

## TEMA 4: ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS. ESPONTANEIDAD.

### 1.- Introducción a la Termodinámica: Conceptos básicos.

Siempre se han utilizado las reacciones químicas para producir energía, de manera que se podría hacer un paralelismo entre el uso de los combustibles (madera, carbón, derivados del petróleo, hidrógeno, biocombustibles...) y la historia de la humanidad. Estas reacciones de combustión son los ejemplos más representativos de las reacciones **exotérmicas**, que al producirse liberan energía, fundamentalmente en forma de calor, aunque también se puede producir energía luminosa. Otro ejemplo muy importante es la liberación de energía en la asimilación de un alimento, que permite mantener la temperatura corporal.

Por otra parte, es necesario un aporte de energía, en forma de calor o eléctrica, para obtener metales mediante reducción de sus óxidos, tal y como sucede en el hierro (en un horno alto) o el aluminio (en un horno eléctrico). Son reacciones **endotérmicas**.

¿Cuánta energía puede producir una reacción química? ¿De dónde procede esa energía? ¿Cómo puede medirse y calcularse? ¿En qué se invierte la energía comunicada para que se produzca una reacción química? ¿Por qué las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas? Y desde el punto de vista práctico, ¿qué combustible es más eficiente energéticamente: el butano o el propano, la gasolina o el bioetanol?

#### Reacciones endo y exotérmicas

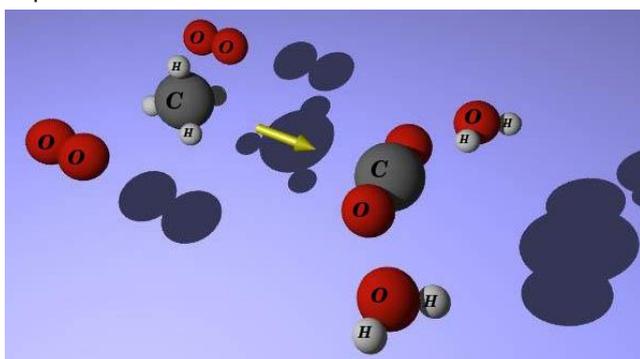
En las reacciones **exotérmicas** se libera energía cuando se producen (habitualmente esta energía se libera en forma de calor), mientras que las reacciones **endotérmicas** necesitan energía para producirse.

#### 1.1. Energía química

Como ya sabes, la realización de una reacción química entre sustancias moleculares supone la ruptura de una serie de enlaces en las moléculas de las sustancias reaccionantes y la creación de otros nuevos enlaces para dar lugar a nuevas moléculas. Como no todos los enlaces tienen la misma fuerza de unión entre los átomos (no tienen la misma energía de enlace), ni tampoco se crean ni se rompen el mismo número de enlaces, la reacción tiene lugar siempre con variación de energía.

La energía química es una medida de la energía de interacción entre los átomos unidos y está relacionada con la distribución electrónica y el tipo de enlace. A la energía necesaria para romper un mol de enlaces se le llama **energía de enlace**. Naturalmente, al formarse un mol de enlaces se desprende la misma energía que hay que comunicar para romperlo, al tratarse de procesos contrarios.

En la imagen puedes ver la combustión del metano. En la tabla siguiente se indica qué enlaces se rompen y cuáles se forman. Es necesario que recuerdes las estructuras de enlace en las sustancias que intervienen en el proceso.



Enlaces	Energía de enlace kJ/mol
4 enlaces C-H rotos	412
2 enlaces O=O rotos	496
2 enlaces C=O formados	743
4 enlaces O-H formados	463

Fíjate en la imagen. En el metano, el C está unido a cuatro H. Como al final está unido a dos oxígenos, hay que romper cuatro enlaces C-H, y también dos dobles enlaces O=O en las dos moléculas de oxígeno, O<sub>2</sub>. Además, se forman dos enlaces dobles C=O (en el CO<sub>2</sub>) y cuatro enlaces O-H en las dos moléculas de agua. Si la energía que hay que comunicar para romper los enlaces que mantienen unidos los átomos es mayor que la que se desprende cuando se forman los nuevos enlaces, en conjunto habrá que comunicar energía, y la reacción será **endotérmica**. En el caso contrario, se tratará de una reacción **exotérmica**.

## 1.2. Sistemas materiales. Clasificación.

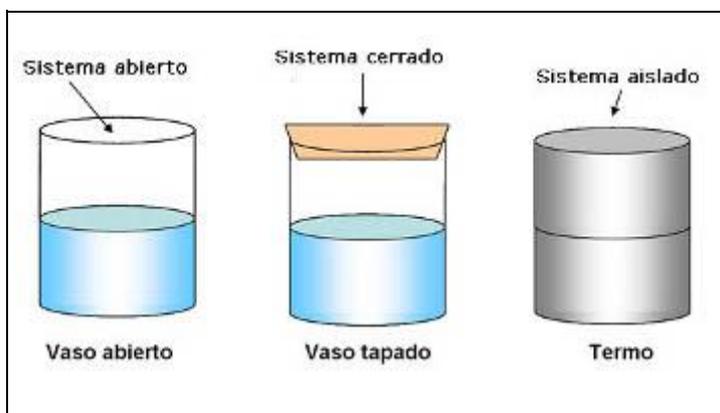
La Termodinámica es la parte de las ciencias físico-químicas que estudia los flujos de energía. En el caso que ahora interesa, que son las reacciones químicas, se suele hablar de **Termoquímica**.

Para estudiar la parte del Universo que interesa, el sistema termodinámico, se aísla de su entorno mediante propiedades físicas o matemáticas. El estado de un sistema termodinámico está definido por los valores de determinadas variables, llamadas variables de estado, es decir, por los valores de sus magnitudes físicas medibles (P, V, T y composición). Se realiza un **proceso termodinámico** y el sistema evoluciona cuando hay un cambio en alguna de estas variables de estado.

Por ejemplo, para un médico el sistema es el enfermo, que está aislado del exterior en hospitales (UCI). El estado del enfermo lo determina el valor de unas constantes físicas (temperatura, ritmo cardíaco, presión sanguínea, composición de la sangre y de la orina, etc), de forma que la evolución de la enfermedad viene dada por el cambio de esos parámetros.

En el caso de un gas que se calienta a presión constante, el recipiente se expande, de manera que han variado su temperatura y el volumen que ocupa.

### Interacciones sistema-entorno



El sistema puede interactuar con el entorno intercambiando materia y energía. Fíjate en la imagen: si el sistema está abierto se puede intercambiar materia (añadir o quitar sustancia) y energía (por ejemplo, calentar o enfriar). Pero si está cerrado, ya no se puede intercambiar materia. Y si está aislado, tampoco energía (es el caso de un termo hermético).

En Química, el sistema termodinámico es el conjunto de sustancias que intervienen en la reacción. Con

frecuencia se trata de un sistema cerrado, en el que se puede intercambiar energía pero no materia (recuerda que se cumple ley de Lavoisier de conservación de la masa).

En Termodinámica nos interesa estudiar **dos formas de transferir energía**:

- Poniendo en contacto dos cuerpos que estén a distinta temperatura, con lo que se produce una transmisión de energía en forma de **calor** del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura.
- Aplicando al sistema una fuerza capaz de provocar en el mismo un desplazamiento, con lo que se producirá **trabajo**. Es lo que sucede en una reacción química como la que ocurre en un cilindro de un motor de explosión, en la que se quema gasolina y los gases desprendidos a alta presión y temperatura desplazan

el émbolo del cilindro (recuerda el funcionamiento de la máquina de vapor en la historia inicial, porque es similar).

### 1.3. La energía interna

La energía total que tiene un sistema es la suma de dos términos:

- La que tiene a nivel macroscópico (mecánica, eléctrica y magnética) debida a su posición y movimiento en el seno de campos gravitatorios, eléctricos y magnéticos, que se estudia en Mecánica y Electromagnetismo.
- La que tiene como conjunto de partículas que forma el sistema, llamada energía interna ( $U$ ).

