que buscaron sin éxito los alquimistas?

ENERGÍA

La energía es una propiedad de los sistemas físicos y químicos, al igual que la masa. En general, la energía es una propiedad abstracta, porque no la podemos tocar, ni pesar, ni ver como tal. Al contrario de la materia que se reconoce, se observa, mide y pesa, a la energía la conocemos y reconocemos por sus efectos. Para definirla lo hacemos de una manera operacional. Se comienza con las formas más simples de energía, como la *cinética* ($= 1/2\ mv^2$) o la *potencial gravitacional* ($= mgh$). Conforme éstas se transforman en otras formas de energía, se proponen nuevas definiciones. Al final, tenemos una multitud de formas energéticas y decimos que la energía es cualesquiera de ellas.

Por ejemplo, cuando tenemos un auto de juguete que se acciona con una liga, hemos descubierto una nueva forma de energía, que podemos llamar *elástica*, que se transforma en energía cinética en cuanto se desenreda la liga. Si el auto de juguete funciona con una pila y un motor eléctrico, hemos descubierto dos nuevas formas de energía: la energía *eléctrica* que hace funcionar el motor y se transforma posteriormente en energía cinética, y la energía de la pila, que podríamos llamar energía *química*, que se transforma en energía eléctrica y posteriormente en energía cinética. (Ver figura 8.2).

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 307

Figura 8.2
La energía solar y la energía eléctrica son dos manifestaciones distintas de la energía. La energía solar se puede transformar en energía eléctrica.

Además de ser una propiedad difícil de definir, la energía se manifiesta de muchas formas y cambia constantemente de apariencia, porque todas las formas de energía se pueden convertir unas en otras. La energía solar se convierte en energía eléctrica a través de los paneles solares que se construyen para ese propósito. Cuando hacemos ejercicio, la energía química almacenada en el cuerpo se convierte en energía cinética. Cuando el agua cae por una cascada, la energía potencial se convierte en energía cinética. Como éstos existen múltiples ejemplos.

Lo que es importante recordar es que, a pesar de que la energía puede tomar diferentes formas que son convertibles unas en otras, los científicos han concluido que la energía se conserva. Un cuerpo puede adquirir energía, pero siempre a cambio de que él mismo u otro ente del Universo la pierda. Al igual que la materia, la energía se conserva.

Figura 8.3
El acróbata tiene energía potencial cuando está sobre el columpio, que se convierte en energía cinética conforme cae.

La **energía se conserva.** Es decir, no se puede crear ni destruir, sólo transformar. De esta forma, la energía total que había, hay y habrá en el universo es constante.

TE TOCA A TI:

Conservación y transformaciones de la energía

Observa el dibujo de la figura 8.4. Establece en cada paso los tipos de energía que se tienen, y determina quién gana y quien pierde la energía en cada caso.

Si la energía se conserva, explica ¿a qué nos referimos con el término *crisis energética?*

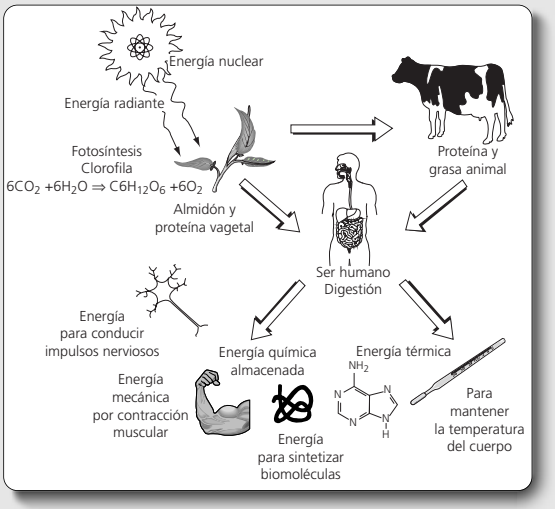


Figura 8.4
Transformaciones de energía en el cuerpo humano.

Temperatura

La cantidad que nos indica qué tan frío o qué tan caliente está un objeto en comparación con una referencia, es la **temperatura**.

La temperatura no depende de la cantidad de materia, por lo que es una propiedad intensiva. Se puede tener un litro de agua a 100°C, y cualquier muestra de 25 mL de esa misma agua también estará a la misma temperatura.

Los termómetros son instrumentos inventados para medir la temperatura. Son sistemas que tienen alguna propiedad que varía con la temperatura, por ejemplo, la expansión y contracción de los materiales. Los termómetros de mercurio contienen este material en tubos capilares. Cuando la temperatura aumenta, el mercurio se dilata, es decir, ocupa más volumen. Si la temperatura es menor, el mercurio se contrae.

La temperatura se mide en grados. Una de las escalas utilizadas es la Celsius o centígrada. En esta escala, el cero corresponde a la temperatura de fusión del hielo y el 100 a la temperatura de ebullición del agua.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 308

TE TOCA A TI:
La temperatura

Tres escalas de temperatura son la centígrada, la Fahrenheit y la absoluta. Investiga los orígenes de cada escala. Recuerda la forma en que se convierte de una escala a la otra. Investiga qué significa el cero absoluto de temperatura. [Te servirá recordar que en el capítulo 7 realizaste un *DESCÚBRELO TÚ: La ley de Charles y el cero absoluto*].

Calor y trabajo

De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la única forma en que un ente del universo puede ganar energía es cuando otra parte del Universo la ha perdido.

Para el estudio de la naturaleza es conveniente dividir al Universo en dos pedazos: el **sistema** y los **alrededores** (ver figura 8.5). El sistema es la parte del Universo que nos interesa estudiar. Los alrededores son el resto del mismo, todo lo que no es el sistema. El sistema más los alrededores conforman lo que conocemos como el Universo.

Figura 8.5
El Universo es la suma del sistema más los alrededores.

Desde el punto de vista de los intercambios entre el sistema y sus alrededores, existen tres tipos de sistemas: el abierto, el cerrado y el aislado. Un **sistema abierto** puede intercambiar materia y energía con los alrededores. Un **sistema cerrado** sólo puede intercambiar energía con los alrededores, y un **sistema aislado** no intercambia ni energía ni materia con los alrededores.(Ver figura 8.6).

Figura 8.6
Tres sistemas, el abierto, el aislado y el cerrado.

Con estas definiciones, podemos enunciar la **ley de la conservación de la energía** diciendo que la energía que gana un sistema es la misma que han perdido los alrededores. Si el sistema pierde energía es porque los alrededores la ganan. De esta forma, la energía del Universo es siempre constante.

La ganancia o pérdida de energía en un sistema tiene principalmente tres efectos: puede cambiar de estado de agregación, puede cambiar su temperatura o puede ser que haya un desplazamiento del sistema como un todo. Los efectos pueden ocurrir al mismo tiempo o de manera aislada. Veamos cómo.

Definamos al sistema como un litro de agua que está en un recipiente abierto. Si le transferimos energía, el agua comenzará a calentarse, su temperatura aumentará y llegará el momento en que el agua se empezará a evaporar. Seguimos suministrando energía hasta que alcance la temperatura de ebullición, momento en el cual, el agua comenzará a hervir. Mantendrá esa temperatura constante mientras esté en ebullición, sin importar la energía que se le siga dando al sistema.

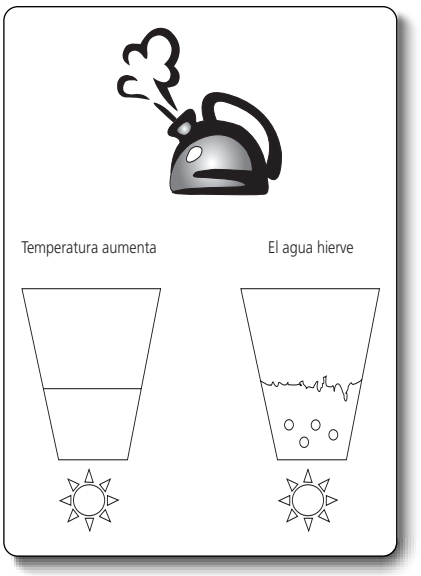


Figura 8.7
El litro de agua se calienta y después hierve. Ejemplo de dos efectos de transferirle energía al sistema.

Toda la energía se traduce en hacer que el agua hierva. En este ejemplo hemos pasado de una situación en la que el efecto de añadir energía es el de aumentar la temperatura y el de cambiar el estado de agregación al principio, hasta que el sistema llega a una temperatura tal que la energía ganada sólo se refleja en un cambio de estado de agregación del sistema.

Pongamos ahora un sistema que consiste en un gas dentro de un recipiente que tiene paredes movibles, por ejemplo, un pistón. Si le damos

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 309

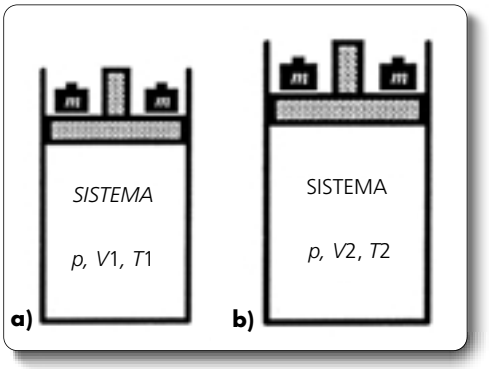


Figura 8.8
a) ESTADO INICIAL (antes del calentamiento)
b) ESTADO FINAL (después del calentamiento)

energía al sistema, por ejemplo lo calentamos, la temperatura aumenta y el gas se expande. El volumen del gas aumentará y desplazará al pistón. En este caso, el efecto de transferir energía es el aumento de la temperatura y el desplazamiento del pistón.

La transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores sólo puede ocurrir de dos formas distintas: en forma de calor o en forma de trabajo. El calor y el trabajo son formas de transferencia de energía.

El **calor** y el **trabajo** son formas de transferencia de energía. No pertenecen al sistema, sólo se manifiestan durante algún proceso.

Las unidades del calor y el trabajo son de energía. De acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, la energía se mide en joules.

HERRAMIENTA:
Unidades de energía

La energía se puede cuantificar y se pueden utilizar muchas unidades para hacerlo. De acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades, la energía se mide en joules o julios[1] (en honor a James Prescott Joule). Un joule, J, se define como la energía necesaria para levantar un cuerpo de 1 kilogramo una altura de 10.2 cm al nivel del mar.

Se tienen las siguientes equivalencias para el joule:

$1\ J = 1\ kgm^2/s^2$ $\qquad$ $1\ cal = 4.184\ J$

$1\ kJ = 1 \times 10^3\ J$ $\qquad$ $1MJ = 1 \times 10^6\ J$

$1\ L\ atm = 101.325\ J$
$= (1 \times 10^{-3} m^3)\ (1.01325 \times 10^5\ Newton\ m^{-2})$

Trabajo

El trabajo es una forma de transferencia de energía, en la que se utiliza una fuerza para desplazar a un objeto en la dirección de la fuerza aplicada. La fuerza que mejor se visualiza es la de empujar. Supongamos que empujamos un objeto con una fuerza F, que hace que el objeto se mueva una cierta distancia "d" en la dirección de la fuerza aplicada. El trabajo, w, es

$$w = F \times d$$

y el objeto cada vez se moverá a mayor velocidad. Si el objeto está en movimiento y queremos detenerlo, entonces la fuerza va en sentido contrario al desplazamiento y para representarlo le ponemos un signo negativo,

$$w = -F \times d$$

y el objeto cada vez irá a menor velocidad. La transferencia de energía en estos casos se refleja en un cambio en la energía cinética del sistema.

[1] El Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española nos pide que castellanicemos las unidades: Julio, en lugar de Joule; Vatio, en lugar de Watt; Voltio, en lugar de Volt; Hercio, en lugar de Hertz. Nosotros no vamos a hacer caso de esta recomendación y hemos conservado las unidades que llevan el apellido de algún científico, tal cual.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 310

Figura 8.9
Un deportista alto realiza más trabajo que un deportista bajo, aún cuando levantan la misma pesa.

Analicemos ahora el trabajo que se realiza cuando queremos elevar un objeto que está dentro de un campo gravitacional. La distancia recorrida se define por la altura a la que estaba el objeto (h_1), y la altura a la que lo elevamos (h_2). El trabajo puede calcularse como sigue:

$$w = Fxd = F(h_f - h_1) = mg(h_f - h_1) = mg\Delta h$$

En este caso, la fuerza que se tiene que aplicar para realizar el trabajo es igual a la fuerza de gravedad (mg). Como producto de la transferencia de energía en forma de trabajo se obtiene un cambio en la energía potencial, porque ahora el objeto ha cambiado de posición con respecto a la superficie terrestre. La consecuencia de transferir energía en forma de trabajo al elevar un objeto, es que la energía potencial del objeto cambia. (Ver figura 8.9).

Analicemos el ejemplo que vimos anteriormente, un gas dentro de un recipiente que tiene paredes movibles, por ejemplo, un pistón. Si no hacemos algo con el sistema, el pistón no tiene porqué moverse. Está en una situación de equilibrio en la que la fuerza que ejerce el gas externo es igual a la fuerza del gas interno, como se observa en la figura 8. 10.

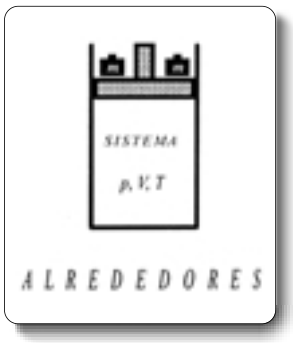


Figura 8.10
El pistón está en equilibrio. La presión que ejercen las dos masas sobre el gas del interior es idéntica a la presión que ejerce hacia fuera el gas del interior del pistón. Por ello la tapa del pistón no se mueve.

Decíamos que podemos empujar al pistón. Aplicamos una fuerza sobre el sistema en la dirección del desplazamiento, con lo cual estamos transfiriendo energía en forma de trabajo. Ahora la fuerza externa es mayor que la fuerza del gas interno, y el sistema se comprime. En este caso, la energía que le damos al sistema es en forma de trabajo, porque estamos aplicando una fuerza para desplazar al sistema en la dirección de la fuerza aplicada. (Ver figura 8.11).

Supongamos ahora que el gas se expande y el pistón se esplaza. El movimiento del pistón se realiza a pesar de que hay una fuerza externa producida por el gas que está en el exterior. Si el pistón se mueve en estas circunstancias es porque la fuerza que ejerce el gas que está fuera del pistón es menor que la fuerza del gas interno. El pistón también se desplaza en la dirección de la fuerza aplicada. La energía se transfiere en forma de trabajo desde el sistema hacia los alrededores. En la expansión, el sistema pierde energía y los alrededores la ganan.

El trabajo ilustrado con el pistón se conoce como trabajo presión-volumen. Un ejemplo se muestra en la figura 8.12, donde el volumen del cilindro cambia de un volumen inicial (V_i) a un volumen final (V_f). La expresión que permite calcular el cambio en el volumen para un cilindro es:

$$V_i = Ah_j \qquad V_f = Ah_f$$

$$\Delta V = (V_f - V_i) = Ah_f - Ah_j = A(h_f - h_i)$$

donde *A* es el área de las "tapas" o caras circulares, y h es la altura.

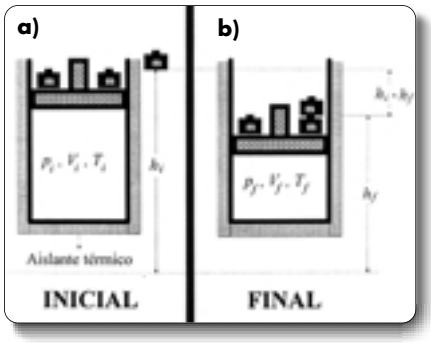


Figura 8.11
a) Cuando se empuja el pistón al añadirle una tercera masa encima, se le transfiere energía al sistema en forma de trabajo, hasta que se alcanza otra posición de equilibrio del pistón, **b)**, con un volumen menor. El pistón recorre una distancia h_i-h_f hacia abajo.