Esta **energía interna** tiene tres componentes:

- **Energía térmica** (almacenada en la agitación molecular, por traslación, vibración y rotación de las moléculas).
- **Energía química** (almacenada en los enlaces químicos, interacciones electromagnéticas entre los átomos).
- **Energía nuclear** (almacenada en los nucleones, debida a las interacciones nucleares que mantienen estables los núcleos).

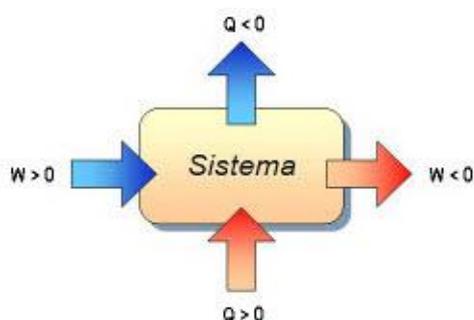
Sólo es necesario tener en cuenta las energías química y térmica, que son las que pueden variar en una reacción química.

En las reacciones químicas únicamente se mide o calcula la diferencia de energía entre dos niveles, uno correspondiente al conjunto de las sustancias reaccionantes o reactivos, "antes" de la reacción, y otro correspondiente al conjunto de las sustancias o productos, "después" de la reacción, pero **nunca se puede medir la cantidad de energía absoluta** que existe "antes" o "después" de la reacción.

¿Cómo se puede saber la energía que tiene una persona? Aun en el momento en que esté agotada porque ha interactuado intensamente con su entorno (corriendo un maratón, por ejemplo), siempre se podría obtener energía a partir de su masa corporal. Afortunadamente, lo que interesa es saber la energía que se puede extraer de un sistema, no la cantidad total que contiene. Por tanto, lo importante son las variaciones energéticas, no sus valores absolutos.

El balance final de energía de una reacción química se puede medir experimentalmente mediante dispositivos tales como la **bomba calorimétrica**, en la que se calcula el calor desprendido midiendo el aumento de temperatura producido en la reacción y aplicando la ecuación de la calorimetría. Sin embargo, sería muy útil poder hacer esas determinaciones teóricamente: para establecer las leyes que rigen estos cálculos teóricos se recurre a la Termodinámica Química o Termoquímica.

## 2.- Primer principio de la Termodinámica.



Cuando un sistema evoluciona, su energía puede modificarse mediante dos mecanismos: intercambiando calor ( $Q$ ) o por realización de trabajo ( $W$ ). Esta variación se puede expresar como

$$\Delta U = Q + W.$$

De acuerdo con el convenio de signos de la imagen, la energía comunicada al sistema desde el entorno se considera positiva, ya que hace aumentar la energía interna del sistema ( $\Delta U > 0$ ), mientras que la

energía cedida por el sistema es negativa, porque en ese caso  $\Delta U < 0$ . Esta expresión matemática es una forma de enunciado del **Primer Principio de la Termodinámica**.

Fíjate en que siempre hay la misma cantidad de energía en el universo antes y después de la evolución del sistema, pero ha podido variar su distribución: si aumenta en el sistema, disminuye en el entorno, y al revés. Por esa razón se suele decir que la energía no se crea ni se destruye, sino que solamente se transforma de unas formas a otras y se distribuye de unos sistemas a otros.

	El sistema <b>recibe</b> energía	En forma de calor y/o trabajo
	El sistema <b>da</b> energía	En forma de calor y/o trabajo
	El sistema <b>mantiene</b> su energía	Recibe calor y realiza trabajo o cede calor y recibe trabajo

### Evolución de sistemas aislados

Como en un sistema aislado no se puede intercambiar energía (es decir,  $Q=0$  y  $W=0$ ), su variación de energía interna es nula cuando evoluciona. Es decir, su **energía interna se conserva**.

### La energía interna como función de estado



Fíjate en la imagen. La energía potencial gravitatoria de los dos excursionistas es la misma aun cuando ellos tomaron caminos diferentes para llegar a la cima de la montaña partiendo del mismo punto. El trabajo realizado por cada uno de los excursionistas, sin embargo, ha sido distinto. Por tanto, el calor intercambiado en cada recorrido también será distinto. Se dice que la energía potencial gravitatoria es **función de estado**: en una transformación solamente depende de los estados inicial y final y no del camino seguido, ni de las etapas realizadas.

El calor y el trabajo **NO** son funciones de estado. El calor y el trabajo **NO** son propiedades de un sistema. Un sistema "tiene" temperatura, presión, energía interna,..., pero **"NO TIENE"** calor ni trabajo. El calor y el trabajo son formas en las que se transfiere la energía de unos sistemas a otros y sus valores dependen del proceso por el que se transfieren.

El calor y el trabajo **NO** son funciones de estado. El calor y el trabajo **NO** son propiedades de un sistema. Un sistema "tiene" temperatura, presión, energía interna,..., pero **"NO TIENE"** calor ni trabajo. El calor y el trabajo son formas en las que se transfiere la energía de unos sistemas a otros y sus valores dependen del proceso por el que se transfieren.

Por lo visto anteriormente, sería muy conveniente trabajar con funciones de estado. La energía interna, y también el resto de magnitudes termodinámicas, son funciones de estado.

### 3.- Trabajo de expansión y entalpía

Cuando intervienen gases en una reacción química, es frecuente que se produzcan cambios en la presión o en el volumen del sistema mientras el proceso se está realizando.

Por ejemplo, en la reacción de combustión en el interior de uno de los cilindros de un automóvil, la mezcla de gases experimenta un fuerte aumento de temperatura, por lo que la presión interior aumenta y el émbolo se desplaza, provocando un aumento del volumen ocupado por el gas. Para que el gas se expanda, es necesario que el émbolo se desplace, lo que se necesita realizar un trabajo sobre él y un gasto de energía. Es decir, la mayor parte de la energía desprendida en la combustión se emplea en calentar el gas, y una pequeña parte en expandirlo.

En la simulación puedes ver la realización de trabajo de compresión, que hace aumentar la energía del sistema. Fíjate en que al comprimir el sistema,  $\Delta V < 0$ , y en que la compresión supone un aumento de la energía interna del sistema, ya que se realiza trabajo sobre él, por lo que  $W > 0$ . Por tanto,  $W = -P\Delta V$  (debe ir con signo negativo para que compense el signo negativo de la variación de volumen y el trabajo sea positivo).

## La entalpía

En general, el calor no es función de estado, ya que el calor intercambiado en un proceso depende de la forma en que el sistema evoluciona. Sin embargo, en un proceso a volumen constante no hay trabajo de expansión o compresión ( $\Delta V=0$  y  $W=0$ ), por lo que, de acuerdo con el primer principio,  $\Delta U = Q_v$ . Debes tener en cuenta que si el volumen es constante, al calor intercambiado  $Q$  se le llama  $Q_v$ .

Es decir, el calor intercambiado a volumen constante coincide con la variación de energía interna, que es función de estado.

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0 \rightarrow \Delta U = Q_v$$

Por tanto, el calor intercambiado en procesos a volumen constante coincide con la variación de una magnitud termodinámica, la energía interna, que es función de estado.

Las reacciones químicas se producen en un reactor a volumen constante (procesos isocóricos) o en atmósfera abierta a presión constante (procesos isobáricos), que es el caso más habitual. ¿Podríamos obtener una expresión parecida a la anterior para reacciones químicas realizadas a presión constante?

Con ese fin se define la **entalpía, H**, como  $H = U + PV$ . Su variación se calcula como  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ , que si  $P=\text{constante}$  ( $\Delta P=0$ ), se reduce a  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .

Pero como utilizando el primer principio  $\Delta U = Q_p - P\Delta V$  (si la presión es constante, al calor intercambiado  $Q$  se le llama  $Q_p$ ), resulta que  $Q_p = \Delta U + P\Delta V$ . Comparando resultado con el anterior se concluye que  $\Delta H = Q_p$ , con lo que el calor intercambiado en un proceso isobárico es también función de estado.

### Significado de la entalpía

Es una magnitud energética cuya variación en un proceso realizado a presión constante indica el calor que se ha intercambiado en la realización de ese proceso, teniendo en cuenta el posible intercambio de trabajo.