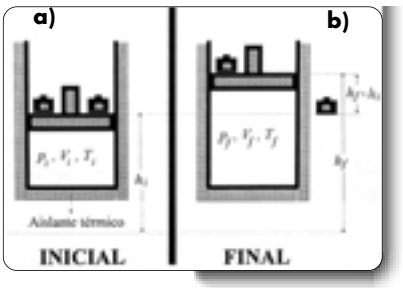


Figura 8.12
a) Cuando se expande el pistón al eliminarle una masa de encima, se transfiere energía del sistema a los alrededores en forma de trabajo, hasta que se alcanza otra posición de equilibrio del pistón, **b)**, con un volumen mayor. El pistón recorre una distancia h_f-h_i hacia arriba.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 311

La transferencia de energía en forma de trabajo se realiza contra una fuerza externa. La fuerza se aplica sobre un área determinada. Como la fuerza dividida por el área es la presión, podemos escribir la expresión:

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{A}$$

$$P_{ext}A = F_{ext}$$

$$w = -P_{ext}A(h_f\text{-}h_j)$$

En esta ecuación, h_f-h_i es la distancia que se ha desplazado el sistema. Tenemos una fuerza aplicada por el peso que tiene la masa, m, hacia abajo, y un desplazamiento en la dirección contraria a la fuerza aplicada, por lo que la fórmula de trabajo es:

$$w = -P_{ext}\Delta V$$

El signo negativo en la ecuación indica que la presión del gas externo se opone a la expansión del gas que está dentro del cilindro. Cuando ocurre una expansión, el volumen final (V_f) es mayor que el volumen inicial (V_i) y ΔV es positivo. Por tanto, en una expansión, el trabajo es negativo. El caso contrario es cuando el gas dentro del cilindro se comprime por acción de una fuerza. El volumen final (V_f) es menor que el volumen inicial (V_i) y ΔV es negativo. Por tanto, en una compresión, el trabajo es positivo.

En resumen, en un pistón, la transferencia de energía ocurre en forma de trabajo cuando hay una compresión del sistema por el efecto de una presión externa, o bien cuando hay una expansión del sistema en contra de una presión externa. El signo del trabajo nos indica hacia donde se transfiere la energía. Si el trabajo es positivo, la energía se transfiere de los alrededores hacia el sistema. Cuando el trabajo es negativo, el sistema le transfiere energía a los alrededores.

> Cuando el trabajo es positivo significa que los alrededores le transfieren energía al sistema en forma de trabajo. Si el trabajo es negativo es porque el sistema le transfiere energía en forma de trabajo a los alrededores.

Es importante notar que el signo del trabajo y su significado obedecen a un acuerdo establecido entre las personas que estudian este tipo de procesos. El convenio que se utiliza en este libro es el mejor aceptado por todos en la actualidad.

Recordemos nuevamente que el trabajo es una forma de transferencia de energía, y por tanto, no se puede decir que el sistema o los alrededores contengan trabajo.

¿CÓMO SE RESUELVE?

Trabajo

Un gas confinado en un cilindro ocupa un volumen de 2 L y ejerce una presión de 1 atm. La presión externa es también de 1 atm. El gas se calienta de tal forma que la presión interna permanece constante, pero el gas se expande hasta ocupar un volumen de 3.5 L. Calcula el trabajo que realiza el gas en Joules.

El proceso es una expansión. El gas se expande de 2 a 3.5 L contra una presión externa de 1 atm.

El trabajo es

$$w = -P_{ext}\Delta V = -1 \text{ atm } (3.5\ L - 2\ L)$$

$$= -1.50 \text{ L atm}$$

$$w = -1.50 \text{ L atm} \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L atm}} = -152\ J$$

En una expansión el trabajo es negativo, y el sistema le ha transferido energía a los alrededores.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 312

TE TOCA A TI:
Trabajo

El gas del ejemplo anterior se enfría lentamente bajo una presión constante de 1 atm. El volumen cambia de 2.00 L a 1.20 L. Calcula el trabajo realizado en Joules y determina en qué dirección es la transferencia de energía en forma de trabajo.

Calor

El calor es la transferencia de energía entre un sistema y los alrededores debido a que hay una diferencia de temperatura entre ambos. La transferencia de energía en forma de calor ocurre cuando la temperatura del sistema y los alrededores, es distinta. El sentido de la transferencia espontánea de energía en forma de calor es siempre del ente que está a mayor temperatura hacia aquel que tiene menor temperatura. La transferencia de energía en forma de calor ocurre hasta que ambos entes alcanzan la misma temperatura de equilibrio. Se dice entonces que se alcanza el equilibrio térmico. (Ver figura 8.13).

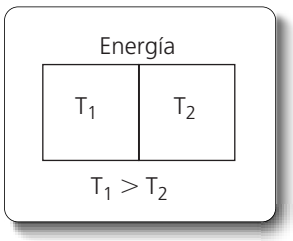


Figura 8.13
El calor es la transferencia de energía de un objeto a mayor temperatura hacia uno de menor temperatura.

Tabla 8.1
Acuerdo sobre el significado del signo del calor.

$q > 0$	La energía en forma de calor se transfiere de los alrededores hacia el sistema
$q < 0$	La energía en forma de calor se transfiere del sistema hacia los alrededores

El signo del calor se define bajo el siguiente acuerdo. Cuando la energía en forma de calor se transfiere desde los alrededores hacia el sistema, su signo es positivo. Cuando la energía en forma de calor se transfiere desde el sistema hacia los alrededores, su signo es negativo.

Es común, aunque equivocado, pensar que la materia contiene calor. La materia tiene energía en diversas formas, pero no contiene calor. El calor es una forma de transferencia de energía de un sistema de mayor temperatura a otro de menor temperatura. El calor ocurre durante un proceso. Una vez que la energía se ha transferido y se alcanza el equilibrio térmico, el calor desaparece. Cuando hay transferencia de energía en forma de calor entre dos sistemas, se dice que están en contacto térmico. Si existe contacto térmico, la transferencia de energía en forma de calor ocurre del sistema cuya temperatura es mayor, al sistema cuya temperatura es más baja.

Figura 8.14
El piso de azulejo se siente más frío que el piso de madera, porque la conductividad térmica de la madera es menor que la del azulejo. La energía en forma de calor se transfiere del pie al azulejo a mayor rapidez que del pie a la madera, y por eso se siente más frío.

La rapidez de transferencia de energía en forma de calor de un sistema a otro está determinada por dos factores: la conductividad térmica y la diferencia de temperatura entre los cuerpos. Si un material tiene una alta conductividad térmica, la rapidez de transferencia de calor será mayor. Cuando hay una gran diferencia de temperatura entre los cuerpos, la rapidez de transferencia también es más grande. (Ver figura 8.14).

Debe quedarte claro ahora que la expresión "tengo calor" es equivocada. En realidad lo que ocurre cuando sentimos calor es que la rapidez de la transferencia de energía en forma de calor es menor. Analicemos la situación con cuidado. La temperatura del cuerpo humano, nuestro sistema, es 37°C. El sistema, es decir nosotros, le cederá energía a los alrededores siempre que los alrededores tengan una temperatura inferior a los 37°C. Sin

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 313

Figura 8.15
Sentimos calor cuando la temperatura exterior es 30°C, a pesar de que nuestra temperatura corporal es 37°C.

embargo, cuando la temperatura ambiente es de 30°C por ejemplo, sentimos más "calor" que cuando la temperatura es de 10°C. Esto ocurre porque la diferencia de temperatura entre el sistema y los alrededores es menor cuando se tienen 30°C que cuando se tienen 10°C. Debido a esto, la rapidez de transferencia de energía es menor cuando la temperatura de los alrededores es 30°C que cuando es 10°C. La distinta rapidez de transferencia es lo que hace la diferencia en la sensación. (Ver figura 8.15).

TE TOCA A TI:
Calor

Escribe con tus propias palabras, por qué es termodinámicamente incorrecto decir "tengo calor".

Figura 8.16
Al calentar el agua, se está transfiriendo energía en forma de calor desde la estufa que está a mayor temperatura hasta el agua que está a una temperatura menor.

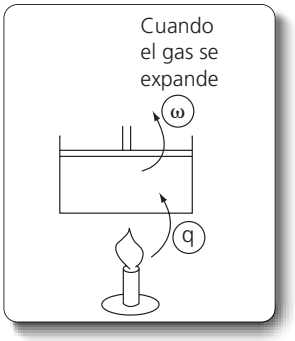


Figura 8.17
La energía que se le transfiere al sistema en forma de calor, el sistema se la transfiere parcialmente a los alrededores en forma de trabajo.

En los ejemplos que analizamos anteriormente, cuando a un litro de agua contenido en un recipiente abierto le transferimos energía, el agua se calienta y su temperatura aumenta. Si esto lo hacemos con una estufa o un mechero por ejemplo, estamos transfiriendo energía del sistema que está a mayor temperatura (el mechero o la estufa) al que está a una temperatura menor (el litro de agua). (Ver figura 8.16).

Analicemos ahora el ejemplo del pistón. Puedo colocar una estufa o un mechero en la parte inferior del pistón, con lo cual le transfiero energía en forma de calor, porque el pistón está a menor temperatura que la estufa. El gas confinado en el pistón se expande. El sistema al expandirse le transfiere energía en forma de trabajo a los alrededores. La energía transferida en forma de calor al sistema, el sistema la utiliza parcialmente para transferírsela a los alrededores en forma de trabajo. (Ver figura 8.17).

Uno de los efectos que tiene la transferencia de energía en forma de calor es el de aumentar la temperatura, pero esto no ocurre de igual forma en todas las sustancias. Por ejemplo, en la playa. La arena y el mar reciben la misma cantidad de energía (en forma de calor) del Sol, y sin embargo, la arena nos quema los pies y el agua de mar no. Esto se debe a una propiedad de la materia, conocida como capacidad calorífica.

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es la cantidad de energía que se requiere darle a una sustancia para que eleve la temperatura en una unidad. Si se especifica que se tiene un gramo de sustancia, entonces se tiene la capacidad calorífica específica.

La **capacidad calorífica específica** es la cantidad de energía necesaria para que un gramo de sustancia eleve un grado centígrado su temperatura.

Si consideramos los procesos que ocurren a presión constante, hablamos de la capacidad calorífica específica a presión constante (Cp). Mientras mayor sea la capacidad calorífica específica de un sistema, mayor cantidad de energía se requiere para elevar su temperatura.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 314

La capacidad calorífica específica es igual al calor (q) dividido por el cambio en la temperatura ($\Delta T = T_f\text{-}T_i$) multiplicado por la masa,

$$\text{Capacidad calorífica específica} = Cp = \frac{q}{m\Delta T}$$

La capacidad calorífica específica es siempre positiva, porque la masa es siempre positiva, y q y ΔT son positivos los dos, o negativos los dos. Cuando el calor es negativo significa que el sistema ha transferido energía hacia los alrededores. Eso se traduce en que la temperatura del sistema disminuye y ΔT es negativo. Si el calor es positivo es porque los alrededores han transferido energía al sistema, su temperatura aumenta como consecuencia y ΔT es positivo.

¿CÓMO SE RESUELVE?:

Cp y cambio de temperatura

Calcula la cantidad de calor que se requiere para elevar 20°C la temperatura de una lámina de cobre de 30.0 kg

El calor se calcula con la siguiente relación:

$$q = m\ Cp\ \Delta T$$

La capacidad calorífica específica del cobre se puede ver en la tabla 8.2. Tiene un valor igual a 0.385 J/g K. El valor de ΔT es igual en grados Celsius y en Kelvin. Sustituimos los valores correspondientes en la ecuación anterior

$$q = 30.0 \times 10^3\ \text{g}\,\frac{0.385\ \text{J}}{\text{gK}}\,20\text{K} = 231 \times 10^3\ \text{J} = 231\ \text{kJ}$$

TE TOCA A TI:

Cp y cambio de temperatura

a) Demuestra que el cambio de temperatura en grados Celsius es igual al cambio de temperatura en Kelvin.

b) A una muestra de 6.42 kg de helio se le transfieren exactamente 500.0 kJ de energía en forma de calor, con lo cual la temperatura se eleva 15 K. Calcula la capacidad calorífica específica de la muestra.

c) Analiza los datos de la tabla 8.2 y ordena las sustancias de mayor a menor cantidad de energía que le tienes que dar a un gramo de esa sustancia para que eleve su temperatura un grado Celsius.

d) Las rocas y la arena están compuestas principalmente por SiO_2 y $CaCO_3$. Con base en esta información y la de la tabla 8.2, explica por qué la arena está más caliente que el agua del mar.

Tabla 8.2
Capacidad calorífica específica de algunas sustancias, a 25°C.

Capacidad calorífica específica (Cp) [J/gK]	0.140	0.385	0.449	0.739	0.818	0.917	4.18
Sustancia	Hg(l)	Cu(s)	Fe(s)	SiO_2(s)	$CaCO_3$(s)	O_2(g)	H_2O(l)

Cuando dos sistemas que están a diferente temperatura se ponen en contacto, hay una transferencia de energía de uno al otro. El que está a mayor temperatura se enfría, mientras que el que está a menor temperatura se calienta. La transferencia de energía en forma de calor se dirige desde el sistema de mayor temperatura hacia el sistema que tiene menor temperatura, y deja de existir cuando ambos sistemas tienen la misma temperatura.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 315

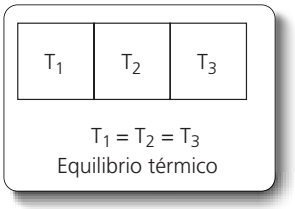


Figura 8.18
La ley cero de la termodinámica explica el equilibrio térmico entre los cuerpos.

La cantidad de energía que se transfiere para igualar ambas temperaturas depende de la capacidad calorífica y de la diferencia de temperatura entre los cuerpos.

Más adelante estudiaremos lo que es la termodinámica. Por ahora diremos que la termodinámica se rige por leyes y que la ley cero de la termodinámica establece que, cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, también están en equilibrio térmico entre sí. En estas circunstancias, no hay transferencia de energía en forma de calor. (Ver figura 8.18).

Como la energía se conserva, podemos decir que la energía perdida por un sistema es la que el otro sistema gana. Si la energía se transfiere en forma de calor, podemos decir que la energía transferida en forma de calor al sistema de menor temperatura (q_1) es igual a la energía transferida en forma de calor por el sistema a mayor temperatura (q_2). La cantidad de calor es igual en magnitud pero con el signo contrario,

$$q_1 = -q_2$$

El calor puede expresarse en términos de la capacidad calorífica específica en cada caso,

$$q_1 = m_1 Cp_1 \Delta T_1 \qquad q_2 = m_2 Cp_2 \Delta T_2$$

$$m_1 Cp_1 \Delta T_1 = -m_2 Cp_2 \Delta T_2$$

$$m_1 Cp_1 (T_f - T_i)_1 = -m_2 Cp_2 (T_f - T_i)_2$$

La temperatura final del sistema 1 es igual a la temperatura final del sistema 2 y ambas son iguales a la temperatura de equilibrio.

DESCÚBRELO TÚ:
Observando la transferencia de calor

¿Hacia dónde se dirige el calor?

Introducción

Cuando el almidón que contienen las papas llega aproximadamente a 60°C, sufre una transformación química que se observa a simple vista como un cambio en el aspecto de la papa: su apariencia pasa de ser opaca, a ser ligeramente translúcida.

Material

- 6 papas grandes
- una olla con agua
- estufa
- un reloj
- un cuchillo
- una regla

Procedimiento

Pon el agua a hervir. Una vez que esté hirviendo, coloca las papas (sin pelar) en ella y toma nota del tiempo. Retira del agua hirviendo una papa cada tres minutos. Parte a la mitad la papa que has retirado del agua hirviendo. En su sección transversal podrá apreciarse que la apariencia de la papa en el centro es más opaca que en la parte más exterior, donde se ha vuelto ligeramente translúcida. Mide con la regla el espesor del anillo (e) exterior y anota ese valor. Repite el procedimiento con cada papa que retires del calor. Registra los valores de (t) y (e) en la tabla y traza una gráfica de (e) en función de (t).

N° de papa	1	2	3	4	5	6
t (minutos)						
e (mm)						

¿Hacia dónde se dirige el calor?

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 316

¿CÓMO SE RESUELVE?:

Igualando temperaturas

Una pieza de cobre de 50.0 g se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 100.0 g de agua cuya temperatura es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio.

En la tabla 8.3 se tiene el valor de la capacidad calorífica específica del cobre y del agua. La temperatura inicial del cobre es 100°C. La temperatura inicial del agua es de 10°C.

Tabla 8.3
Datos para este problema.