### ¿Qué relación hay entre $Q_p$ y $Q_v$ ?

Como ya has visto antes,  $Q_p = Q_v + P\Delta V$ . Utilizando la ecuación de los gases ( $PV = nRT$ ) y teniendo en cuenta que el proceso es a presión constante:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Es decir, si en una reacción química hay la misma cantidad de sustancia en reactivos y en productos ( $\Delta n=0$ ), al producirse no cambia la cantidad de sustancia, ni, en consecuencia, la presión generada en el mismo volumen de recipiente (¡hay el mismo número de partículas!), por lo que en ese caso  $Q_p = Q_v$ .

A.1. Si quemamos un gramo de propano a 25°C y 1 atm de presión, se liberan 50,45 kJ. Indica: a) La entalpía de combustión de 1 mol de propano en esas condiciones; b) La variación de energía interna que acompaña a la combustión de 1 mol de propano.

### 3.1. Ecuaciones termoquímicas. Diagramas entálpicos.

La *ecuación termoquímica* es la representación de un proceso en el que, además de las sustancias que intervienen y los coeficientes estequiométricos apropiados para cada una de ellas, se especifica el estado físico en el que se encuentra cada sustancia y la cantidad de calor que interviene en el proceso.

Se indica también la presión y la temperatura a la que se realiza.

Como la mayor parte de las reacciones se producen a presión constante, el calor se expresa como  $\Delta H$ .

- Si para pasar de reactivos a productos el sistema cede calor al entorno, el proceso se denomina *exotérmico* y  $\Delta H_R < 0$ .

Ejemplo:  $2 \text{ NO (g)} + \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ NO}_2 \text{ (g)}; \Delta H_R = - 113 \text{ kJ}$

- Si para pasar de reactivos a productos el sistema absorbe calor del entorno, el proceso se denomina *endotérmico* y  $\Delta H_R > 0$ .

Ejemplo:  $\text{MnO}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{MnO} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}); \Delta H_R = 134 \text{ kJ}$

Una forma muy habitual de visualizar la diferencia entre el nivel energético de los productos y los reactivos es utilizando los *diagramas entálpicos*. Sobre el eje vertical se representan gráficamente las entalpías de los reactivos y los productos; como lo que interesa es la diferencia entre esos valores y no el valor absoluto de las entalpías, la escala de energías suele tener un origen arbitrario.

En los procesos exotérmicos ( $\Delta H_R < 0$ ) el valor de la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos; mientras que en los procesos endotérmicos ( $\Delta H_R > 0$ ) el valor de la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos.

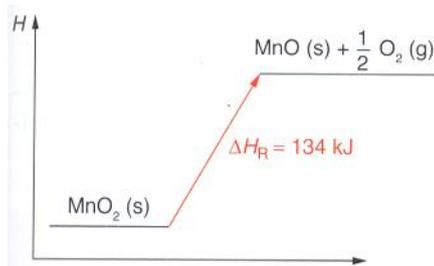


Fig. 3.8. Proceso endotérmico ( $\Delta H_R > 0$ ).

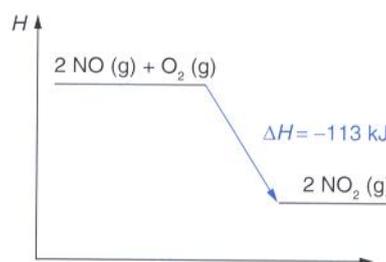


Fig. 3.9. Proceso exotérmico ( $\Delta H_R < 0$ ).

### 3.2. Entalpías de formación y entalpía de reacción.

Al ser la entalpía una función de estado, su variación vendrá dada por la diferencia entre su valor final y su valor inicial. En los procesos químicos el valor final de la entalpía será el correspondiente a la entalpía de los productos y el valor inicial, al de los reactivos:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$$

Pero, ¿cómo podemos calcular la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos?

Por convenio se considera que es cero la entalpía de los elementos y de las moléculas diatómicas de los elementos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) cuando están a presión de 1 atmósfera y  $25^\circ \text{C}$  ( $298 \text{ K}$ ), que se consideran *condiciones estándar*. A partir de esa premisa, y estudiando los cambios de entalpía que se producen cuando se forma 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos (en su estado de agregación más estable), se obtendría la *entalpía de formación* de dicho compuesto en esas condiciones de presión y temperatura.

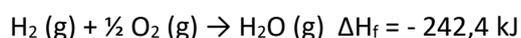
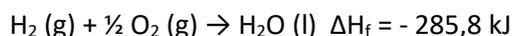
Por ejemplo, en la combustión de un mol de carbono en condiciones estándar, se sabe que se desprenden  $393,5 \text{ kJ}$ :  $\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) \Delta H_R = -393,5 \text{ kJ}$

Al aplicar la ecuación:  $\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}}$ , quedará  $\Delta H_R = \sum H_{\text{productos}}$  ya que en este caso todos los reactivos son elementos en su estado estable y su entalpía de formación es cero.

Es decir, la variación de entalpía de esa reacción equivale al calor que se ha liberado en la formación del  $\text{CO}_2$  a partir de sus elementos, de donde se deduce que la entalpía de formación del  $\text{CO}_2$  en esas condiciones equivale a  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ :  $\Delta H_R \equiv \Delta H_f (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ .

Se define la *entalpía estándar de formación* de un compuesto,  $\Delta H_f^\circ$  como el cambio de calor que resulta de la formación de un mol de ese compuesto a partir de sus elementos en sus estados de agregación más estables a  $1 \text{ atm}$  y  $25^\circ \text{C}$ .

Es importante especificar el estado de agregación de las sustancias con las que se está trabajando, ya que los valores que se obtienen pueden ser diferentes. Así, por ejemplo, las entalpías de formación del agua son distintas si consideramos el agua en estado líquido (condiciones estándar) o la consideramos en estado gaseoso:



Los valores numéricos de las entalpías de formación de los compuestos más significativos están tabulados y por tanto son datos conocidos (Anexo I).

La *entalpía de una reacción química* equivale al calor que desprende o absorbe el sistema cuando se produce dicha reacción a presión constante.

Conociendo la entalpía de formación de los reactivos y de los productos, podemos calcular cuánto ha variado la entalpía de esa reacción; es decir:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum H_{\text{productos}} - \sum H_{\text{reactivos}} \Leftrightarrow \Delta H_R = \sum n_p \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

Que es una manera indirecta, pero fácil y sencilla, de determinar el calor que se transfiere a presión constante en una reacción química a partir del contenido energético de las sustancias que intervienen en dicho proceso.

A.2. Halla, en condiciones estándar, la entalpía de la reacción:  $\text{Zn (s)} + \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \text{ (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$ . Datos:  $\Delta H_f^0(\text{HCl}) = -167,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{ZnCl}_2) = -415,9 \text{ kJ/mol}$ .

A.3. La descomposición térmica del clorato de potasio origina cloruro de potasio y oxígeno. Calcula el calor que se desprende cuando se obtienen 150 L de oxígeno medido a 25° C y 1 atm.

Datos:  $\Delta H_f^0(\text{KClO}_3) = -91,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_f^0(\text{KCl}) = -436 \text{ kJ/mol}$ .

### 3.3. Entalpía de procesos específicos.

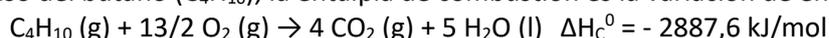
Algunas reacciones químicas en las que intervienen una serie de compuestos tienen importancia química o industrial, ya sea por la energía que se desprende o por el producto obtenido. Por ello, necesitamos conocer la variación de entalpía del proceso.

#### Entalpías de combustión.

Los compuestos orgánicos se queman con oxígeno y producen dióxido de carbono y agua. Si el compuesto tiene átomos de otros elementos distintos del carbono y del hidrógeno, se obtendrán, además, óxidos de dichos elementos (óxido de nitrógeno, de azufre, etc.). Muchas de estas reacciones se usan para obtener energía térmica.

La *entalpía de combustión estándar* de una sustancia es la variación de entalpía del proceso en el cual 1 mol de dicha sustancia reacciona con  $\text{O}_2$  para dar  $\text{CO}_2$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (l).

Por ejemplo, en el caso del butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), la entalpía de combustión es la variación de entalpía del proceso:



#### Entalpías de hidrogenación.

Los compuestos orgánicos insaturados (con dobles o triples enlaces) pueden captar moléculas de  $\text{H}_2$  y formar enlaces saturados. Es una reacción que se utiliza, por ejemplo, para saturar las grasas y evitar que se enrancien o para endurecerlas y facilitar su manipulación.

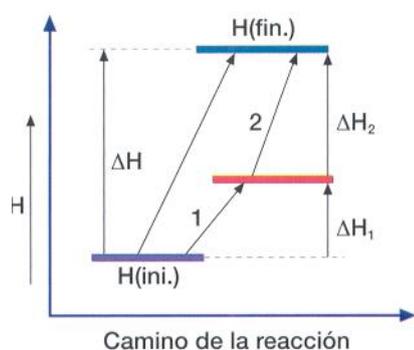
La *entalpía de hidrogenación estándar* de una sustancia es la variación de entalpía del proceso en el cual 1 mol de una sustancia insaturada capta  $\text{H}_2$  para convertirse en la sustancia saturada correspondiente.

Por ejemplo:  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)} \quad \Delta H^0 = -137 \text{ kJ/mol}$

### 3.4. Ley de Hess. Aditividad de las entalpías de reacción.

Al ser una función de estado, la variación de entalpía en un proceso químico solo depende de la diferencia del valor que tenga en los productos y en los reactivos.

Por eso, aunque la reacción transcurre en varias etapas, el calor absorbido o cedido por el sistema en dicho proceso solo depende de las entalpías de formación de los reactivos iniciales y de los productos finales, independientemente de las sustancias que se hayan podido formar en los pasos intermedios que constituyen el proceso global. Esto se puede ver claramente en el diagrama entálpico de la figura, del que se deduce:

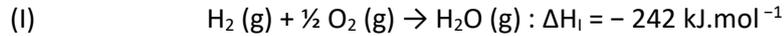


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

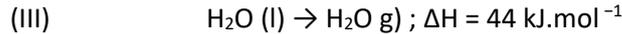
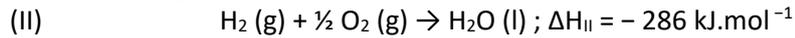
Expresión que constituye la formulación matemática de la llamada *ley de Hess*, o de la *aditividad de las entalpías de reacción*, enunciada por el físico ruso Germain Henry Hess en 1840.

«Cuando una reacción química se puede expresar como suma algebraica de dos o más reacciones, la variación de entalpía total es igual a la suma algebraica de las variaciones de entalpía que tienen lugar en cada una de las reacciones parciales»

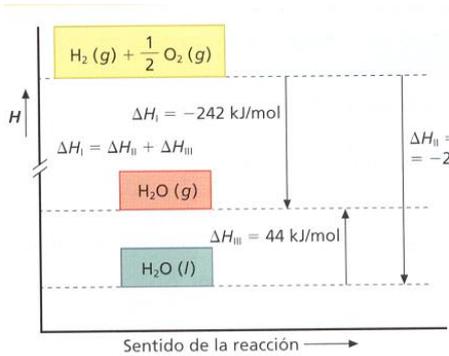
Así, por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno pueden reaccionar directamente formando vapor de agua, según la reacción:



También se puede obtener  $H_2O(g)$  realizando el proceso en una serie de pasos:



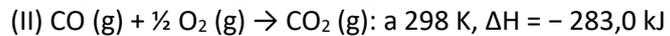
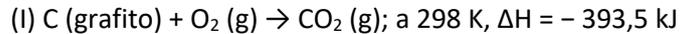
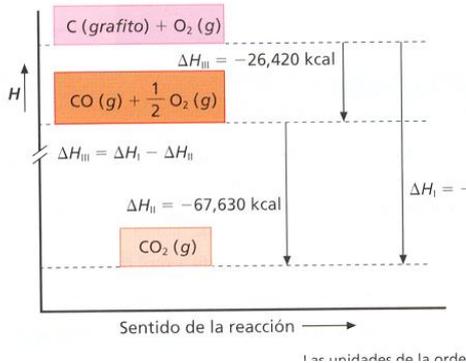
Si sumamos las  $\Delta H$  de los procesos (II) y (III), obtenemos:  $\Delta H_{II} + \Delta H_{III} = -286 + 44 = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta H_I$



El mismo valor que el determinado experimentalmente en el proceso I. Con experiencias semejantes a ésta, Germain H. Hess estableció en 1840 la llamada *ley de Hess*: «la variación de entalpía que tiene lugar en una reacción química es siempre la misma, tanto si la reacción se lleva a cabo en una etapa como si transcurre en varias». Esta ley es una consecuencia de la propiedad que, como función de estado, poseen tanto la entalpía como la energía interna.

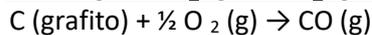
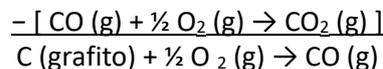
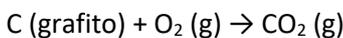
La ley de Hess nos permite combinar algebraicamente: sumar, restar, multiplicar por un número, dos o más ecuaciones termoquímicas, y de esta forma calcular los cambios de entalpía de un gran número de reacciones.

En muchas reacciones podemos calcular la variación de entalpía por medio de un calorímetro, por ejemplo:



Sin embargo, existen ocasiones en las que la determinación directa de la variación de entalpía presenta dificultades experimentales. Así, para el siguiente proceso:

$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$  a 298 K no se puede medir directamente el calor de reacción, porque es imposible convertir un mol de grafito completamente en CO sin que se formen cantidades apreciables de  $CO_2$ . Aquí, de acuerdo con la ley de Hess, podemos combinar algebraicamente (I) y (II):



Las entalpías se restan como las ecuaciones:

$$\Delta H_{III} = \Delta H_I - \Delta H_{II} = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ}$$

A.4. Calcula la entalpía de formación estándar del etino, sabiendo que las entalpías de combustión del C(s),  $H_2(g)$  y etino(g) son, respectivamente: -393,5; -285,5; y -1300 kJ/mol.

A.5. Los calores de combustión del 1,3-butadieno(g), el hidrógeno(g) y el butano(g) son, respectivamente: -2540; -285,5; y -2880 kJ/mol. Con estos datos, halla la variación de entalpía que se produce en la reacción de hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

### 3.5. Entalpías de enlace.

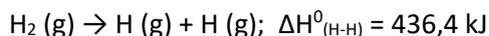
En los procesos químicos siempre hay formación de nuevas sustancias, lo que supone la ruptura de algunos enlaces de los reactivos y la creación de enlaces nuevos en los productos que se forman durante la reacción. Según esto, también se puede determinar si una reacción es exotérmica o endotérmica midiendo la energía que el sistema absorbe en la ruptura de los enlaces y la energía que el sistema libera cuando se forman los nuevos enlaces.

La *energía de enlace* o *entalpía de enlace* es el flujo de calor, en valor absoluto, que acompaña a la formación o ruptura de enlaces a partir de los átomos aislados en estado gaseoso y presión constante.

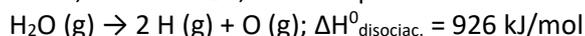
Para que los cálculos numéricos sean más sencillos, las energías de enlace se expresan en su valor absoluto, sin signo; por eso «suman» (absorben calor) cuando el enlace se rompe y «restan» (desprenden calor) cuando el enlace se forma, lo que se resume en la siguiente expresión:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{(\text{enlaces rotos})} - \sum \Delta H_{(\text{enlaces formados})}$$

Así, por ejemplo, la entalpía del enlace H-H de la molécula de H<sub>2</sub>, a 1 atm y 298 K, se expresa mediante la ecuación termoquímica:



En el caso de sustancias poliatómicas, como el H<sub>2</sub>O, resulta que:



Esto muestra que se necesitan 926 kJ para disociar un mol de vapor de agua en átomos de hidrógeno y oxígeno en estado gaseoso y para ello hay que romper dos enlaces covalentes O-H, luego la entalpía del enlace O-H es:  $\Delta H_{\text{O-H}}^0 = 926/2 = 463 \text{ kJ/mol}$ .