Sistema	Cp(J/gK)	Masa (g)	Temperatura inicial
Agua	4.18	100.0	10°C (283 K)
Cobre	0.385	50.0	100°C (373 K)

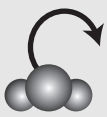
Sustituimos los datos en la ecuación

$$m_1Cp_1(T_f\text{-}T_i)_1 = -m_2Cp_2(T_f\text{-}T_i)_2$$

$$(100.0\text{ g})(4.18\text{J/gK})(T_f - 283\text{K}) = -(50.0\text{ g})(0.385\text{J/gK})(T_f - 373\text{K})$$

$$T_f = 286.96\text{ K} = 13.96°\text{C}$$

Nota que el valor de la temperatura está entre los valores iniciales de la temperatura de los sistemas. Es mucho más cercana a la temperatura del agua por la gran capacidad calorífica del agua. Para que el agua cambie en un grado su temperatura se le tiene que dar mucha energía.



TE TOCA A TI:

Igualando temperaturas

Una pieza de hierro de 75.0 g se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 150.0 g de mercurio cuya temperatura inicial es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio y analiza tu respuesta.

Es importante explicar ahora lo que es una propiedad de estado. Las **propiedades de estado** definen la situación en la que se encuentra el sistema. Por ejemplo la temperatura, la presión, el volumen, la composición y la energía son propiedades de estado, que caracterizan el estado de equilibrio del sistema. El calor y el trabajo no son propiedades de estado, porque son formas de transferencia de energía. Los sistemas no tienen calor ni trabajo. Su magnitud depende del proceso que sigue el sistema para cambiar de un estado de equilibrio al otro. (Ver figura 8.19).

Figura 8.19
Las propiedades de estado, como la temperatura, la latitud y la altitud de cada ciudad, no dependen de la trayectoria que se siga para llegar a esas ciudades. Sin embargo, la distancia que recorres para ir de la Ciudad de México a la ciudad de Guatemala si depende del camino que tomes. La distancia entre las ciudades es una función de la trayectoria.

El calor y el trabajo no son una propiedad del sistema, por lo cual no se puede decir que un sistema posea calor o trabajo. El calor y el trabajo son formas de transferencia de energía, mecanismos por los cuales se transfiere energía entre el sistema y los alrededores.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 317

TERMODINÁMICA

La termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones de la energía. Las leyes de la termodinámica rigen y establecen las direcciones de los cambios en la energía.

La ley cero, equilibrio térmico

Anteriormente mencionamos la ley cero de la termodinámica (ver figura 8.18). La **ley cero de la termodinámica** establece que, cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero, también están en equilibrio térmico entre sí. En estas circunstancias, no hay transferencia de energía en forma de calor. La ley cero de la termodinámica establece la igualdad de temperaturas de dos sistemas. Cuando se establece el equilibrio térmico entre dos sistemas, ambos han alcanzado la misma temperatura.

La **ley cero de la termodinámica** establece que dos cuerpos en equilibrio térmico con un tercer cuerpo, están en equilibrio térmico entre sí.

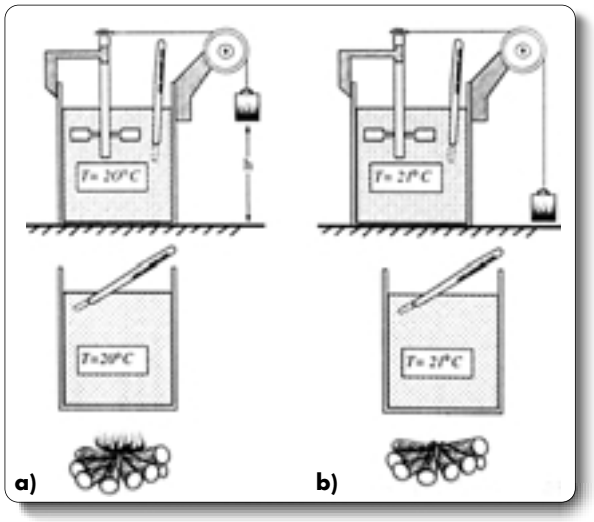


Figura 8.20
a) La energía interna del sistema (el agua) se incrementa debido a la transferencia de trabajo desde los alrededores. La pesa cae y mueve las aspas, que a su vez hacen que aumente la temperatura del agua. **b)** La energía interna del sistema (el agua) puede incrementarse debido a la transferencia de calor desde los alrededores. El calor fluye desde el fuego y ese calor se transforma en un aumento de la temperatura del agua.

La primera ley, conservación de la energía

La primera ley de la termodinámica es la ley de la conservación de la energía. Recordemos: la energía del Universo es siempre la misma. Un sistema puede ganar energía siempre y cuando los alrededores la pierdan. Si un sistema pierde energía es porque los alrededores la ganan. Las únicas formas en las que se puede intercambiar energía entre el sistema y los alrededores son el calor y el trabajo. Al transferirle energía a un sistema, ya sea en forma de calor o en forma de trabajo, hacemos que cambie su energía. A esta energía le llamaremos el **cambio de la energía interna** del sistema (ΔE_{sist}).

En la figura 8.20 vemos que es posible incrementar en un grado la temperatura del agua, ya sea por transferencia de trabajo (figura 8.20a) o por transferencia de calor (figura 8.20b). Con ello se incrementa al final de cuentas la energía interna del agua. La energía interna del agua es una propiedad de estado, que puede modificarse ya sea vía la transferencia de trabajo o vía la transferencia de calor.

En muchos procesos aparecen tanto el trabajo como el calor, por lo cual el cambio en la energía interna del sistema (ΔE_{sist}) es el resultado de ambas contribuciones. Ésta es precisamente la **primera ley de la termodinámica**, que matemáticamente se escribe:[2]

$$\Delta E_{sist} = q + w$$

[2] En algunos libros, especialmente en los viejos libros, cuando el sistema realiza trabajo se define positivo. Bajo esta convención, el trabajo es

$$w = P_{ext}\,\Delta V \text{ (convención antigua)}$$

y la primera ley de la termodinámica es

$$\Delta E = q - w \text{ (convención antigua)}$$

Nosotros no usaremos esta convención en este libro, pero otros podrían seguirla. Es importante que revises las definiciones con las que trabaja cada texto.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 318

Tabla 8.4
Acuerdo sobre los signos del calor y el trabajo y su significado.

Proceso	Signo
Transferencia de energía en forma de trabajo, desde el sistema hacia los alrededores	−
Transferencia de energía en forma de trabajo, desde los alrededores hacia el sistema.	+
Transferencia de energía en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema (proceso endotérmico)	+
Transferencia de energía en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores (proceso exotérmico)	−

Si un sistema transfiere calor a los alrededores ($q < 0$) o realiza trabajo sobre los alrededores ($w < 0$), su energía interna disminuye. Si se transfiere calor hacia el sistema ($q > 0$) o se realiza trabajo sobre el sistema ($w > 0$), su energía interna aumenta. En la tabla 8.4 se resumen los signos del trabajo y del calor y su significado.

La energía interna de un sistema es una propiedad de estado, mientras que el calor y el trabajo no son propiedades de estado y dependen del tipo de proceso que se sigue durante el cambio en la energía interna. De acuerdo con la primera ley de la termodinámica, la suma de dos propiedades que no son de estado (q y w) nos lleva a una propiedad de estado (ΔE).

El cambio en la energía interna del sistema (ΔE_{sist}) tiene que ser igual al cambio en la energía de los alrededores (ΔE_{alr}). Lo que el sistema gana los alrededores lo pierden, y viceversa. Con esto llegamos a que

$$\Delta E_{sist} = -\Delta E_{alr}$$

Los cambios en la energía del sistema y los alrededores tienen la misma magnitud pero signo contrario. El cambio en la energía del Universo, es decir, del sistema más los alrededores, es cero

$$\Delta E_{uni} = \Delta E_{alr} + \Delta E_{sist} = 0$$

En cualquier proceso, el cambio en la energía del Universo es igual a cero, con lo cual decimos que la energía se conserva.

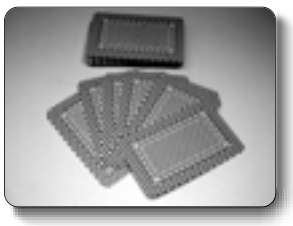


Figura 8.21
Hay más de 8×10^{67} formas de poner un juego de baraja. Sólo una de ellas corresponde al orden de los palos y los números. La probabilidad de que llegues al orden con tan sólo barajarlas es muy, muy baja.

La **primera ley de la termodinámica** establece que la energía del Universo se conserva. El cambio en la energía del sistema más el cambio en la energía de los alrededores es cero, siempre.

La segunda ley, entropía y dispersión energética

Cuando abres un mazo de cartas nuevo, encontrarás que las cartas están ordenadas. Una vez que empiezas a barajarlas las cartas se desordenan y se colocan de manera aleatoria. Es muy poco probable que las cartas vuelvan al orden con tan sólo barajarlas. Lo natural es que estén desordenadas. (Ver figura 8.21).

Esto no sólo ocurre con la baraja. También ocurre seguramente con las cosas en tu cuarto, o con los objetos que guardas en tus cajones. Los procesos naturales siempre ocurren en una dirección y no en la otra: el calor va de los cuerpos calientes a los fríos, y no al revés; las personas transitamos de jóvenes a viejas, y no al contrario; al

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 319

revolver azúcar en agua ésta se disuelve y aunque sigas un año revolviendo nunca podrás convertirla de nuevo en azúcar sólida al fondo del vaso.

La energía se conserva, de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, pero esa energía suele dispersarse. Cuando la energía se dispersa es menos aprovechable. La energía se conserva en cantidad pero no en calidad, porque la energía dispersa es mucho más difícil de utilizar. Los procesos naturales se dirigen espontáneamente hacia donde la dispersión de la energía es mayor.

En el siglo XIX se definió una nueva variable, la **entropía,** como una medida del grado de dispersión de la energía. Se simbolizó con la letra *S* y se descubrió que lo espontáneo es pasar de un estado de menor grado de dispersión de la energía a uno de mayor, es decir, de menor a mayor entropía. Se planteó entonces el enunciado de la **segunda ley de la termodinámica**.

> La **segunda ley de la termodinámica** establece que en los procesos espontáneos se pasa de estados de menor entropía a estados de mayor entropía. La entropía del Universo aumenta en el transcurso de todo proceso natural, ya que los fenómenos espontáneos son aquellos en los que la energía se dispersa.

Uno de los factores que nos indica la espontaneidad de los procesos es la entropía. El cambio en la entropía es la diferencia entre la cantidad final y la inicial:

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la entropía como

$$\Delta S = S_{productos} - S_{reactivos}$$

El cambio de entropía del Universo es igual al cambio de entropía del sistema más el cambio de entropía de los alrededores, y es positivo en cualquier proceso espontáneo.

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

Dado que los procesos espontáneos son aquellos que pasan de estados de menor a mayor entropía, entonces ΔS_{univ} para los procesos espontáneos tiende a ser positivo.

El signo del cambio de entropía en un cambio de estado es muy fácil de visualizar. A pesar de que en el capítulo 11 se estudia la teoría cinético-molecular de la materia, nos adelantamos un poco a ese tema en este momento para entender porqué el cambio de entropía en un cambio de estado es positivo si vamos de sólido a líquido, de sólido a gas o de líquido a gas y es negativo para los cambios de estado inversos.

Los sólidos son sistemas muy ordenados, en los que existe muy poca dispersión energética. Ello se refleja en el poco movimiento de las moléculas del sólido alrededor de su punto de equilibrio.

Los líquidos son sistemas más desordenados, en los que existe mayor dispersión energética. Las moléculas de los líquidos ya no vibran alrededor del punto de equilibrio, sino que se desplazan en el seno del líquido y coliden unas con otras. Sin duda, el líquido se trata de un estado de la materia en el que existe mayor dispersión de la energía.

Un gas es un sistema absolutamente desordenado, en los que la dispersión energética llega a un extremo. Las moléculas en el gas se desplazan a altas velocidades, en todas direcciones, y coliden frecuentemente unas con las otras. El gaseoso en el que el estado en que más dispersión energética existe.

Por eso, cuando el cambio de estado es de sólido a líquido, o de sólido a gas, o de líquido a gas, el cambio de entropía es positivo, mientras que si el cambio de estado es de gas a líquido o de gas a sólido o de líquido a sólido, entonces el cambio de entropía es negativo.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 320

TE TOCA A TI:

¿Mayor o menor entropía?

Observa los procesos que se ilustran a continuación. Indica en donde encuentras mayor entropía y explícalo.

Utiliza la segunda ley de la termodinámica y explica por qué, si la energía se conserva, existe la *crisis energética.*

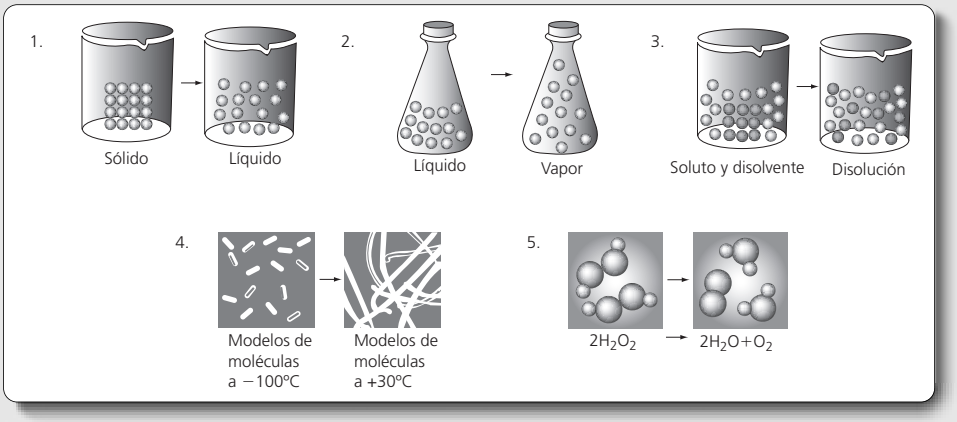


Figura 8.22

TERMOQUÍMICA

En las reacciones químicas también hay transferencia de energía, generalmente en forma de calor. Algunas reacciones necesitan energía para llevarse a cabo. Otras la liberan.

La combustión (ver figuras 8.23 y 8.24) es un ejemplo de reacciones químicas donde se liberan grandes cantidades de energía. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno que se indica a continuación:

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2H_2O\,(l) + \text{energía}$$

En este caso, el sistema es el hidrógeno, el oxígeno y el agua que se forma. Los alrededores son el resto del Universo. Como la energía no se destruye ni se crea, toda la energía liberada por el sistema la ganan los alrededores. De esta forma, la energía se transfiere en forma de calor del sistema hacia los alrededores. A este tipo de procesos se les conoce como exotérmicos.

Figura 8.23
La reacción entre hidrógeno y oxígeno es una de las que se utiliza en los cohetes para mandar satélites al espacio.

En un proceso **exotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores.

Otro tipo de reacciones, como la de descomposición del óxido de mercurio, requieren de energía para llevarse a cabo. Esto se representa de la siguiente forma:

$$\text{Energía} + 2\,HgO\,(s) \rightarrow 2\,Hg\,(l) + O_2\,(g)$$

En esta reacción, el sistema está formado por el óxido de mercurio, el mercurio y el oxígeno. Los alrededores son el resto del Universo. La energía se transfiere en forma de calor en este caso de los alrededores hacia el sistema. Si al sistema no se le da energía, la reacción de descomposición del óxido de mercurio no se lleva a cabo. A este tipo de procesos se les llama endotérmicos.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 321

Figura 8.24
El desastre del Hindenburg se debió a la combustión del hidrógeno.

En un proceso **endotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema.

En una reacción exotérmica, la energía que pierde el sistema la ganan los alrededores. En una reacción endotérmica, la energía que gana el sistema es la que perdieron los alrededores.

Entalpía

Aún cuando el calor no es una propiedad del sistema, sí es una medida del cambio en una propiedad fundamental del sistema en el momento que los procesos ocurren manteniendo la presión constante. Esa propiedad fundamental es la **entalpía** (*H*). La energía transferida en forma de calor por un sistema durante un proceso que ocurre a presión constante es igual al cambio en la entalpía del sistema.

La energía transferida en forma de calor por un sistema a presión constante es igual al **cambio en la entalpía** del sistema, es decir, qp 5 DH.

La entalpía es una propiedad de estado del sistema, con lo cual se puede decir que el sistema tiene un determinado valor de entalpía. Cuando el sistema cambia de un estado inicial a un estado final, cambian las propiedades de estado. No importa qué camino sigan durante el cambio, para las propiedades de estado lo que interesa son los valores iniciales y finales.