Por el contrario, la entalpía de formación de dicho enlace es  $-463 \text{ kJ}$ .

La entalpía de enlace es una magnitud que informa sobre la estabilidad del mismo. Cuanto mayor sea la entalpía necesaria para romper un enlace o mayor es la entalpía liberada en la formación del enlace más estable es dicho enlace.

Los valores de las entalpías, de un mismo tipo de enlace, varían de unas sustancias a otras diferentes. Así, por ejemplo, los valores de las entalpías de los enlaces C-C y C-H dependen del hidrocarburo del que se trate, por lo que los valores tabulados de las entalpías de enlace son valores promedio.

Las entalpías de enlace sirven también para determinar las entalpías de reacción utilizando la ley de Hess. No obstante, las entalpías de reacción, calculadas a partir de las entalpías de enlace, son menos fiables que las obtenidas a partir de las entalpías de formación, debido a que las entalpías de enlace son valores promedio del enlace en cuestión en moléculas de diversas sustancias.

Los valores numéricos de las energías de enlace más habituales también están tabuladas. En el anexo II se muestran algunos de ellos.

A.6. Determinar el calor que se desprende en la hidrogenación de etino a etano a partir de los datos del anexo 2.

A.7. Calcula la entalpía de la reacción:  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

a partir de: a) Las energías de enlace; b) Las entalpías de formación. Las energías de enlace y las entalpías de formación se encuentran en los anexos I y II.  $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{Cl}) = -82 \text{ kJ/mol}$ .

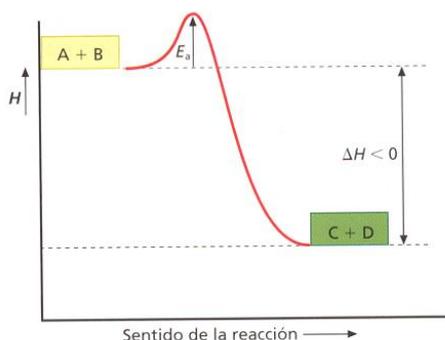
#### **4.- Espontaneidad de las reacciones químicas. Concepto de energía de activación.**

En la naturaleza hay cambios que tienen lugar espontáneamente, y otros que no. Uno de los objetivos de la termodinámica es predecir si al mezclar varios reactivos, en unas determinadas condiciones de presión, temperatura y concentración, se produce una reacción química o no.

Cuando una reacción tiene lugar en determinadas condiciones decimos que es una *reacción espontánea*. Un proceso que ocurre de forma espontánea, no se lleva a cabo en sentido opuesto, a menos que apliquemos energía al sistema.

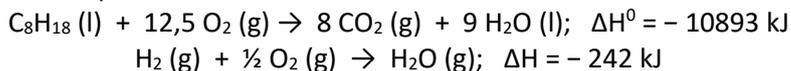
A simple vista, un gran número de reacciones químicas exotérmicas suceden de forma espontánea, como ocurre en las reacciones entre un ácido fuerte y una base fuerte, de los metales alcalinos con el agua, de oxidación de los metales, etc.

Igual que otros procesos naturales, también las transformaciones químicas se rigen por el principio de mínima energía, ya que en la mayoría de los casos los sistemas evolucionan hacia estados de menor contenido energético.



Aunque una reacción sea exotérmica, siempre hay que aportarle una energía para que comience; es la llamada energía de activación.

En ocasiones, aunque la energía de los productos es menor que la de los reactivos, el sistema parece no evolucionar espontáneamente, como cabría esperar según el principio de mínima energía. Por ejemplo, tanto la combustión del octano (que tiene lugar en el motor del automóvil) y la formación de agua se producen sin ayuda, pues son procesos exotérmicos:



No obstante, se necesita una cantidad infinitesimal de energía, llamada *energía de activación*, para que estas reacciones transcurran con una velocidad apreciable. En ambos casos basta con una chispa eléctrica para que la velocidad aumente considerablemente.

Otros procesos como los de fusión, disolución de algunas sales y la expansión de un gas en el vacío son procesos espontáneos, ya que los sistemas evolucionan en un sentido que se puede predecir, pero por sí mismos nunca retornan al estado inicial. La variación de entalpía que acompaña a estos procesos es positiva (en los dos primeros ejemplos) o cero (en el tercero), y hasta ahora, ningún proceso endotérmico parecía ser espontáneo. ¿Podemos seguir relacionando el principio de mínima energía con la espontaneidad de los procesos físicos o químicos?

#### 4.1. Segundo principio de la Termodinámica. Concepto de entropía.

El primer principio de la Termodinámica permite relacionar entre sí los diferentes tipos de energía, así como las energías de tránsito: calor y trabajo. Sin embargo, no nos da información acerca de la espontaneidad de los procesos, es decir, sabemos calcular las variaciones de energía de cualquier proceso, pero no podemos adivinar si dicho proceso será espontáneo o no.

Por lo tanto, es necesario establecer otra ley que nos permita predecir la orientación de un fenómeno químico. Surge así el *segundo principio de la Termodinámica*, que se puede enunciar como: «en los procesos espontáneos, el Universo tiende hacia un estado de mayor desorden».

Para poder utilizar este principio termodinámico es necesario definir una nueva magnitud, que se denomina *entropía*, *S*, y nos informa sobre el *grado de desorden* de un sistema.

La *entropía* es también una función de estado, cuya variación en los procesos reversibles que se realizan a temperatura constante, equivale a:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T}$$

donde *Q*, representa el calor intercambiado por el sistema en el proceso; *T* temperatura absoluta a la que se realiza el proceso y  $\Delta S$  la variación de entropía del sistema. La unidad de entropía en el SI es el J/K.

En los procesos irreversibles, y por tanto espontáneos, siempre se cumple:

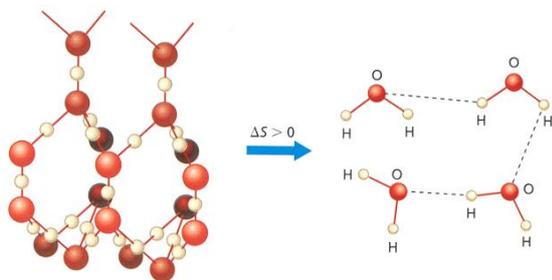
$$\Delta S > \frac{Q_{\text{reversible}}}{T}$$

Como hemos indicado, a escala microscópica, la entropía se interpreta como una medida del grado de desorden molecular del sistema. Cuanto mayor sea el orden interno de un sistema, más baja es su entropía. Así, como el estado gaseoso es más desordenado que el líquido o el sólido le corresponde una mayor entropía:

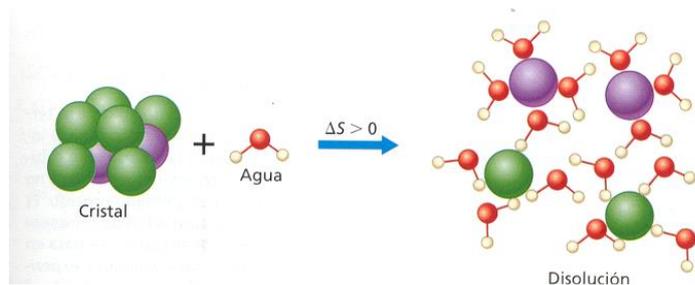
$$S_{\text{gas}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$$

Los siguientes procesos ponen de manifiesto la relación entre la espontaneidad y el aumento del desorden y, por tanto, de la entropía:

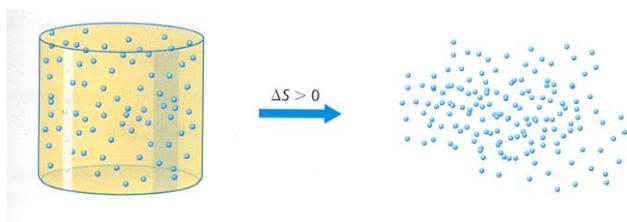
La fusión del agua, según la teoría cinética, es un proceso en el que mediante un aumento de la temperatura se



rompe la ordenación de las moléculas en el retículo cristalino, permitiendo un mayor grado de libertad o movimiento. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta, pues se pasa de un estado ordenado a otro más desordenado.