El cambio en la entalpía, como es una propiedad de estado, depende tan sólo de las condiciones iniciales y finales, es decir, es la diferencia entre la cantidad inicial y la final,

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la entalpía como

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos}$$

Entalpía de reacción

En las reacciones químicas que ocurren a presión constante, la transferencia de energía en forma de calor es igual al cambio en la entalpía del sistema. A esto se le llama el **cambio de entalpía de reacción** del proceso.

El cambio de entalpía de reacción puede ser positivo o negativo. Cuando en una reacción química se libera energía, significa que el sistema transfiere energía en forma de calor hacia los alrededores, por tanto el calor es negativo (ver tabla 8.1). Esta pérdida de energía en forma de calor a presión constante se traduce en una disminución de la entalpía. Los productos de la reacción tienen menos entalpía que los reactivos. Como la entalpía final es menor que la inicial, el cambio en la entalpía ($\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$) es negativo.

En un proceso **exotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde el sistema hacia los alrededores. Por tanto, en un proceso exotérmico q , 0. A presión constante qp 5 DH. Por tanto, en un proceso exotérmico DH , 0, y la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 322

En las reacciones endotérmicas, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema, lo cual significa que el calor es positivo (ver tabla 8.1). Si el proceso se lleva a cabo a presión constante, esta transferencia de energía en forma de calor implica que la entalpía final es mayor que la inicial, es decir, la entalpía de los productos es mayor que la entalpía de los reactivos. Con esto, q_p y ΔH son positivos.

En un proceso **endotérmico**, la energía se transfiere en forma de calor desde los alrededores hacia el sistema. Por tanto, en un proceso endotérmico q . 0. A presión constante qp 5 DH. Por consiguiente, en un proceso endotérmico DH . 0, y la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.

DESCÚBRELO TÚ: ¿Se enfría o se calienta?

¿Exotérmica o endotérmica?

Material

- 10 tubos de ensayo
- 1 gradilla
- 1 termómetro (de preferencia graduado en décimas de grado)
- Sulfato de cobre 0.1M
- Cinc sólido (granallas o polvo)
- Nitrato de amonio sólido
- Ácido sulfúrico 6M
- Ácido sulfúrico concentrado
- Urea NH_2-CO-NH_2
- Ácido clorhídrico 1.5M
- Magnesio (cinta)
- Hidróxido de sodio (lentejas)
- Hidróxido de sodio 5M
- Etanol
- Nitrato de potasio
- Agua

Procedimiento

Realiza las diez reacciones siguientes, midiendo y registrando en cada caso, el cambio en la temperatura.

1. $Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

2. $NH_4NO_3\,(s) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$

3. $Zn(s) + 2H^+(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2Cl^-(ac)$

4. $H_2SO_4(conc) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$

5. $NH_2-CO-NH_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow NH_2-CO-NH_2(ac)$

6. $Mg(s) + H_2SO_4(conc) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + H_2(g)$

7. $NaOH(s) + H_2O(l) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-\,(ac)$

8. $OH^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow H_2O(l)$

9. Etanol + agua $\longrightarrow$ Etanol(ac)

10. $KNO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow K^+(ac) + NO_3^-(ac)$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 323

Reacción	Temperatura de los reactivos, °C	Temperatura al final de la reacción, °C	¿Exotérmica o endotérmica?
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

¿Exotérmica o endotérmica?

TE TOCA A TI:

Endotérmica o exotérmica

Indica en las siguientes reacciones si son exotérmicas o endotérmicas, el signo del calor, la dirección en la que se transfiere la energía y el signo de ΔH. Explica tu respuesta con claridad.

a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ La temperatura, después de llevarse a cabo la reacción, es mayor que al inicio.

b) $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$ La temperatura, después de llevarse a cabo la reacción, es menor que al inicio.

Analicemos los valores de ΔH, para lo cual observa los datos de la tabla 8.5.

Tabla 8.5
Algunos valores de ΔH para diversas reacciones.

Reacción	ΔH	Tipo de reacción
$CO(g) + {}^1/_2\ O_2(g) \rightarrow CO_2\ (g)$	−283.0 kJ	Exotérmica
$2\ CO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g)$	−566.0 kJ	Exotérmica
$CO_2\ (g) \rightarrow CO\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g)$	283.0 kJ	Endotérmica

La primera reacción indica que, cuando un mol de CO reacciona con oxígeno, el cambio en la entalpía es de −283 kJ y la reacción es exotérmica. En la segunda reacción se observa que si ahora son dos moles de CO los que reaccionan con el oxígeno, entonces el cambio en la entalpía es el doble, −566 kJ, y la reacción sigue siendo exotérmica. Sin embargo, si la reacción se escribe a la inversa como en la tercera ecuación, el cambio en la entalpía tiene el mismo valor pero distinto signo, ahora es positivo y significa que la reacción es endotérmica.

Con este análisis se deduce que el cambio en la entalpía depende de la cantidad de materia. En la segunda reacción hay el doble de reactivos que en la primera, y por tanto

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 324

se libera el doble de energía en forma de calor. Se puede conocer el cambio de entalpía durante la reacción de cualquier cantidad de CO, porque conocemos el cambio en la entalpía por mol de CO. Por ejemplo, si ahora tenemos 0.35 moles de CO, el cambio en la entalpía será

$$\Delta H = 0.35 \text{ moles de CO} \left[\frac{-283 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} \right] = -99.05\ 1 \text{ LJ}$$

También se observa que al invertir la ecuación, cambia el signo del cambio en la entalpía, pero el valor es el mismo. La reacción que es exotérmica en una dirección, se vuelve endotérmica en la dirección contraria.

¿CÓMO SE RESUELVE?:

El cambio de entalpía de reacción

La hidracina reacciona con el cloro de acuerdo a la siguiente reacción:

$$N_2H_4\ (l) + Cl_2\ (g) \rightarrow 4HCl\ (g) + N_2\ (g) \qquad \Delta H = -420 \text{ kJ}$$

a) Calcular el cambio en la entalpía cuando 10 g de hidracina reaccionan con un exceso de cloro.
b) Calcular el cambio en la entalpía cuando se generan 1.5 moles de HCl(g)

Para resolver el primer inciso, primero se calcula la cantidad de moles que hay en 10 g de hidracina. La masa molar de la hidracina es 32 g/mol. Con lo cual

$$10 \text{ g hidracina} \left[\frac{1 \text{ mol hidracina}}{32 \text{ g de hidracina}} \right] = 0.31 \text{ moles de hidracina}$$

Con saber que el cambio en la entalpía de −420 kJ corresponde a un mol de hidracina, se puede calcular el cambio de entalpía asociado con 0.31 moles como se observa.

$$\Delta H = 0.31 \text{ moles de hidracina} \left[\frac{-420 \text{ kJ}}{1 \text{ mol hidracina}} \right] = -130.2 \text{ kJ}$$

Para resolver el segundo inciso es necesario utilizar los coeficientes estequiométricos. El cambio en la entalpía es −420 kJ cuando se producen 4 moles de HCl (coeficiente estequiométrico igual a 4). Ahora se generan 1.5 moles, con lo cual el cambio en la entalpía es

$$\Delta H = 1.5 \text{ moles de HCI} \left[\frac{-420 \text{ kJ}}{4 \text{ moles HCI}} \right] = -157.5 \text{ kJ}$$

Observa que en todos los casos el valor de ΔH es negativo, porque la dirección de la reacción no se ha visto modificada. En todos los casos, las reacciones son exotérmicas.

TE TOCA A TI:

Cambio de entalpía de reacción

El fósforo reacciona con el bromo de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2\ P\ (s) + 3\ Br_2\ (l) \rightarrow 2\ PBr_3\ (g) \qquad \Delta H = -243 \text{ kJ}$$

a) ¿Cuál es el cambio en la entalpía cuando reaccionan 5.5 g de fósforo con un exceso de bromo?
b) Si se producen 3.7 moles de PBr_3, ¿cuál es el cambio en la entalpía?

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 325

Experimentalmente lo que se puede conocer son los cambios en la entalpía, no los valores de la entalpía en cada estado del sistema.

DESCÚBRELO TÚ:
Cambio de entalpía de una reacción química

¿Cuánto vale ΔH_m para esta reacción?

Material

- 1 vaso de precipitados de 200 mL
- 1 termómetro (de preferencia con graduación en décimas de grado)
- agua destilada
- 1 agitador de vidrio
- 2 probetas de 100mL
- 150 mL NaOH 1M
- 150 mL HCl 1M

Procedimiento

Mide 30 mL de cada una de las disoluciones, NaOH y HCl, así como su temperatura inicial. Vierte ambas disoluciones en el vaso de precipitados del calorímetro, agitando con la varilla de vidrio. Mide la temperatura máxima que alcance la mezcla, y anótala. Repite el experimento tres veces variando el volumen empleado, manteniendo la relación estequiométrica de 1 a 1, como se indica en la tabla 8.6.

El calor desprendido por la reacción lo vas a medir por la ecuación $Q = mCp\Delta T$, donde m representa la masa de las dos disoluciones $(m = m_{NaOH} + m_{HCl})$, Cp es la capacidad calorífica específica de la disolución obtenida (tomaremos el dato igual a $Cp = 4.06$ J/g°C) y ΔT es la temperatura final menos la inicial. Una vez calculado el calor Q, es necesario que obtengas la cantidad de sustancia (en moles) de NaOH y HCl en cada experimento, para calcular el ΔH por mol de NaOH o HCl, el cual debes colocar en la última columna de la tabla de resultados.

Escribe la reacción que se lleva a cabo; ¿es exotérmica o endotérmica? Este cambio de entalpía se debe mayoritariamente a la formación de una especie química, ¿de qué especie crees que se trate?

¿Cuánto vale ΔH_m para esta reacción?

Tabla 8.6
Registro de resultados.

Ensayo	$V_{NaOH} = V_{HCl}$ (mL)	$m = m_{NaOH} + m_{HCl}$	T_i	T_f	$Q = mCp\Delta T$	ΔH_m
1	30					
2	40					
3	50					

Entalpía en los cambios de fase

Los cambios de fase no se consideran reacciones químicas, pero los cambios de entalpía que acompañan a las transiciones de fase son similares a los cambios de entalpía de reacción. Supongamos que tenemos agua en estado sólido y queremos fundirla. La ecuación que representa este proceso es:

$$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{fus} = 6.007\ kJ$$

Para obtener agua líquida a partir de hielo, manteniendo la presión constante, tenemos que darle energía al sistema, con lo cual el proceso es endotérmico y la transferencia de energía en forma de calor es positiva (ver tabla 8.7) El calor a presión constante es igual al cambio en la entalpía, por lo que el cambio en la entalpía de fusión (ΔH_{fus}) es positivo.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 326

Si ahora tenemos agua líquida y queremos convertirla en hielo, tenemos que quitarle energía al sistema. Esto lo representamos como sigue:

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (s) \qquad \Delta H_{cong} = -6.007\ kJ$$

Figura 8.25
Fundir y congelar son procesos inversos. El cambio en la entalpía de fusión es igual al cambio en la entalpía de congelación, pero con el signo contrario.

El cambio en la entalpía para el proceso de congelación (ΔH_{cong}) es igual al de fusión, pero con signo contrario. El proceso es exotérmico, porque la transferencia de energía en forma de calor es del sistema hacia los alrededores. La transferencia de energía en forma de calor es negativa (ver tabla 8.7).

Lo mismo podemos establecer para la evaporación del agua, como se observa a continuación:

$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta H_{evap} = 40.66\ kJ$$
$$H_2O\ (g) \rightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H_{cond} = -40.66\ kJ$$

Normalmente, el cambio en la entalpía debido a las transiciones de fase se mide a presión y temperatura constantes, y para un mol de material. Las unidades son kJ/mol. En la tabla 8.7 se listan algunos valores para el cambio de entalpía de fusión y evaporación de algunos compuestos.

Tabla 8.7
Cambios de entalpía de evaporación y fusión. Están medidos a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura normal de fusión de cada compuesto, respectivamente.

Sustancia	ΔH_{fus} (kJ/mol)	ΔH_{evap} (kJ/mol)
NH_3	5.65	23.35
HCl	1.992	16.15
CO	0.836	6.04
CCl_4	2.5	30.0
H_2O	6.007	40.66
NaCl	28.8	170

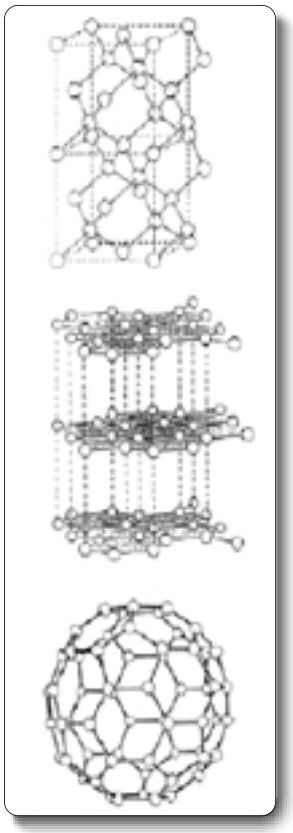


Figura 8.26
Formas alotrópicas del carbono (grafito, diamante y fullereno).

Condiciones estándar

Los cambios en la entalpía se pueden determinar a distintos valores de presión y temperatura; sin embargo, los valores que se reportan suelen medirse bajo una presión constante e igual a 1 atm.

Con el fin de tener un marco de referencia se definen las condiciones estándar de un sistema. A una atmósfera de presión y un valor determinado de la temperatura se dice que se tienen las **condiciones estándar de temperatura y presión**. Si no se especifica el valor de la temperatura, se asume que es 25°C.

> Las **condiciones estándar** se refieren a 1 atm de presión y una determinada temperatura. Cuando ésta no se específica, entonces se asume que es igual a 25°C.

De la misma forma, el **estado estándar de un sistema** se define como la forma estable de un elemento o de un compuesto, cuando el sistema se encuentra en condiciones estándar de temperatura y presión.

Para ejemplificar lo que es el estado estándar tomemos al carbono. El carbono existe en tres formas alotrópicas distintas, lo que se conoce como polimorfismo, que son: el grafito, el diamante y el fullereno. (Ver figura 8.26).

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 327

De los tres, el estable a 1 atmósfera de presión y 25°C de temperatura es el grafito, por lo que el grafito es el estado estándar del carbono.

TE TOCA A TI:
Estados estándar

Investiga cuáles son las formas alotrópicas y cuál es el estado estándar de:

a) oxígeno; **b)** hidrógeno; **c)** azufre; **d)** fósforo

Entalpía estándar de formación

La entalpía estándar de formación, ΔH_f^0, es igual al cambio de entalpía de la reacción de formación de un mol de compuesto en condiciones estándar, a partir de sus elementos también en condiciones estándar.

Por ejemplo, la formación de CO_2 en condiciones estándar de temperatura y presión se representa con la siguiente ecuación química,

$$C\ (s, \text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H_f^0 = -393.5\ \text{kJ}$$

El cambio en la entalpía de esta reacción es el cambio en la entalpía de formación estándar, porque es la reacción de formación del CO_2 a partir de las formas estables de carbono (grafito) y oxígeno (O_2), y porque está en condiciones estándar de temperatura y presión.

Cuando se habla de los elementos en sus condiciones estándar, la entalpía de formación estándar es cero porque es la formación del elemento a partir del mismo elemento. Por ejemplo el oxígeno, la reacción de formación estándar se define como:

$$O_2\ (g) \rightarrow O_2\ (g)$$

y su ΔH_f° es cero.

Ley de Hess

En ocasiones no es sencillo conocer el cambio de entalpía de un proceso determinado. Por ejemplo, el cambio en la entalpía asociado con la siguiente ecuación:

$$C\ (s, \text{grafito}) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$$

Esta reacción no se puede realizar en el laboratorio, porque el carbono grafito con oxígeno forma principalmente dióxido de carbono (CO_2) y no monóxido de carbono (CO), aún cuando se utilice la mitad del oxígeno. Al hacer la reacción se obtiene CO_2 y queda carbono sin reaccionar.

Cuando las reacciones no se pueden llevar a cabo fácilmente en el laboratorio, se utilizan otros caminos para conocer los cambios de entalpía. Por lo general, se buscan reacciones viables, a través de las cuales se pueda llegar a la reacción que nos interesa y que no es realizable en el laboratorio. Se miden los cambios de entalpía y con esos valores, de alguna manera se calculan los que no se pueden medir. Veamos cómo.