La disolución de una sal en agua es un proceso en el que se rompe, por acción del agua, la estructura iónica ordenada. Los iones hidratados quedan libres en disolución y aumenta, por tanto, el grado de desorden del sistema.



La expansión de un gas en el vacío es un proceso en el que se produce un aumento de desorden, y en consecuencia, un aumento de la entropía; el gas pasa de ocupar un volumen  $V$ , a ocupar un volumen mayor,  $V'$ , donde las moléculas están más separadas y se mueven con más libertad.

Estos procesos que evolucionan de forma espontánea, transcurren bruscamente en una sola etapa, y por tanto, son procesos irreversibles. En general, todas las transformaciones naturales son irreversibles. En todos los casos, para invertir el proceso es necesario efectuar un trabajo. Así, en la expansión de un gas ideal, para devolver el gas a su estado inicial es necesario comprimirlo, lo cual requiere un aporte de energía desde el exterior.

De acuerdo con lo dicho, podemos enunciar también el segundo principio de la Termodinámica diciendo: «*Todo sistema aislado evoluciona espontáneamente para adquirir un estado de entropía máxima, es decir, la entropía del universo aumenta*». Matemáticamente:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Entorno}} > 0$$

En realidad, lo que establece este principio es que la entropía del universo (y no la del sistema) es la que aumenta durante un proceso espontáneo. Por eso, pueden darse procesos espontáneos en los que el sistema se vuelva más ordenado (disminuya su entropía) siempre que el entorno aumente su desorden y en conjunto la entropía total del universo se incremente.

Por eso, para que sea espontánea una reacción química cuya variación de entropía es negativa (aumenta el orden del sistema), esta debe ser forzosamente exotérmica, de manera que el calor que libera al entorno produzca un incremento de entropía superior a lo que ha disminuido en el interior del sistema.

Como todos los procesos naturales son espontáneos, si consideramos que el universo en su conjunto equivale a un sistema aislado, se llega a la inquietante conclusión de que la entropía del universo está creciendo constantemente; y cuando alcance su valor máximo, ya no será posible ninguna transformación físico-química en su seno y se llegará a la denominada *muerte térmica* del universo.

A.8. Justifica si en los siguientes procesos se produce un aumento o una disminución de entropía del sistema:

- $\text{C}_5\text{H}_{12} (\text{l}) + 8 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 5 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- $\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$
- $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$
- $\text{Ca} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CaO} (\text{s})$
- $\text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$

#### 4.2. Entropía estándar.

Igual que ocurre con la entalpía, sólo podemos calcular cambios de entropía; de forma que, para tabular y determinar los valores absolutos de la entropía de una sustancia necesitamos:

- Establecer un estado estándar o normal.
- Definir un sistema de referencia de entalpía cero.

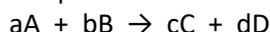
Así, llamamos *entropía estándar o normal*,  $S^0$ , de una sustancia a: «los valores de entropía medidos a 1 atmósfera de presión y a 25° C de temperatura»

Si a un mayor desorden hemos asignado un máximo de entropía, a un mayor orden corresponderá un mínimo de entropía. Siguiendo este razonamiento, establecemos el *tercer principio de la Termodinámica*: «la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos puros en el cero absoluto de temperatura, 0 K, es cero».

Este principio nos permite definir un sistema de referencia, y asignar, tanto a los elementos como a los compuestos, valores absolutos de entropía (Anexo III).

### 4.3. Entropía estándar de reacción.

El valor de  $\Delta S^0$  que acompaña a un proceso del tipo:



se puede calcular por medio de los valores absolutos de entropía estándar de los reactivos y productos, ya que la entropía es una función de estado:

$$\Delta S^0_{\text{reac}} = [c S_f^0(C) + d S_f^0(D)] - [a S_f^0(A) + b S_f^0(B)]$$

De forma general, podemos escribir:

$$\Delta S^0_{\text{reac}} = \Delta n_{\text{productos}} \cdot S_f^0(\text{productos}) - \Delta n_{\text{reactivos}} \cdot S_f^0(\text{reactivos})$$

Donde  $n_p$  y  $n_r$  representan el número de moles de reactivos y productos, respectivamente.

A.9. Halla la variación de entropía que tiene lugar en la combustión del metanol.

## 5.- Energía libre de Gibbs.

Para predecir si un proceso termodinámico va a ocurrir de forma espontánea hay que tener en cuenta el aspecto energético y el aspecto entrópico. Si el sistema evoluciona de forma que tiende a disminuir su entalpía ( $\Delta H_R < 0$ ) y a aumentar su entropía ( $\Delta S_R > 0$ ) podemos asegurar que esa reacción será espontánea.

Como no siempre se van a dar esas dos circunstancias favorables, se hace necesario relacionar en una sola magnitud la variación entálpica y la variación entrópica de un proceso químico.

Surge así la denominada *energía libre de Gibbs*, que se simboliza con la letra G, y se mide en julios como cualquier energía.

$$G = H - TS$$

La energía libre G no puede medirse experimentalmente pero es posible conocer la *variación de energía libre* de un proceso,  $\Delta G$ . Dicha variación nos va a indicar de forma definitiva la espontaneidad o no de una reacción química a una determinada temperatura, ya que engloba los dos aspectos que la hacen posible: el calor transferido en el proceso y el grado de desorden del sistema. Matemáticamente:

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

### 5.1. Variación de energía libre de Gibbs y espontaneidad.

Para que un proceso se realice, a una presión y temperatura constantes, la variación de energía libre de Gibbs debe ser menor o igual que cero:

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

De acuerdo con ello:

- Cuando la energía libre del sistema disminuye,  $\Delta G < 0$ , es decir, el valor de la energía libre final es menos que el inicial, *la reacción es espontánea*.
- Cuando la energía libre del sistema aumenta,  $\Delta G > 0$ , *la reacción no es espontánea*, ya que hay que comunicar energía desde el exterior para que se lleve a cabo.
- Cuando la energía libre del sistema es igual a cero,  $\Delta G = 0$ , *la reacción está en equilibrio*.

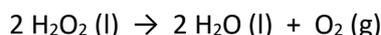
Un proceso será espontáneo cuando la variación de energía libre sea negativa,  $\Delta G < 0$ . Para estudiar la variación de la energía libre, hay que tener en cuenta dos factores:

- La disminución o aumento de entalpía,  $\Delta H$ .
- El aumento o disminución del desorden,  $\Delta S$ .

Si la variación que sufren ambas magnitudes,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , con los cambios de temperatura se considera despreciable, existen cuatro posibilidades diferentes. Vamos a estudiar cada una de ellas.

I. *Reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) con aumento de desorden ( $\Delta S > 0$ ).*

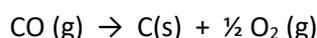
Por ejemplo, la reacción:



En estas reacciones, los términos  $\Delta H$  y  $-T\Delta S$  son ambos negativos, de manera que  $\Delta G$  resulta siempre negativo, a cualquier temperatura. En consecuencia, este tipo de reacciones son *siempre espontáneas*.

II. *Reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) con aumento de orden ( $\Delta S < 0$ ).*

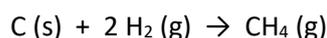
Por ejemplo, la reacción:



Aquí, los términos entálpico ( $\Delta H > 0$ ) y entrópico ( $-T\Delta S > 0$ ) contribuyen positivamente al valor de  $\Delta G$ . Por tanto, estas reacciones *no son espontáneas a ninguna temperatura*, ya que siempre  $\Delta G > 0$ .

III. *Reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ) con aumento de orden ( $\Delta S < 0$ ).*

Por ejemplo, la reacción:

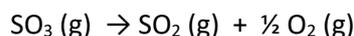


Ahora es el término entálpico ( $\Delta H < 0$ ) el que favorece la espontaneidad, mientras que el término entrópico ( $-T\Delta S > 0$ ) la desfavorece.

Por tanto, estas reacciones son *espontáneas a temperaturas lo suficientemente bajas* como para que la contribución negativa de  $\Delta H$  en la expresión de  $\Delta G$  domine sobre la contribución positiva del término  $-T\Delta S$ .