Analicemos el ejemplo del carbono con oxígeno para obtener monóxido de carbono. No se puede realizar en el laboratorio, pero se conoce el cambio en la entalpía para la siguiente reacción, a 25°C:

$$C\ (s, \text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) \qquad \Delta H = -393.5\ \text{kJ}$$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 328

A través de otros experimentos se determina el cambio en la entalpía para la reacción de descomposición de dióxido de carbono (CO_2) en monóxido de carbono (CO) y oxígeno (O_2).

$$CO_2\,(g) \rightarrow CO\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g) \qquad \Delta H = 283.0\ \text{kJ}$$

Recordemos ahora que la entalpía es una propiedad de estado, y que por tanto, su valor no depende del proceso que se lleva a cabo. Como es una propiedad de estado, para calcular el cambio de entalpía que nos interesa podemos suponer que la reacción de interés,

$$C\,(s, \text{grafito}) + {}^1/_2\,O_2\,(g) \rightarrow CO\,(g)$$

se lleva a cabo en dos pasos. Primero se forma CO_2 como sigue,

$$C(s, \text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -393.5\ \text{kJ}$$

y después se descompone el CO_2 de la siguiente forma,

$$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + {}^1/_2\,O_2(g) \qquad \Delta H_2 = 283.0\ \text{kJ}$$

La reacción global es la suma de los dos pasos, y el cambio en la entalpía de la reacción global es la suma algebraica de los dos valores de ΔH, como se indica:

	$C(s, \text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta H_1 = -393.5$ kJ
+	$CO_2(g) \rightarrow CO(g) + {}^1/_2\,O_2(g)$	$\Delta H_2 = 283.0$ kJ
	$C(s, \text{grafito}) + {}^1/_2\,O_2(g) \rightarrow CO(g)$	$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-393.5) + (283.0)$ $= -110.5$ kJ

Nota que los elementos o compuestos que aparecen en un paso como reactivos y en otro de los pasos como productos, no aparecen en la ecuación global.

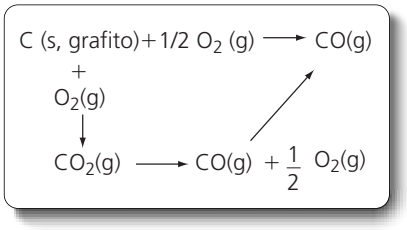


Figura 8.27
Se puede conocer el cambio de entalpía de una reacción desconocida a través del cambio de entalpía de reacciones conocidas.

Cuando dos o más ecuaciones químicas se suman o restan, para dar una nueva ecuación química, entonces sumando o restando los cambios en la entalpía en operaciones paralelas podemos calcular el cambio en la entalpía de la reacción representada por la nueva ecuación. A esto se le conoce como la **ley de Hess.**

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 329

¿CÓMO SE RESUELVE?:

La ley de Hess

La hidracina (N_2H_4) y el oxígeno pueden reaccionar para dar pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) y vapor de agua,

$$2\ N_2H_4\ (l) + 7\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s) + 4\ H_2O\ (g)$$

Utiliza la siguiente información para calcular el ΔH de esta reacción.

PASO 1	$N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$	$\Delta H_1 = -615$ kJ
PASO 2	$N_2\ (g) + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow N_2O_5\ (s)$	$\Delta H_2 = -43$ kJ
PASO 3	$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$	$\Delta H_3 = 40.66$ kJ

Lo primero que buscamos es tener los mismos coeficientes estequiométricos en los pasos de la reacción, que en la reacción global. La reacción global es la reacción que nos interesa. En la reacción global tenemos 2 N_2H_4 (l), por lo que tenemos que multiplicar por dos a la ecuación que representa el primer paso. También se multiplica el valor del *ΔH,* (recuerda que el cambio en la entalpía depende de la cantidad de moles)

PASO 1	$2\ N_2H_4\ (l) + 2O_2\ (g) \rightarrow 2N_2\ (g) + 4H_2O\ (l)$	$\Delta H_1 = 2(-615) = -1230$ kJ

En la reacción global aparece 2 N_2O_5(s), por lo que también multiplicamos por dos al segundo paso de la reacción,

PASO 2	$2\ N_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 2N_2O_5\ (s)$	$\Delta H_2 = 2(-43) = -86$ kJ

Por último observamos que aparecen 4 moléculas de agua en estado gaseoso, por lo que multiplicamos el paso 3 por cuatro,

PASO 3	$4H_2O\ (l) \rightarrow 4H_2O\ (g)$	$\Delta H_3 = 4(40.66) = 162.64$ kJ

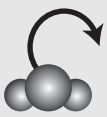
Lo ponemos todo junto, recordando que aquellas entidades que aparezcan como reactivos en una reacción y como productos en otra, no aparecen en la reacción global.

$2\ N_2H_4\ (l) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l)$	$\Delta H_1 = -1230$ kJ
+	
$2\ N_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s)$	$\Delta H_2 = -86$ kJ
+	
$4\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H_2O\ (g)$	$\Delta H_3 = 162.64$ kJ
$2\ N_2H_4\ (l) + 7\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ N_2O_5\ (s) + 4\ H_2O\ (g)$	

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (-1230) + (-86) + 162.64 = -1153.36\ \text{kJ}$$

Es fundamental notar que es importante el estado de agregación en el que se encuentren los reactivos y productos. Por ejemplo, no es lo mismo 4 moles de H_2O(l) que 4 moles de H_2O(g).

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 330



TE TOCA A TI:

La ley de Hess

La hidracina se utiliza como combustible porque reacciona exotérmicamente con el oxígeno de la siguiente forma,

$$N_2H_4\,(l) + O_2\,(g) \rightarrow N_2\,(g) + 2H_2O\,(g) \qquad \Delta H = -534\ kJ$$

Calcula el cambio en la entalpía para la reacción en la que se produce agua líquida en lugar de vapor de agua.

Entalpía de enlace

Los cambios químicos ocurren cuando se forman o se rompen los enlaces entre los átomos. Cada vez que se forma o se rompe un enlace, hay un cambio en la entalpía del sistema. Se conoce como **entalpía de enlace** al cambio en la entalpía que se produce cuando se rompe un enlace. La entalpía de enlace es siempre positiva, porque para romper enlaces siempre hay que darle energía al sistema.

La entalpía de enlace estándar del C-H en el metano, por ejemplo, es 438 kJ/mol, es decir, se mide el cambio de entalpía estándar de la reacción

$$CH_4\,(g) \rightarrow CH_3\,(g) + H\,(g) \qquad \Delta H^\circ = 438\ kJ/mol$$

Esto se mide por mol, con lo cual este valor es la energía necesaria para que se rompa un mol de enlaces C-H, o lo que es lo mismo, se rompan 6.02×10^{23} enlaces C-H. También se puede conocer la energía que se libera cada vez que se forma un mol de enlaces C-H, porque recuerda que si invertimos la reacción el valor del cambio en la entalpía es el mismo, pero con signo contrario, es decir,

$$CH_3\,(g) + H\,(g) \rightarrow CH_4\,(g) \qquad \Delta H^\circ = -438\ kJ/mol$$

Para conocer la entalpía de enlace se mide la energía que se le tiene que dar al sistema para romper un cierto tipo de enlace, en cientos de compuestos distintos. La entalpía del enlace C-H se ha medido con los siguientes compuestos, entre otros: C_2H_6, CHF_3, $CHCl_3$, $CHBr_3$. Para todos ellos en fase gaseosa, la entalpía del enlace C-H es más o menos la misma.

De esta forma se tiene valores promedio de entalpía de enlace, como se reporta en la tabla 8.8.

Tabla 8.8

Entalpía de enlace promedio (en kJ/mol, medidas en fase gaseosa) para distintos tipos de enlaces.

	H–	**C–**	**C=**	**C≡**	**N–**	**N=**	**N≡**	**O–**	**O=**
H	436	413			391			463	
C	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	391	292	615	891	161	418	945		
O	463	351	728					139	498
S	339	259	477						
F	563	441			270			185	
Cl	432	328			200			203	
Br	366	276							
I	299	240							

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 331

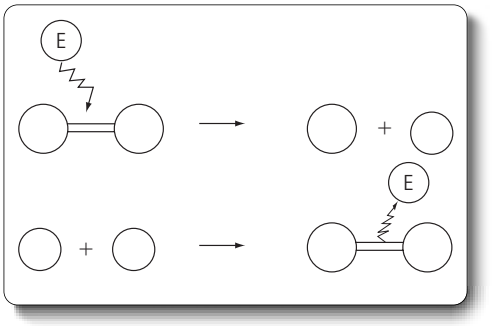


Figura 8.28
Para romper un enlace se necesita darle energía al sistema. Cuando se forma un enlace, se libera energía.

La entalpía de enlace se puede utilizar para estimar el cambio en la entalpía estándar de las reacciones en fase gaseosa. Se determinan los enlaces que se rompen y los enlaces que se forman durante la reacción. La entalpía de enlace se utiliza para estimar la energía necesaria para romper los enlaces. Para conocer la energía que se libera de la formación de cada enlace se utiliza la entalpía de enlace pero con signo contrario. (Ver figura 8.28).

¿COMO SE RESUELVE?:

Entalpía de enlace

Calcula la entalpía estándar de la siguiente reacción, a partir de los valores de entalpía de enlace

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (l)$$

Determinamos los enlaces que se rompen. El H_2 está formado por un enlace sencillo H-H. De la tabla 8.8, sabemos que la entalpía de enlace es 436 kJ/mol. Debido al coeficiente estequiométrico sabemos que necesitamos dos moles de H_2, por lo que se rompen dos moles de enlaces H-H, con un cambio en la entalpía de enlace igual a $2(436) = 872$ kJ.

El O_2 está formado por un enlace doble, O=O. De la tabla 8.8, observamos que la entalpía de enlace del O_2 es 498 kJ/mol. Sólo se tiene un mol de O_2, por lo que sólo se rompe un mol de enlaces dobles O=O.

En total, se necesitan $872 + 498 = 1370$ kJ para romper los enlaces en los reactivos.

Ahora analizamos los enlaces que se forman. Por cada molécula de agua se forman dos enlaces H-O. La formación de cada mol de enlaces H-O tiene un cambio en la entalpía igual a −463 kJ/mol (obtenemos este dato cambiando de signo a la energía del enlace O-H en la tabla 8.8). Como cada molécula de agua tiene dos enlaces O-H, tenemos −926 kJ por cada molécula de agua que se forma. Dado que se forman dos moles de moléculas de agua, tenemos que se liberan −1852 kJ.

El cambio total en la entalpía es la suma algebraica de lo que se requiere para romper y lo que se libera al formar todos los enlaces involucrados. En el ejemplo, se requieren 1370 kJ, se liberan −1852kJ, en total el cambio de entalpía es

$$1370\ kJ - 1852kJ = -\ 482\ kJ/mol$$

La reacción es, por tanto, exotérmica.

TE TOCA A TI:

Entalpía de enlace

Calcula el cambio en la entalpía estándar para la siguiente reacción, a partir de los valores de entalpía de enlace correspondientes

$$CH_4\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (g) + H_2\ (g)$$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 332

Entalpía y energía interna

La entalpía (H) y la energía interna (E) están relacionadas a través de la siguiente ecuación:

$$H = E + PV$$

donde P y V son la presión y el volumen, respectivamente. De acuerdo con esta relación, el cambio en la entalpía es

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Para un proceso en el cual el volumen permanece constante, el trabajo es igual a cero. Se puede escribir la primera ley de la termodinámica, para el caso en el que el volumen no cambia como:

$$\Delta E = q + w = q + 0 = q \qquad \text{(a volumen constante)}$$
$$\Delta E = q_V \qquad \text{(a volumen constante)}$$

Habíamos establecido anteriormente que

$$\Delta H = q_p \qquad \text{(a presión constante)}$$

Estas expresiones son consistentes con la relación entre la energía y la entalpía, ya que podemos escribir, para un proceso a presión constante:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad \text{(a presión constante)}$$

Sustituimos ΔE de acuerdo con la primera ley de la termodinámica,

$$\Delta H = (q_p + w) + P\Delta V \qquad \text{(a presión constante)}$$

Sustituimos la expresión para el trabajo,

$$w = -P\Delta V$$
$$\Delta H = q_p - P\Delta V + P\Delta V = q_p \qquad \text{(a presión constante)}$$

La definición de la entalpía asegura que es una propiedad de estado y que la energía transferida en forma de calor, medida bajo una presión constante, es igual al cambio de entalpía.

La energía interna es una propiedad utilizada naturalmente cuando los procesos se llevan a cabo a volumen constante, porque el cambio en la energía interna es igual a la energía transferida en forma de calor, medida a volumen constante.

En el laboratorio es más usual mantener la presión constante que el volumen constante, por lo que la entalpía es una propiedad más utilizada que la energía interna.

¿CÓMO SE RESUELVE?:

Entalpía y energía interna

El cambio de entalpía estándar es –110.5 kJ/mol, para la reacción de combustión de un mol de grafito para obtener monóxido de carbono gaseoso. ¿Cuál es el valor del cambio en la energía interna del sistema?

Lo primero que escribimos es la reacción de combustión del carbono grafito, para obtener monóxido de carbono gaseoso

$$\text{C (s, grafito)} + {}^1/_2\,\text{O}_2\,\text{(g)} \rightarrow \text{CO (g)}$$
$$\Delta H^\circ = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 333

Para conocer el cambio en la energía interna utilizamos la relación siguiente,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

o bien,

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV)$$

Ahora hacemos las siguientes consideraciones. El carbono grafito es un sólido, por lo que su contribución al cambio en el volumen será mínima y no la vamos a considerar. Podemos suponer que un gas obedece la ley del gas ideal,

$$PV = nRT$$

y por tanto, si la temperatura es constante

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g$$

En esta ecuación, Δn_g es el cambio en la cantidad de gas presente, es decir,

Δn_g = moles totales de gas en los productos – moles totales de gas en los reactivos

$$\Delta n_g = 1 \text{ mol} - {}^1/_2 \text{ mol} = {}^1/_2 \text{ mol}$$

La temperatura es 25°C (298K), con lo cual

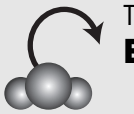
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n_g = (8.315 \text{ kJ/molK})(298\text{K})({}^1/_2 \text{ mol}) = 1.24 \times 10^3 \text{ J} = 1.24 \text{ kJ}$$

Con lo cual,

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = -110.5 - (1.24) = -111.7 \text{ kJ}$$

Del ejemplo anterior se puede observar que el cambio en la entalpía y el cambio en la energía interna son similares. Si durante el proceso no participan un gas (sólo sólidos y líquidos), o bien la cantidad de gas no cambia durante la reacción, el cambio en la entalpía es igual al cambio en la energía interna, porque el cambio en el volumen es tan pequeño que se puede considerar igual a cero, con lo cual

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \qquad \Delta H = \Delta E \quad \text{(a presión constante)}$$
$$0$$



TE TOCA A TI:

Entalpía y energía interna

Calcula el cambio en la energía interna de vaporización de un mol de CCl_4. La temperatura es la temperatura normal de ebullición (349.9 K). Compara el cambio en la energía interna con el valor del cambio en la entalpía de vaporización (ΔH_{evap}=30 kJ) a la misma temperatura.

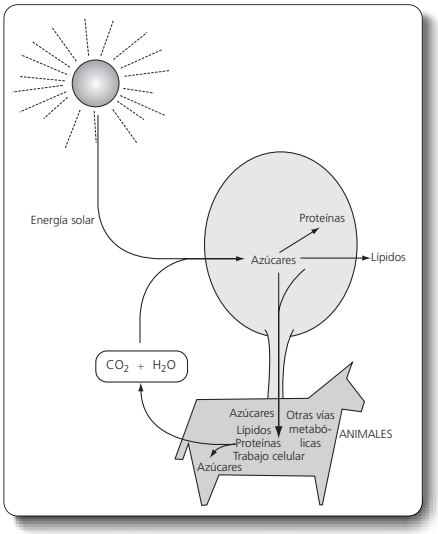


Figura 8.29
El ciclo de la energía.

Carbohidratos, grasas y proteínas

Toda la energía que necesitamos los seres vivos proviene de la energía solar. Los azúcares o carbohidratos se producen al captar las plantas la energía del Sol . Durante la fotosíntesis se sintetiza la glucosa como primer producto a partir de CO_2, H_2O y energía solar. Las grasas y las proteínas que se sintetizan en las plantas, también provienen del CO_2 y el H_2O, pero para que un vegetal sintetice grasas y proteínas, primero es necesario sintetizar a la glucosa. Los organismos animales convierten a esta molécula en CO_2 y H_2O, con lo cual pueden transformar la energía de los enlaces químicos de la glucosa en las diversas formas de energía necesarias para vivir. (Ver figura 8.29).