IV. *Reacciones endotérmicas ( $\Delta H > 0$ ) con aumento de desorden ( $\Delta S > 0$ ).*

Por ejemplo, la reacción:



La espontaneidad de estas reacciones está favorecida por el término entrópico ( $-T\Delta S < 0$ ) y desfavorecida por el término entálpico ( $\Delta H > 0$ ).

Estas reacciones son, pues, *espontáneas a temperaturas lo suficientemente altas* como para que la contribución negativa del término  $-T\Delta S$  domine sobre la contribución de  $\Delta H$ .

Podemos resumir todo lo anterior en la siguiente tabla:

$\Delta H$	$\Delta S$	Descripción del proceso	Temp.	$\Delta G$	Espontaneidad	Ejemplo
< 0	> 0	Exotérmico y produce desorden	Cualquiera	$\Delta G < 0$	Espontáneo	$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$
> 0	< 0	Endotérmico y produce orden	Cualquiera	$\Delta G > 0$	No espontáneo	$\text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g})$
< 0	< 0	Exotérmico y produce orden	Baja	$ \Delta H  >  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G < 0$	Espontáneo	$\text{HCl} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s})$
			Alta	$ \Delta H  <  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G > 0$	No espontáneo	
> 0	> 0	Endotérmico y produce desorden	Baja	$ \Delta H  >  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G > 0$	No espontáneo	$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$
			Alta	$ \Delta H  <  T\Delta S  \Rightarrow \Delta G < 0$	Espontáneo	

A.10. Calcula a qué temperatura será espontánea la reacción de descomposición del carbonato de calcio, según la reacción:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , sabiendo que, para esta reacción,  $\Delta H^\circ = + 177,8 \text{ kJ}$  y  $\Delta S^\circ = 10,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

### 5.2. Energía libre de Gibbs estándar de formación.

La energía libre es una función de estado, al igual que la entropía y la entalpía; por ello, podemos combinar algebraicamente las ecuaciones químicas, y de esta forma calcular la energía libre de un gran número de reacciones. Puesto que sólo tiene sentido termodinámico la variación de energía libre, debemos definir unas condiciones normales o estándar, (25° C de temperatura y 1 atmósfera de presión) y asignar un valor cero a la energía libre. Por convenio, el valor cero de energía libre se asigna a la energía libre de formación de los elementos, en condiciones normales y en su forma más estable.

La energía libre estándar de formación de un compuesto se define como el cambio de energía libre que acompaña al proceso de formación de un mol de dicho compuesto en su estado estándar, a partir de sus elementos en sus estados estándar e indica la tendencia que tienen los elementos a formar un determinado compuesto, a 1 atm de presión y a 25° C. (Anexo V).

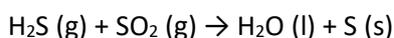
### 5.3. Energía libre estándar de reacción.

La variación de energía libre normal o estándar que acompaña a cualquier proceso puede determinarse a partir de las energías libres estándar de formación de todas las sustancias que intervienen en él.

$$\Delta G_f^\circ = \sum(n_p \cdot \Delta G_{f,p}^\circ) - \sum(n_R \cdot \Delta G_{f,R}^\circ)$$

Donde  $n_p$  y  $n_R$  representan el número de moles de productos y reactivos respectivamente.

A.11. Ajusta la siguiente reacción:



Y a partir de los siguientes datos termodinámicos, todos en condiciones estándar, calcula las variaciones de entalpía, entropía y energía libre cuando reacciona 1 mol de  $\text{SO}_2$  con un exceso de  $\text{H}_2\text{S}$ . Indica, además, si la reacción es o no espontánea en esas condiciones.

Entalpías normales de formación (kJ/mol):  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = - 22,15$ ;  $\text{SO}_2(\text{g}) = - 296,4$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = - 285,5$

Entropías normales (J/mol · K):  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 205,6$ ;  $\text{SO}_2(\text{g}) = 247,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 70,2$ ;  $\text{S}(\text{s}) = 31,8$

## 6.- Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas.

Muchas reacciones químicas son interesantes porque permiten obtener nuevas sustancias; en otras, el interés está en las transferencias energéticas que las acompañan, como ocurre por ejemplo, con los combustibles.

### 6.1. Los combustibles.

Son sustancias que reaccionan produciendo gran cantidad de energía en forma de calor que se puede utilizar directamente, por ejemplo, en las calefacciones o transformar en energía mecánica, como en los motores de los vehículos, o en energía eléctrica para diversos usos.

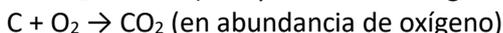
La mayor parte de la energía que actualmente se destina a usos domésticos e industriales y a la producción de otras energías (por ejemplo, energía eléctrica) procede de reacciones de combustión de los llamados combustibles fósiles (carbón, gas natural, derivados del petróleo).

Se denominan reacciones de combustión aquellas en las que una sustancia, denominada combustible, en presencia de otra, que recibe el nombre de comburente, arde desprendiendo calor y, en ocasiones, luz.

Se trata, por tanto, de reacciones *exoenergéticas*. Los combustibles más frecuentes son los de tipo fósil (carbón y derivados del petróleo), la madera, algunos alcoholes (metanol, etanol)... y el comburente es el oxígeno en forma molecular ( $\text{O}_2$ ).

Aunque hemos definido anteriormente el concepto de entalpía de combustión, conviene matizar aquí otro concepto muy usual en la técnica. Es el llamado *poder calorífico* de un combustible ( $P_c$ ), entendido como: «la entalpía de la reacción de combustión de 1 kg del combustible, si éste es sólido o líquido, o de 1 m<sup>3</sup> si es gas»  
Cuanto mayor sea el poder calorífico de un combustible mayor será su eficacia.

Dentro de los carbones naturales son la hulla y la antracita los más utilizados como combustibles. Los valores de su  $P_c$  oscilan entre 29,5 y 37,6 kJ/g, correspondiendo a la antracita los valores más altos. Los usos domésticos y las centrales termoeléctricas, además de la producción de coque a partir de la hulla, son sus aplicaciones como combustibles:



Además del CO (sustancia muy tóxica) o del CO<sub>2</sub> (gas que contribuye al efecto invernadero), se generan otros productos residuales gaseosos como son óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno, consecuencia de las impurezas presentes en todos los carbones naturales. Estos óxidos de azufre y nitrógeno son causantes de la llamada lluvia ácida, de efectos gravemente perniciosos en la flora, en las aguas de los ríos y lagos, en el manto fértil del suelo y hasta en el patrimonio arquitectónico de un país.

Lo mismo sucede en la combustión de hidrocarburos (gases licuados del petróleo, gasolinas, gasóleos...): como residuos del proceso se generan monóxido o dióxido de carbono (según la mayor o menor presencia de oxígeno), agua, óxidos de azufre y de nitrógeno, y en casos óxidos de metales pesados. Sustancias, todas ellas, contaminantes de la atmósfera. De ello hablaremos en el siguiente epígrafe.

## **6.2. Problemas derivados del uso de los combustibles fósiles.**

La utilización de los combustibles fósiles plantea dos problemas:

a) *La formación de nuevos combustibles fósiles*, ya que el ritmo actual de consumo de los recursos fósiles existentes es muy superior al de su formación, si es que se está llevando a cabo en las capas profundas del planeta, por lo que los combustibles fósiles son *fuentes de energía no renovables*.

b) *Los efectos ambientales que producen*, que principalmente son dos:

- *La lluvia ácida*. Las impurezas de azufre que acompañan a los combustibles, en mayor medida al carbón y al petróleo y en menor al gas natural, dan lugar a que se produzcan óxidos de azufre. Pero, además, las altas temperaturas que se alcanzan en los procesos de combustión hacen que pueda reaccionar el nitrógeno con el oxígeno existente en el aire utilizado para la reacción de combustión y se originen óxidos de nitrógeno. Los óxidos de azufre y de nitrógeno reaccionan con el vapor de agua de las nubes y forman los ácidos sulfúrico y nítrico, que originan la lluvia ácida, que produce daños irreparables en la vegetación y en los materiales de construcción de los edificios y, también, contribuye a solubilizar en el suelo sales inicialmente insolubles con la consiguiente solubilización de iones metálicos peligrosos para la salud como los de Pb, Cd o Zn.