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 334

En particular, los seres humanos consumimos tres tipos de alimentos: los carbohidratos, las grasas y las proteínas. Con cualesquiera de ellos, la energía química de los compuestos se transforma en las distintas formas de energía que necesitamos.

Los carbohidratos están formados por tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno. Se les llama carbohidratos porque en un principio se pensó que eran compuestos que contenían carbono y moléculas de agua (carbo-hidrato). Después de descubrió que no es así, ya que la molécula de agua no existe como tal en estos compuestos, pero su composición es siempre de una molécula de agua por cada átomo de carbono $(CH_2O)_n$.

Los carbohidratos son la principal fuente de energía proveniente del alimento. Son imprescindibles en la dieta diaria, ya que entre el 65 y el 80% de la energía que requerimos proviene de ellos. Se presentan en forma de azúcares o sacáridos. Existen los monosacáridos o azúcares simples que contienen una sola molécula (ver figura 8.30); los disacáridos, con dos moléculas (ver figura 8.31), o los polisacáridos, con varias moléculas combinadas de distintas formas (ver figura 8.32). Los polisacáridos se consideran polímeros formados por moléculas de azúcares simples.

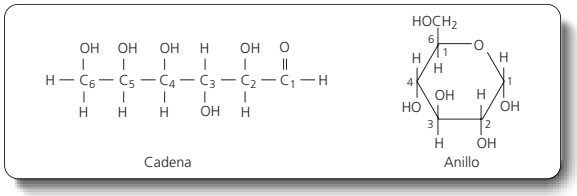


Figura 8.30
Las moléculas más comunes de monosacáridos contienen cinco o seis átomos de carbono. La glucosa y la fructuosa son ejemplos de monosacáridos. La glucosa y casi todos los monosacáridos existen en forma de cadena o en forma de anillo.

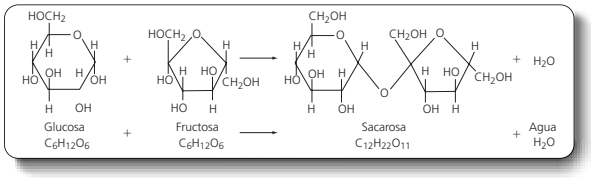


Figura 8. 31
La sacarosa o azúcar de mesa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) es un disacárido que se forma a partir de la fructosa y de la glucosa

El almidón, que se encuentra en el pan, los cereales, la pasta y las papas, así como la celulosa, que es parte del material fibroso o leñoso de plantas y árboles, son polisacáridos formados con moléculas de glucosa. La diferencia entre ellos es el arreglo estructural (ver figura 8.32) Debido a la estructura del almidón, los seres humanos pueden obtener energía de dicho polisacárido, pero no de la celulosa.

Durante el metabolismo el almidón se convierte en glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Para obtener energía, la glucosa reacciona con el oxígeno y produce CO_2 y agua,

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Esta reacción se conoce como la combustión metabólica de la glucosa. La combustión metabólica de un gramo de glucosa proporciona 15.5 kJ de energía al organismo..

La glucosa se produce en las plantas verdes durante la fotosíntesis, mediante la siguiente reacción global.

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O + 2870\text{ kJ} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

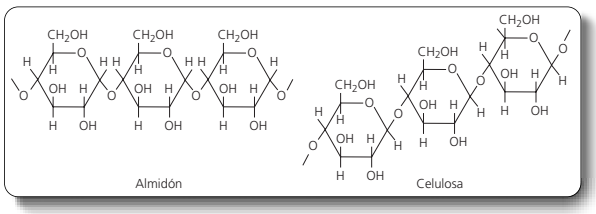


Figura 8.32
Representación del almidón y de la celulosa

Con las moléculas de glucosa las plantas forman almidón, para almacenar energía, y celulosa, que se convierte en parte de la estructura de la planta.

Las grasas o lípidos son compuestos químicos derivados del glicerol y los ácidos grasos. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con una larga cadena de hidrocarburo (ver figura 8.33). Se encuentran en el aceite, la mantequilla, la margarina, la crema, la leche, la carne y el pescado. Los lípidos se distribuyen por todo el organismo y se acumulan alrededor del corazón, el bazo y los riñones, para protegerlos. La grasa depositada bajo la piel es útil para aislarnos térmicamente y resistir los cambios súbitos de temperatura. Cuando el cuerpo necesita energía, la obtiene de los lípidos almacenados.

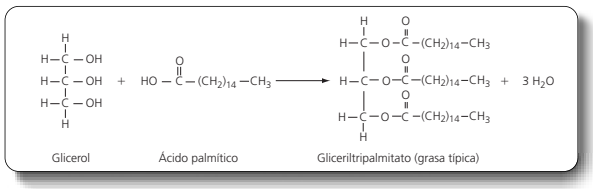


Figura 8.33
Fórmula del glicerol ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) y de su combinación con los ácidos grasos.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 335

Al igual que los carbohidratos, las grasas contienen carbono, hidrógeno y oxígeno. La diferencia es que contienen menos oxígeno y más del doble de energía almacenada que los carbohidratos.

Los lípidos en el organismo se convierten en glicerol y ácidos grasos (el más común es el ácido palmítico) La oxidación metabólica de los ácidos grasos proporciona mucha energía. Cada gramo de ácido palmítico, por ejemplo, libera 39 kJ durante su combustión.

La tercera fuente de energía del organismo la constituyen los aminoácidos, que son los componentes esenciales de las proteínas. Las proteínas son polímeros construidos con aminoácidos. Todos los aminoácidos contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Algunos contienen además azufre. Para formar las proteínas, los aminoácidos se unen a través de un enlace peptídico, como se observa en la figura 8.34.

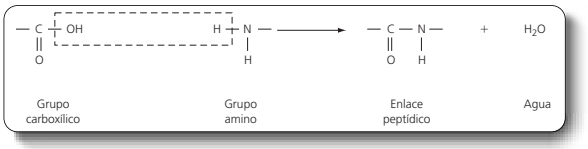
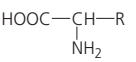


Figura 8.34
Formación del enlace peptídico

En casos de necesidad energética, el organismo puede oxidar aminoácidos. Por ejemplo, un gramo de alanina ($C_3H_7O_2N$) proporciona 9.5 kJ.

Tabla 8.9
Existen 20 aminoácidos esenciales.

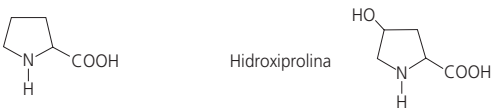
Fórmula general de los aminoácidos



Los radicales R de dieciocho aminoácidos naturales son:

Nombre	R	Nombre	R
Glicina	—H	*Metionina	—CH_2—CH_2—S—CH_3
Alanina	—CH_3	Ácido aspártico	—CH_2—COOH
Serina	—CH_2—OH	Ácido glutámico	—CH_2—CH_2—COOH
Cisteína	—CH_2—SH	*Lisina	—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2
Cistina	—CH_2—S—S—CH_2—	*Arginina	—CH_2—CH_2—CH_2—NH—C(=NH)—NH_2
*Treonina	—CH(OH)—CH_3	*Fenilalanina	—CH_2—C$_6$H$_5$
*Valina	—CH(CH_3)(CH_3)	*Tirosina	—CH_2—C$_6$H$_4$—OH
*Leucina	—CH_2—CH(CH_3)—CH_3	*Triptofano	—CH_2—C$_8$H$_6$N
*Isoleucina	—CH(CH_3)—CH_2—CH_3	*Histidina	—CH_2—C$_3$H$_3$N$_2$

Las estructuras completas de los dos restantes son:



* Aminoácidos esenciales. La arginina y la histidina son esenciales para los niños, pero no para los adultos

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 336

TE TOCA A TI:

Grupos funcionales

Identifica y clasifica los grupos funcionales en los compuestos que aparecen en la tabla y las ilustraciones anteriores.

CTS Salud:

Desnutrición, sobrepeso y anorexia

En el mundo existe una repartición desigual de la comida. Mientras que en los países del denominado "Sur" decenas de millones niños mueren por desnutrición anualmente, en Estados Unidos de Norteamérica se estima que el 30% de la población tiene un sobrepeso.

Para no tener sobrepeso y no llegar a la desnutrición se requiere un balance entre la energía que se consume y la energía que se gasta en las diversas actividades diarias. Se recomienda que un 60% de la energía alimenticia provenga de los carbohidratos.

Cuando nos alimentamos con más carbohidratos de los necesarios, una parte se almacena en el hígado y los músculos en forma de glicógeno (un almidón producido por los animales). El exceso se convierte en grasa (lípidos) y se almacena en el tejido adiposo, con lo que puede venir un sobrepeso. Cuando hay dietas bajas en carbohidratos, al no haber carbohidratos como recurso energético, se utilizan los lípidos, con lo que se reduce el tejido adiposo. Así funcionan la mayoría de las dietas para adelgazar.

La comida es la fuente principal de energía de los seres humanos. Las moléculas de los alimentos son el combustible que se quema en el cuerpo con el fin de suministrar la energía necesaria para todas las actividades. Además, con las moléculas de los alimentos el cuerpo se construye y se reconstruye, De esta forma, células nuevas, sangre y ciertos tejidos corporales se reemplazan constantemente. Casi cualquier alimento puede suministrar energía.

Las personas que no ingieren suficiente alimento tienen muy poco combustible para quemar. A esto se le llama desnutrición. La desnutrición generalmente se presenta en familias con bajos recursos económicos, pero también se puede dar en personas que tienen una enfermedad conocida como anorexia. La anorexia es una enfermedad psicológica. Las personas que la tienen se observan a sí mismas y se consideran siempre gordas. En la figura 8.35a se encuentra una mujer que tenía esta enfermedad, cuando había llegado al límite del deterioro. Ya no podía levantarse ni caminar, tenía serios trastornos en la menstruación, sólo tomaba agua y aún así, seguía observándose al espejo y se imaginaba como una persona gorda.

En los casos de desnutrición extrema como éste, el organismo, para sobrevivir, utiliza las moléculas del cuerpo para obtener energía. De esta forma mantiene la temperatura corporal y las funciones esenciales para subsistir. En pocas palabras, en estos casos el organismo se consume a sí mismo hasta que se aniquila.

Figura 8.35a
La anorexia y la obesidad son enfermedades relacionadas con la alimentación

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 337

Figura 8.35b

En la figura 8.35b también se encuentra una persona que presenta obesidad. En estos casos se habla de una mala nutrición, porque por lo general estas personas no reciben todas las sustancias que se necesitan para la construcción y la reconstrucción del organismo. Personas como la de la foto suelen tener un alto contenido de grasas en el cuerpo. Aquí el problema no es la falta de combustible para quemar, sino el exceso de grasas que puede resultar muy peligroso ya que éstas, asociadas con el colesterol, se depositan en el sistema circulatorio, producen el endurecimiento de las arterias y reducen su diámetro efectivo. Si esto ocurre en el músculo del corazón se presentan los ataques cardíacos. Esta es la enfermedad llamada arteriosclerosis.

ESPONTANEIDAD

Uno de los principales objetivos de la química y la termodinámica es el de poder predecir las reacciones que se van a llevar a cabo. La termodinámica es importante porque nos dice qué proceso físico o químico puede ocurrir. Lo que la termodinámica indique que es viable es algo que podría pasar, sin importar el tiempo que ello tome.

Figura 8.36
La termodinámica dice que el carbono grafito es la forma estable del carbono en condiciones estándar. Eso significa que los diamantes se volverán grafito. ¡Oh desilusión! No tanta porque eso, posiblemente tardará siglos en ocurrir.

Hay una serie de procesos espontáneos[3] conocidos. La ropa mojada colgada se seca, las cosas caen, el hielo se derrite a temperatura ambiente, la vida tiene un curso natural, y de las semillas crecen plantas que a su vez dan flores. De la misma forma, hay reacciones espontáneas. Las reacciones espontáneas son aquellas que pueden ocurrir, bajo ciertas condiciones, sin ninguna ayuda. Muchas reacciones que conoces son espontáneas. Por ejemplo, la combustión del gas de la estufa. Una vez encendido, el gas se sigue quemando sin ninguna ayuda. La combustión del gas natural es una reacción espontánea y exotérmica.

No sólo las reacciones exotérmicas son espontáneas. Por ejemplo, el agua de la ropa mojada se evapora cuando dejas la ropa colgada el suficiente tiempo. El proceso que ocurre es que el agua líquida pasa a agua en estado gaseoso, para lo cual necesita energía, y por tanto es endotérmico. En este caso, como en muchos otros, el proceso es endotérmico

Figura 8.37
La combustión de una vela es espontánea y exotérmica, una vez que la vela está encendida

[3] Proceso espontáneo no significa inmediato. Espontáneo aquí significa permitido.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 338

Figura 8.38
El agua de los charcos se evapora de manera espontánea. Este es un proceso espontáneo y endotérmico.

y espontáneo. En el DESCÚBRELO TÚ: ¿Se enfría o se calienta?, realizaste una reacción espontánea y endotérmica.

Si tanto las reacciones exotérmicas como las endotérmicas pueden o no ser espontáneas, entonces no es sólo la entalpía la que marca el rumbo natural. Tampoco es sólo la energía la que da la pauta. ¿Qué es entonces lo que nos falta para predecir la espontaneidad de las reacciones y los procesos?

Lo que falta para predecir la espontaneidad es utilizar la segunda ley de la termodinámica. Recordemos que la **segunda ley de la termodinámica** establece que en los procesos espontáneos se pasa de estados de menor entropía a estados de mayor entropía. La entropía del Universo aumenta en el transcurso de todo proceso natural.

Para poder predecir si las reacciones serán espontáneas o no, se necesita considerar los cambios en la entalpía y los cambios en la entropía de los sistemas. Observa la información de la tabla 8.10. Si ΔH es negativa (exotérmica) y ΔS es positiva, la reacción será siempre espontánea. Cuando ΔH es positiva (endotérmica) y ΔS negativa, la reacción será siempre no espontánea.

La pregunta ahora es ¿qué pasa cuando ΔH es positiva (endotérmica) y se tiene un valor de ΔS también positivo? Pongamos un ejemplo. Fundir un cubo de hielo es un proceso endotérmico, ΔH es positivo. Para este proceso ΔS es también positivo, porque el hielo es un sistema sólido donde existe menos dispersión energética que en el agua líquida. Entonces, ¿fundir un hielo es un proceso espontáneo o no?

Tabla 8.10
Factores que determinan la espontaneidad.

Factor	Signo	Espontaneidad
ΔH	−	Las reacciones exotérmicas tienden a ser espontáneas.
ΔS	+	Las reacciones que incrementan la dispersión de la energía tienden a ser espontáneas.
ΔH	+	Las reacciones endotérmicas tienden a ser no espontáneas.
ΔS	−	Las reacciones en las que decrece la dispersión de la energía tienden a ser no espontáneas.

Figura 8. 39
Cuando un hielo se funde el proceso es endotérmico y siempre se pasa de un sistema de menor dispersión energética a uno con mayor dispersión.

Si vives en un país tropical lo más probable es que tu respuesta sea que sí, pero si te encuentras en países donde el clima es extremoso lo más probable es que contestes que depende de la temperatura. En efecto, la espontaneidad del proceso de fundir el hielo depende de la temperatura. A presión atmosférica y temperaturas por debajo de 0°C, el hielo no se funde de manera espontánea. A 25°C y presión atmosférica, el hielo se funde espontáneamente. Bajo cualquiera de las dos condiciones, el proceso siempre es endotérmico, y siempre se va de un estado con menor dispersión energética (hielo) a uno con mayor dispersión (el agua líquida). Cuando la temperatura es baja, predomina la entalpía para determinar la espontaneidad. A temperaturas altas, impera la entropía en la espontaneidad.

La temperatura también juega un papel importante en los procesos donde ΔH y ΔS son los dos negativos. Estos procesos son espontáneos a bajas temperaturas y no espontáneos a temperaturas altas, porque la entalpía domina la espontaneidad a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas predomina la entropía y el proceso es no espontáneo.

Un ejemplo de este tipo de procesos es la cristalización de una disolución saturada de una sal. La formación de una red cristalina de iones es un proceso exotérmico, pues se li-

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 339

bera energía en forma de calor al maximizar las atracciones electrostáticas entre los iones de carga opuesta, por tanto, el ΔH es negativo. El ΔS es negativo porque el sistema pasa de haber estado formado por iones relativamente libres dentro de un disolvente, a iones perfectamente ordenados dentro de un cristal, es decir, con menor dispersión de la energía. Efectivamente, la cristalización se favorece a bajas temperaturas y se inhibe si la temperatura es alta.

TE TOCA A TI:
Entalpía y entropía

a) Explica la condensación espontánea del vapor de agua a temperaturas por debajo de los 100°C a presión atmosférica, basándote en los criterios de entalpía y entropía.

b) Explica el proceso de cocer un huevo a presión atmosférica, basándote en los criterios de entalpía y entropía.

La energía libre de Gibbs

La entalpía y la entropía parecen ir de la mano a la hora de predecir la espontaneidad de los procesos y las reacciones. Si esto es así, ¿no habrá alguna cantidad que las relacione? La respuesta es que sí. La energía libre de Gibbs,[4] o simplemente la energía libre, simbolizada como G, es la cantidad que se define para considerar las contribuciones relativas de la entropía y la entalpía, con el objeto de predecir la espontaneidad bajo ciertas condiciones.

Por definición, la energía libre de Gibbs es igual a la entalpía menos T veces la entropía:

$$G = H - TS$$

El cambio en la energía libre depende tan sólo de las condiciones iniciales y finales (es una propiedad de estado del sistema), es decir, es la diferencia entre la cantidad inicial y la final,

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial}$$

En una reacción, se puede escribir el cambio en la energía libre como

$$\Delta G = G_{productos} - G_{reactivos}$$

Para todas las reacciones espontáneas, ΔG tiene que ser negativo, con lo cual $G_{productos}$ será menor que $G_{reactivos}$.

El cambio en la energía libre, de los procesos que ocurren a temperatura y presión constante, está en función de la entalpía, la entropía y la temperatura (en Kelvin), de acuerdo con la siguiente ecuación

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

Esta expresión está definida para procesos que ocurren a presión y temperatura constantes.

La espontaneidad de las reacciones y los procesos va a depender del signo de ΔH, el signo de ΔS y el valor de la temperatura.

[4] Josiah Willard Gibbs (1839-1903) físico estadounidense, fue uno de los fundadores de la termodinámica.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 340

El cambio en la **energía libre**, DG, de los procesos que ocurren a temperatura y presión constante, predice la espontaneidad de los procesos. Los procesos espontáneos son aquellos que tienen DG , 0.

Para que esto quede más claro, volvamos al ejemplo del hielo que se funde y analicémoslo con esta ecuación. Decíamos que el proceso es siempre endotérmico (hay que darle energía al sistema, ΔH es positivo) y siempre se pasa de un sistema de menor dispersión energética a uno con mayor dispersión (ΔS es positivo). Cuando la temperatura es menor a 0°C, el hielo no se funde espontáneamente. El término $T\Delta S$ es menor que ΔH, y como ΔH es positiva, ΔG también es positiva. La energía libre indica que la fusión del hielo no es espontánea a temperaturas menores a 0°C. Conforme la temperatura aumenta, $T\Delta S$ es cada vez mayor hasta que llega un momento en el que supera el valor de ΔH. Cuando $T\Delta S$ es mayor que ΔH, ΔG es negativa y el proceso es espontáneo, de esta forma la temperatura es la que determina la espontaneidad.

Las reacciones exotérmicas, (ΔH negativa) que además tienen un valor de ΔS positivo, son espontáneas a cualquier temperatura, porque ΔG es siempre negativa. Aquellas reacciones endotérmicas (ΔH es positivo) cuyo valor de ΔS sea negativo, nunca serán espontáneas, no importa el valor de la temperatura, porque ΔG será siempre positivo. En la tabla 8.11 se resumen las características de ΔG basadas en los signos de ΔH y ΔS, y se indican los efectos de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones.

Tabla 8.11
La energía libre para predecir la espontaneidad.

ΔH	ΔS	$\Delta G < 0$ espontáneo	$\Delta G < 0$ no espontáneo
−	+	El proceso es espontáneo a cualquier temperatura	
+	−		El proceso es no espontáneo a cualquier temperatura
+	+	Alta T	Baja T
−	−	Baja T	Alta T

TE TOCA A TÍ:
Energía libre y espontaneidad

1. La conversión de oxígeno en ozono es siempre no espontánea. Indica el signo de ΔS y ΔH para esta reacción.
2. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué la conversión de ozono en oxígeno es espontánea a cualquier temperatura.
3. En la tabla 8.12 se presentan los datos termodinámicos para la precipitación de las sales que se indican. La reacción se puede representar en general como:

$$\text{Sal (ac)} \rightarrow \text{Sal (s)}$$

Indica para cada caso si la sal es espontáneamente soluble en agua o no. Analiza para cada sal, si un aumento en la temperatura favorece o desfavorece su solubilidad.

Tabla 8.12
Datos termodinámicos estándar en kJ/mol para la precipitación de las siguientes sales.

Sal	$\Delta G°$	$\Delta H°$	$-T\Delta S°$
$Be(OH)_2$	−121	−31	−90
$KClO_4$	−12	−51	39
$Mg(NO_3)_2$	89	85	4
$Al_2(SO_4)_3$	96	338	−241
$SrSO_4$	−34	9	−43
$BaSO_4$	−50	−19	−31

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 341

En un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constante, el cambio en la energía libre predice la espontaneidad de las reacciones como se resume en la tabla 8.13. Cuando el cambio en la energía libre es cero, el sistema se encuentra en equilibrio y no se produce ningún cambio.

Es importante resaltar que, al igual que ocurre con la entalpía, el signo de ΔG cambia cuando la reacción se invierte.

Tabla 8.13
Condiciones de espontaneidad y equilibrio, de acuerdo con ΔG.

$\Delta G < 0$	La reacción es espontánea en la dirección en la que está escrita.
$\Delta G > 0$	La reacción es no espontánea en la dirección en la que está escrita. Es espontánea en la dirección inversa.
$\Delta G = 0$	El sistema está en equilibrio. No hay cambio.

Cambio en la energía libre de reacción

El cambio en la energía libre de reacción, en condiciones estándar (ΔG°_{rxn}) es el cambio en la energía libre de una reacción cuando ocurre bajo condiciones estándar, es decir, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar. En la tabla 8.14 se resumen las convenciones utilizadas para los estados estándar.

Tabla 8.14
Convenciones para definir el estado estándar.

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	1 atm de presión
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos	ΔG_f° (elemento) = 0
Solución	Concentración 1 M

La **energía libre estándar de reacción** se refiere al cambio en la energía libre de una reacción que se lleva a cabo bajo condiciones estándar, cuando reactivos y productos se encuentran en su estado estándar.

Para calcular ΔG°_{rxn} tomemos la ecuación general:

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

El cambio en la energía libre estándar para esta reacción será

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [c\,\Delta G^\circ_f(C) + d\,\Delta G^\circ_f(\mathrm{D})] - [\,a\,\Delta G^\circ_f(A) + b\,\Delta G^\circ_f(B)]$$

Esta ecuación se puede escribir de manera general como:

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \sum n\,\Delta G^\circ_f(productos) - \sum m\,\Delta G^\circ_f(reactivos)$$

donde n y m son los coeficientes estequiométricos. El término ΔG°_f es el cambio en la energía de formación estándar de un compuesto.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 342

Cambio en la energía de formación estándar

El cambio en la energía de formación estándar es el cambio en la energía libre cuando un mol de compuesto se forma a partir de sus elementos en estado estándar.

> La energía de formación estándar se refiere al cambio en la energía libre cuando se forma un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado estándar.

Como ejemplo analicemos la combustión del grafito.

$$C\ (s, \text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$$

El cambio en la energía libre estándar es

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [\Delta G^\circ_f(CO_2)\ ] - [\ \Delta G^\circ_f(C\ (s, \text{grafito})) + \ \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Igual que en el caso de la entalpía estándar de formación, la energía libre de formación estándar para cualquier elemento es su estado estable es cero.

$$\Delta G^\circ_f(C\ (s, \text{grafito})) = 0 \qquad \Delta G^\circ_f(O_2) = 0$$

En este caso, el cambio en la energía libre estándar de la reacción es numéricamente igual a la energía libre de formación estándar.

$$\Delta G^\circ_{rxn} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

Observa que las unidades de ΔG°_{rxn} son kJ, mientras que ΔG°_f está en kJ/mol. Recuerda que la ecuación está multiplicada por el coeficiente estequiométrico en moles (en este caso es 1) con lo cual las unidades son correctas. En el apéndice 4 se listan valores de ΔG°_f para distintos compuestos.

¿CÓMO SE RESUELVE?:

Cambio en la energía libre estándar de reacción

Calcula los cambios en la energía libre estándar de la siguiente reacción a 25°C.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Escribimos la ecuación para el cambio en la energía libre estándar

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [\Delta G^\circ_f(CO_2\ (g)) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O\ (l))] - [\Delta G^\circ_f(CH_4\ (g)) + 2\ \Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Del Apéndice 4 se toman los valores necesarios, con lo cual

$$\Delta G^\circ_{rxn} = [(1\text{ mol})\ (-394.4\text{ kJ/mol}) + (2\text{ mol})\ (-237.2\text{ kJ/mol})] - [(1\text{ mol})\ (-50.8\text{ kJ/mol}) + (2\text{ mol})\ (0\text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta G^\circ_{rxn} = -818.0\text{ KJ/mol}$$

TE TOCA A TI:

Cambio en la energía libre de reacción

Calcula los cambios en la energía libre estándar de las siguientes reacciones a 25°C.

$$2MgO\ (s) \rightarrow 2Mg\ (s) + O_2(g)$$
$$2C_2H_6\ (g) + 7O_2\ (g) \rightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$
$$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr\ (g)$$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 343

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

Trabajo y calor

1. Un gas confinado en un cilindro ocupa un volumen de 2.5 L y ejerce una presión de 1 atm. La presión externa es también de 1 atm. El gas se calienta de tal forma que la presión interna permanece constante, pero el gas se expande hasta ocupar un volumen de 4.3 L. Calcula el trabajo que realiza el gas en Joules.

2. Se tienen 2.00 L de un gas confinados en un cilindro, donde se enfrían lentamente a presión constante e igual a 1 atm. El trabajo que se realiza durante este proceso es igual a 81.0 J. Explica, ¿el gas hace el trabajo sobre el sistema o se hace trabajo sobre el gas? Calcula el volumen final del gas.

3. Un automóvil de ocho cilindros, con 5.8 L de cilindrada, tiene una relación de compresión 8:1. Esto quiere decir que el volumen cambia de 0.8 a 0.1 L en cada revolución. Evalúa el trabajo que hace cada cilindro y el trabajo total que hace el motor en una revolución.

4. Considera el trabajo que efectúa cada cilindro del problema anterior y calcula la cantidad de calor que habría que suministrarle al sistema para que no cambiase su energía. Si se le suministran 2125.47 J a cada cilindro en cada revolución ¿cuál es el resultado del proceso? Explica, ¿por qué es necesario enfriar el motor del automóvil?

5. Calcula la cantidad de calor que se requiere para elevar 30°C la temperatura de 100.0 kg de una lámina de hierro.

6. Explica por qué, en la playa, la arena blanca está menos caliente que la arena café y que la arena negra.

7. Explica por qué la arena está más caliente que el agua de mar, si las dos están en la misma zona y reciben la misma cantidad de calor del Sol.

8. Una pieza de hierro de 250.0 mg se calienta hasta una temperatura de 100°C. A continuación se sumerge en 10.0 g de agua cuya temperatura es de 10°C. Calcula la temperatura de equilibrio.

9. Las quemaduras sobre la piel causadas por vapor de agua a 100°C son mucho más severas que las causadas por agua líquida a 100°C. ¿Podrías proponer una explicación?

10. Un ascensor cae desde el octavo piso de un edificio hasta la planta baja. La altura de cada piso es de 3.0 m. El ascensor lleva 7 personas que pesan, en promedio, 75 kg cada una, y el ascensor pesa 700 kg. ¿Qué calor se desarrolla en la planta baja al caer el ascensor?

11. Calcula el calor requerido para cambiar 2500 g de agua líquida cuya temperatura es 100°C, en vapor de agua a la misma temperatura.

12. Calcula el calor requerido para fundir 20 g de hielo, manteniendo la temperatura constante e igual a 0°C.

13. ¿Cuánto calor se libera cuando 20 g de vapor de agua a 100°C se condensan para dar 20 g de agua líquida a 100°C?

14. Cuando se agrega líquido destapa caños al agua, ésta se calienta. Clasifica la reacción como endotérmica o exotérmica, define al sistema y los alrededores e indica la dirección de transferencia de calor.

Capacidad calorífica

15. ¿Cuál de los siguientes ejemplos tiene mayor capacidad calorífica específica, 1 kg de agua ó 2 kg de agua? Justifica tu respuesta.

16. Un pedazo de cinc de 60.0 g y que está a 20°C se sumerge en 200 g de agua a 100°C. ¿Cuál esperas que sea la temperatura final del agua y cuál la del pedazo de cinc? Si sabes que la capacidad calorífica específica del cinc es 0.389 $JK^{-1}g^{-1}$ y la del agua a 100°C es 4.22 $JK^{-1}g^{-1}$, calcula la temperatura final del pedazo de cinc y del agua.

17. Se colocan en un recipiente aislado 20 g de balines de hierro a 92°C y se mezclan con 20 g de agua a 20°C. ¿Cuál esperas que sea la temperatura final del agua y cuál la de los balines de hierro? La capacidad calorífica del agua es diez veces mayor que la del hierro. Con esta información, calcula la temperatura final del sistema.

Entalpía

18. Cuando se agrega cal al agua para fabricar cemento, la temperatura se eleva porque ocurre la siguiente reacción:

$$Ca(OH)_2\,(s) \rightarrow Ca^{+2}\,(ac) + 2OH^-\,(ac)$$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 344

Determina el signo del cambio de entalpía para este proceso.

19. Los cambios de entalpía de las siguientes reacciones se miden cuando el número de moles que reacciona y se forma corresponde a los coeficientes estequiométricos. Utiliza esta información para calcular el cambio de entalpía de las siguientes reacciones, cuando se produce 1.00 g de cada uno de los productos.

a) $4Na\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2Na_2O\ (s)$ $\Delta H = -828$ kJ
b) $Ca\ (s) + Br_2\ (l) \rightarrow CaBr_2\ (s)$ $\Delta H = -683$ kJ
c) $4Li\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2Li_2O\ (s)$ $\Delta H = -1196$ kJ
d) $Ca\ (s) + Cl_2\ (l) \rightarrow CaCl_2\ (s)$ $\Delta H = -796$ kJ
e) $Ca\ (s) + F_2\ (l) \rightarrow CaF_2\ (s)$ $\Delta H = -1220$ kJ
f) $2\ Cs\ (s) + I_2\ (l) \rightarrow 2CsI\ (s)$ $\Delta H = -693$ kJ
g) $4\ Cr\ (s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2Cr_2O_3\ (s)$ $\Delta H = -2279$ kJ

20. Los cambios de entalpía de las siguientes reacciones se miden cuando el número de moles que reacciona y se forma corresponde a los coeficientes estequiométricos. Utiliza esta información para calcular el cambio de entalpía de las siguientes reacciones, cuando se consume 1.00 g de cada uno de los reactivos.

a) $CaMg(CO_3)_2\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + MgO\ (s) + 2\ CO_2\ (g)$ $\Delta H = +302$ kJ
b) $6\ Fe_2O_3\ (s) \rightarrow 4\ Fe_3O_4\ (s) + O_2\ (g)$ $\Delta H = +472$ kJ
c) $2\ NaHSO_4\ (s) \rightarrow 2\ NaOH\ (s) + 2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g)$ $\Delta H = +806$ kJ
d) $MgCl_2\ (s) \rightarrow Mg\ (s) + Cl_2\ (g)$ $\Delta H = +641$ kJ

21. Predice el signo del cambio de entalpía de los siguientes cambios de fase:

a) $H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g)$
b) $Cl_2\ (g) \rightarrow Cl_2\ (l)$
c) $Br_2\ (g) \rightarrow Br_2\ (s)$
d) $Hg\ (l) \rightarrow Hg\ (s)$
e) $CO_2\ (s) \rightarrow CO_2\ (g)$
f) $OsO_4\ (g) \rightarrow OsO_4\ (l)$
g) $CaCl_2\ (g) \rightarrow CaCl_2\ (s)$

22. El cambio de entalpía de la siguiente reacción es 1.88 $kJmol^{-1}$.

$$C\ (s, \text{grafito}) \rightarrow C\ (s, \text{diamante})$$

Utiliza esta información para explicar qué genera más calor cuando se quema, 1 kg de grafito o 1 kg de diamante. Explica tu respuesta.

23. La entalpía de formación del CsO_2 (s) es –266.1 kJ. Sin embargo, cuando 1 mol de cesio líquido reacciona con oxígeno para dar el mismo producto, el cambio de entalpía es –268.8 kJ. Con esta información, determina el cambio de entalpía para el cambio de cesio líquido a cesio sólido.

24. Utiliza la siguiente información para calcular el cambio de entalpía para el proceso $4P\ (l) \rightarrow P_4\ (g)$

$P_4\ (g) + 5O_2\ (g) \rightarrow P_4O_{10}\ (s)$ $\Delta H = -3035.7$ kJ
$P_4O_{10}\ (s) \rightarrow 4P\ (l) + 5O_2\ (g)$ $\Delta H = +2977.0$ kJ

25. Calcula el cambio de entalpía de azufre rómbico a azufre monoclínico, sabiendo que el cambio de entalpía en la combustión del azufre rómbico es igual a –9.293 kJg^{-1}, y para el azufre monoclínico es –9.376 kJg^{-1}.

26. Cuando la glucosa reacciona con oxígeno se produce dióxido de carbono y agua, de acuerdo con la siguiente reacción:

$$C_6H_{12}O_6\ (s) + 6\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (l) \qquad \Delta H = -2820\ \text{kJ}$$

Considera que una persona que pesa 60 kg se come un dulce que contiene 15 g de glucosa. La persona es principalmente agua, con una capacidad calorífica específica igual a 4.18$JK^{-1}g^{-1}$. Si toda la glucosa reacciona con el oxígeno, y todo el calor producido se utiliza para aumentar la temperatura del cuerpo, calcula cuál será la temperatura final de la persona.

Para los siguientes problemas utiliza los datos del apéndice 4

27. **a)** Calcula el cambio de entalpía estándar para las reacciones,

$CaCl_2\ (s) \rightarrow Ca^{+2}\ (ac) + 2Cl^-\ (ac)$
$NH_4NO_3\ (s) \rightarrow NH_4^+\ (ac) + NO_3^-\ (ac)$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 345

b) Considera que 20.0 g de $CaCl_2$ se disuelven en 0.100L de agua a 20.0°C. Calcula la temperatura de la disolución, para lo cual considera que la capacidad calorífica de la disolución es igual a la de 100 g de agua (418 JK^{-1}).

c) Considera 15.0 g de NH_4NO_3, que se disuelven en 0.100 L de agua a 20.0°C. Calcula la temperatura de la disolución, para lo cual considera que la capacidad calorífica de la disolución es igual a la de 100 g de agua (418 JK^{-1}).

d) Utiliza tus resultados y explica si se pueden utilizar estas reacciones en alguna aplicación práctica.

28. Calcula el cambio de entalpía estándar para las siguientes reacciones (ten cuidado, pues algunas están sin balancear):

a) $CO\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C\ (s) + H_2O\ (l)$

b) $C\ (s) + H_2O\ (l) \rightarrow CO\ (g) + H_2\ (g)$

c) $ZnS\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow ZnO\ (s) + SO_2\ (g)$

d) $C\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$

e) $NO\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow NO_2\ (g)$

f) $NH_3\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow NO_2\ (g) + H_2O\ (g)$

29. El cambio de entalpía estándar de formación del cloroformo líquido a 25°C es –134.5 kJ/mol. El cambio de entalpía estándar de formación del cloroformo gaseoso a 25°C es –103.1 kJ/mol. Determina el cambio de entalpía estándar para la condensación de 5.0 moles de cloroformo a 25°C.

30. El cambio de entalpía estándar de formación de UF_6 sólido a 25°C es –2197.0 kJ/mol. El cambio de entalpía estándar de formación del UF_6 gaseoso a 25°C es –2063.7 kJ/mol. Determina el cambio de entalpía estándar para la sublimación de 0.6 moles de UF_6 a 25°C.

31. Calcula el valor del cambio de entalpía de las siguientes reacciones, a partir de los valores de entalpía de enlace de la Tabla 8.8

a) $H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow H_2O_2\ (l)$

b) $CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (l)$

c) $C_2H_6\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow CH_3CH_2OH\ (g) + H_2\ (g)$

d) $C_2H_4\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g) + H_2\ (g)$

e) $N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g)$

f) $N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow N_2O_2\ (g)$

g) $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow 2\ NH_3\ (g)$

h) $C_2H_6\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g) + 2\ H_2\ (g)$

i) $3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ O_3\ (g)$

32. Utiliza los cambios de entalpía estándar de formación para estimar el $\Delta H°$ de las siguientes reacciones (ten cuidado, pues algunas están sin balancear)

a) $HCN\ (g) \rightarrow H\ (g) + C\ (g) + N\ (g)$

b) $HCN\ (g) \rightarrow H_2\ (g) + C\ (g) + N_2\ (g)$

c) $HC{\equiv}N\ (g) \rightarrow HN{\equiv}C\ (g)$

d) $CH_4\ (g) + CH_3Cl\ (g) \rightarrow C_2H_5Cl\ (g) + H_2\ (g)$

e) $C_2H_4\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$

f) $H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow NH_3\ (g)$

g) $H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow H_2N{-}NH_2\ (g)$

h) $H_2\ (g) + N_2\ (g) \rightarrow HN{=}NH\ (g)$

i) $C_3H_8\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + H_2O\ (g)$

j) $BBr_3\ (g) + BCl_3\ (g) \rightarrow BBr_2Cl\ (g) + BCl_2B\ r(g)$

33. Calcula el cambio de entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos, de acuerdo a la reacción:

$$2C\ (s, \text{grafito}) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g)$$

Las ecuaciones para cada uno de los pasos son las combustiones de reactivos y productos, a saber:

a) $C\ (s, \text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\quad \Delta H° = -393.5\ kJ$

b) $H_2\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H° = -285.8\ kJ$

c) $2\ C_2H_2\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$ $\quad \Delta H° = -2598.8\ kJ$

34. Calcula el cambio de entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono (CS_2) a partir de sus elementos, dadas las siguientes reacciones:

a) $C\ (s, \text{grafito}) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\quad \Delta H° = -393.5\ kJ$

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 346

b) S (s, rómbico)+ O_2 (g)→ SO_2 (g) $\Delta H° = -296.1$ kJ
c) CS_2 (l) + 3 O_2 (g) → CO_2 (g)+2 SO_2 (g) $\Delta H° = -1072$ kJ

35. Calcula el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$2Al\ (s) + Fe_2O_3\ (s) \rightarrow 2\ Fe\ (s) + Al_2O_3\ (s)$$

sabiendo los siguientes datos de cambios de entalpía estándar de formación,
a) 2Al (s) + 3/2 O_2 (g) → Al_2O_3 (s) $\Delta H° = -1601$ kJ
b) 2Fe (s) + 3/2 O_2 (g) → Fe_2O_3 (s) $\Delta H° = -821$ kJ

36. Calcula el cambio de entalpía de formación del metanol a partir de sus elementos, de acuerdo con la reacción:

$$C\ (s, \text{grafito}) + 2\ H_2\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l)$$

a partir de los siguientes calores de combustión:
a) CH_3OH (l) + $^3/_2$ O_2 (g) → CO_2 (g) + $2H_2O$ (l) $\Delta H° = -726.4$ KJ
b) C (s, grafito) + O_2 (g) → CO_2 (g) $\Delta H° = -393.5$ kJ
c) H_2 (g) + $^1/_2$ O_2 (g) → H_2O (l) $\Delta H° = -285.8$ kJ

37. A partir de los siguientes datos:
a) C (s, grafito) + O_2 (g) → CO_2 (g) $\Delta H° = -393.5$ kJ
b) H_2 (g) + $^1/_2$ O_2 (g) →H_2O (l) $\Delta H° = -285.8$ kJ
c) 2 C_2H_6 (g) + 7 O_2 (g)→ 4 CO_2 (g) + 6 H_2O (l) $\Delta H° = -3119.6$ kJ
calcula el cambio de entalpía para la reacción:

$$2C\ (s, \text{grafito}) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$$

38. Calcula la cantidad de energía (en kilo joules) necesaria para calentar 346 g de agua desde 0 hasta 182°C. Supón que el calor específico del agua es 4.184 J/g°C para todo el líquido y que el calor específico del vapor es 1.99 J/g°C. El cambio de entalpía de la evaporación vale $\Delta H_{evap} = 40.66$ kJ.

39. A partir de los siguientes datos:
a) S (s, rómbico) + O_2 (g) → SO_2 (g) $\Delta H° = -296.06$ kJ
b) S (s, monoclínico) + O_2 (g) →SO_2 (g) $\Delta H° = -296.36$ kJ
calcula el cambio de entalpía para la reacción:
S (s, rómbico)→ S (s, monoclínico)

Primera ley de la termodinámica

40. Se realiza una reacción química en un recipiente rígido y sellado a temperatura ambiente. Primero se calienta rápidamente, para después enfriarlo hasta llevarlo a su temperatura inicial.
a) Determina el signo de ΔE, q y w durante el proceso de calentamiento.
b) Determina el signo de ΔE, q y w durante el proceso de enfriamiento.
c) Determina los signos de $(\Delta E_1 + \Delta E_2)$, $(q_1 + q_2)$ y $(w_1 + w_2)$.

41. En una batería se lleva a cabo una reacción química para convertir energía en forma de trabajo eléctrico. Una batería se descarga parcialmente. En el camino realiza un trabajo de 120 J y genera 3.0 J de calor hacia sus alrededores inmediatos. No hay otro tipo de trabajo o calor involucrado. Con estos datos, calcula para la batería q, w y ΔE.

42. La batería del problema anterior se recarga hasta que llega a sus condiciones iniciales. Para eso requiere 210 J de trabajo eléctrico. Determina el calor de la batería para este proceso y explica por qué el calor tiene ese signo.

43. Calcula la diferencia entre la entalpía y la energía interna de 4.00 moles de N_2 (g) a 350 K. Considera que el nitrógeno es un gas ideal.

44. Se tiene una mol de argón (considerarlo como un gas ideal) en un recipiente rígido, de 22.4L de capacidad, a 273.15 K. El sistema se calienta hasta que se han añadido 2500 J de calor. La capacidad calorífica molar del gas no cambia durante el calentamiento, y es igual a 12.47 J/K-mol. Con estos datos, calcula:
a) La presión inicial del gas en el interior del recipiente
b) El calor del sistema durante el proceso de calentamiento
c) El trabajo del sistema durante el proceso de calentamiento
d) La temperatura del gas después de calentarlo. (Considera la capacidad calorífica del recipiente igual a cero)
e) La presión adentro del recipiente después del calentamiento

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 347

f) ΔE del gas durante el proceso de calentamiento
g) ΔH del gas durante el proceso de calentamiento

45. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué hay reacciones que son espontáneas a cualquier temperatura.

46. Explica en términos de ΔS, ΔH y ΔG, por qué hay reacciones que son no espontáneas a cualquier temperatura.

Energía libre de Gibbs

47. Calcula los cambios en la energía libre estándar de las siguientes reacciones a 25°C, (no olvides balancear las reacciones).
a) $N_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow NO\,(g)$
b) $H_2O\,(l) \rightarrow H_2O\,(g)$
c) $C_2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(l)$
d) $Mg\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow MgO\,(s)$
e) $SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow SO_3\,(g)$
f) $C_2H_6\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(l)$
g) $Ca\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CaO\,(s)$
h) $N_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow NH_3\,(g)$
i) $Be\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow BeO\,(s)$
j) $C\,(s, \text{grafito}) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$
k) $Ba\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow BaO\,(s)$

48. Analiza los siguientes valores y establece cuál de las reacciones será espontánea a 25°C. Si no son espontáneas, determina la temperatura a la cual las reacciones serán espontáneas.
Reacción A: $\Delta H = 10.5$ kJ; $\Delta S = 30$ J/K
Reacción B: $\Delta H = 1.5$ kJ; $\Delta S = -130$ J/K
Reacción C: $\Delta H = -126$ kJ; $\Delta S = 80$ J/K
Reacción D: $\Delta H = -10.5$ kJ; $\Delta S = -105$ J/K

BIBLIOGRAFÍA

Barham, P. *The Sciencie of Cooking*, Capítulo 4. Springer-Verlag, Berlín 2001.
Chang, R. *Chemistry.* Sexta Edición, McGraw-Hill, Estados Unidos de Norteamérica, 1998.
Ingram, J. *The Science of Everyday Life.* Penguin Books, Canadá 1989.
Moore, J.W., Kotz, J.C., Stanitski, C.L., Joesten, M.D. y Wood, J.L. *El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones*, Pearson Educación, México, 2000, capítulos 14 y 15.
Nechaev, I. y Jenkins, G.W. *The Chemical Elements.* Tarquin Publication. Burlington Press, Cambridge, 1997.
Oxtoby; D. W., Nachtrieb; N. H. y Freeman, W. A. *Chemistry. Science of Change.* Segunda edición, Saunders College Publishing, Estados Unidos de Norteamérica, 1994.
Peña, A. Arroyo, A. Gómez-Puyou, A., Tapia, R. y Gómez, C. *Bioquímica*. Limusa, México 1995.

08-Garritz 8/1/05 00:29 Página 348

Índice analítico

ácidos grasos 335
  y oxidación metabólica 335
almidón 334
aminoácidos 335
  esenciales 335
anorexia 336
calor 308, 312
  definición 312
  sensación de 313
  significado del signo 318
  y capacidad calorífica 314
capacidad calorífica 313
  tabla 314
  y calor 314
  y cambio de temperatura 314
carbohidratos 334
carbono
  formas alotrópicas 326
celulosa 334
condiciones estándar 326
desnutrición 336
disacáridos 334
endotérmico 321
energía
carbohidratos, grasas y proteínas 333
cinética y potencial 306
conservación de la 307
definición 306
elástica 306
eléctrica 306
  en los seres vivos 333
  química 306
  y aminoácidos 335
  y carbohidratos 334
  y grasas o lípidos 335
  y proteínas 335
energía de formación estándar 341
energía interna 317
  cambio en la 317
  y entalpía 332
energía libre 339
energía libre de Gibbs 339
  cambios en la 339
en reacciones endotérmicas 340
en reacciones exotérmicas 340
  y equilibrio 340
  y espontaneidad 339, 340
energía libre de reacción 340
enlace peptídico 335
entalpía 321
  cambios en procesos endotérmicos 322
  cambios en procesos exotérmicos 321
  de enlace 330
  de enlace, tabla 330
  de reacción 321
estándar de formación 327
  y cambios de fase 325
  y energía interna 332
  y entropía 339
  y espontaneidad 340
entropía 318, 335
  en el estado gaseoso 319
  en el estado líquido 319
  en el estado sólido 319
  y dispersión energética 318
  y espontaneidad 319, 337
espontaneidad 337
encender una fogata 306
  factores que la determinan 338
  y cambios de estado 339
  y cambios de fase 325
  y cristalización de una sal 338
  y energía libre de Gibbs 339
  y entalpía 339
  y su dependencia con la temperatura 339
exotérmico 320
  fructuosa 334
Gibbs, J. W. 339
glicerol 334
glucosa 334
  combustión metabólica de la 330
grasas o lípidos 334
joule 309
Ley de Hess 327
Leyes de la Termodinámica
  ley cero 315, 317
  primera ley 317
  segunda ley 318, 338
monosacáridos 334
polimorfismo 326
polisacáridos 334
precipitación de sales
  datos termodinámicos (tabla) 340
propiedad de estado 316
proteínas
  y enlace peptídico 335
Proteínas 335
sacarosa 334
sistema
  abierto 308
  aislado 308
  cerrado 308
  y alrededores 308
sobrepeso 336
Temperatura 308
  escalas 308
Termodinámica 317
termómetros 307
Termoquímica 320
trabajo 308, 309
  en un pistón 309
  en una compresión 311
  en una expansión 311
  presión-volumen 310
  significado del signo 318
transferencia de energía
  efectos de la 309