- *El aumento del efecto invernadero*. Dado que la combustión del carbón o de los hidrocarburos del petróleo y del gas natural originan el gas dióxido de carbono que se expulsa a la atmósfera, resulta que este gas no es transparente a la radiación solar reemitida por el suelo, después de que ésta haya incidido sobre el mismo, lo cual se traduce en que por dicha interacción parte de la radiación solar no escapa de la atmósfera hacia el espacio exterior y es devuelta hacia la superficie de la Tierra, lo que ocasiona un aumento de la temperatura del medio ambiente y por ello un aumento del efecto invernadero del planeta, lo cual es también una causa del previsible *cambio climático* que se esté produciendo.

## **6.3. Valor energético de los alimentos.**

Un ser vivo necesita alimentarse para obtener energía y realizar sus funciones vitales. Las reacciones químicas implicadas en la obtención de energía química por un ser vivo provienen de las transformaciones bioquímicas exotérmicas que sufren los alimentos después de ser ingeridos por el organismo.

*Valor energético de un alimento* es la variación de entalpía que proporciona la degradación del mismo por combustión completa de 1 g de dicho alimento. Se expresa en kJ/g.

Un adulto sano y activo debe recibir un aporte alimenticio diario que ocasione alrededor de 130 kJ/kg, para que así pueda realizar de una forma correcta sus funciones vitales.

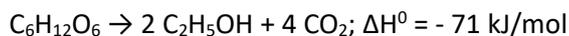
El carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno son los principales elementos químicos constituyentes de los alimentos, los cuales están formados por glúcidos (azúcares, pan, galletas), lípidos (aceites y grasas) y proteínas (carnes y pescados).

Existen dos tipos de transformaciones bioquímicas exotérmicas que aseguran la producción de energía en los seres vivos, y son:

- las reacciones de fermentación.
- las reacciones de metabolismo (combustión lenta) de los alimentos.

En cuanto a las posibles reacciones de fermentación, la *fermentación alcohólica* de un glúcido mediante la acción de levaduras es una reacción química conocida desde la antigüedad para la obtención de bebidas alcohólicas.

En el caso de la fermentación de la glucosa, de fórmula  $C_6H_{12}O_6$ , se obtiene etanol y es un proceso exotérmico que responde a la ecuación:



En el *metabolismo*, la combustión de los alimentos tiene lugar mediante la acción del oxígeno y conduce esencialmente a la formación de dióxido de carbono y agua para el caso de la combustión de glúcidos y lípidos, mientras que la degradación de proteínas produce urea.

Así, la combustión completa de la glucosa en el organismo responde a la ecuación termoquímica:



Termoquímicamente, la entalpía de reacción por la combustión completa de un alimento es la misma si la reacción química tiene lugar en el organismo de un ser vivo de una forma lenta, como si se quemara el alimento en un calorímetro, por ello se puede construir una tabla de valores energéticos de los alimentos con la ayuda de un calorímetro.

Se llama *dieta alimenticia* a la cantidad de alimentos que consume una persona en un período de tiempo, que puede ser un día o una semana.

Alimento	Valor Energético Teórico (kJ/kg)	Valor energético utilizado en el en el organismo (kJ/kg)
Glúcidos	17,6	17
Lípidos	39,5	38
Proteínas	23,6	17

No obstante, hay que tener en cuenta que en la realidad la degradación de los alimentos en un ser vivo no es completa, pues el organismo sólo puede utilizar una parte de la energía disponible en los alimentos. Por eso, en las tablas de valores energéticos se dan los valores teóricos obtenidos por un calorímetro y los valores reales aprovechados por el organismo.

## ANEXO I

ENTALPÍAS DE FORMACIÓN, $\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol), DE ALGUNAS SUSTANCIAS			
Compuesto	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Compuesto	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Al (s)	0	Cl <sub>2</sub> (g)	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.669,8	HCl (g)	-92,30
S <sub>(rombico)</sub>	0	HCl (aq)	-167,2
SO <sub>2</sub> (g)	-296,9	Cu (s)	0
SO <sub>3</sub> (g)	-395,2	CuO (s)	-156,1
H <sub>2</sub> S (g)	-22,1	CuCl <sub>2</sub> (s)	-205,9
Br <sub>2</sub> (l)	0	Fe (s)	0
Br <sub>2</sub> (g)	30,71	FeO (s)	-271,9
HBr (g)	-36,4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-822,7
CaO (s)	-635,5	Mg (s)	0
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795,8	MgO (s)	-601,7
C <sub>(grafito)</sub>	0	Hg (l)	0
C <sub>(diamante)</sub>	2,88	HgO (s)	-90,7
C (g)	718,4	HgS (s)	-58,2
CH <sub>4</sub> (g)	-74,8	N <sub>2</sub> (g)	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,68	N (g)	472,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103,85	NH <sub>3</sub> (g)	-46,19
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124,7	NH <sub>3</sub> (aq)	-80,29
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,30	NH <sub>4</sub> Cl (s)	-314,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,70	NO (g)	90,37
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	49,0	NO <sub>2</sub> (g)	33,84
CH <sub>3</sub> OH (g)	-201,2	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,66
CH <sub>3</sub> OH (l)	-238,6	O <sub>2</sub> (g)	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (g)	-235,1	O (g)	247,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (l)	-277,7	H <sub>2</sub> O (l)	-285,8
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1.273	H <sub>2</sub> O (g)	-241,8
CH <sub>3</sub> COOH (l)	-487,0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,8
CO (g)	-110,5	Ag (s)	0
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	Ag <sub>2</sub> O (s)	-31,5
K (s)	0	Na (s)	0
KCl (s)	-435,9	NaCl (s)	-411,1
KOH (s)	-424,8	I <sub>2</sub> (s)	0
I <sub>2</sub> (g)	62,25	HI (g)	25,9

## ANEXO II

ENERGÍAS DE LOS ENLACES MÁS FRECUENTES	
Enlace	Energía (kJ/mol)
H-H	436
C-C	347
O=O	497
N≡N	945
F-F	155
Cl-Cl	242
Br-Br	192
C≡N	887
C=O	735
I-I	151
C=C	610
C≡C	830
C-H	415
N-H	389
O-H	460
O-O	152
C-O	355
C-N	285
N-N	163
N=N	412
F-H	563
Cl-H	431
Br-H	365
I-H	299
C-Cl	335
C-Br	280
C=N	615

### ANEXO III

VALORES DE ENTROPÍA MOLAR ESTÁNDAR, $S^\circ$ , PARA ALGUNAS SUSTANCIAS DE INTERÉS					
Sólidos	$S^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Líquidos	$S^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Gases	$S^\circ$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
Ag	42,53	Hg	76,98	NH <sub>3</sub>	191,86
Al	28,23	H <sub>2</sub> O	69,70	H <sub>2</sub>	130,15
Fe	27,07	NH <sub>3</sub>	109,67	O <sub>2</sub>	204,34
Ca	41,49	HCl (aq)	54,92	N <sub>2</sub>	190,85
Na	51,33	Br <sub>2</sub>	151,79	Cl <sub>2</sub>	222,20
Mg	32,40	HNO <sub>3</sub> (l)	155,08	F <sub>2</sub>	205,58
Sn	51,29	HNO <sub>3</sub> (aq)	145,95	CO	197,24
FeO	53,79	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	17,10	H <sub>2</sub> O	188,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,65	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	190,60	CO <sub>2</sub>	212,92
CaO	39,61	BCl <sub>3</sub>	208,5	HCl	106,06
Ag <sub>2</sub> O	121,30	Cs <sub>2</sub>	150,54	SO <sub>2</sub>	247,70
PbO	67,55	CH <sub>3</sub> COOH	159,29	SO <sub>3</sub>	255,37
HgO	70,22	HCN	112,46	H <sub>2</sub> S	204,95
ZnO	50,16	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (urea)	173,26	CH <sub>4</sub>	185,56
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	148,99	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	160,13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	218,72
Ca(OH) <sub>2</sub>	75,89	CH <sub>3</sub> OH	126,35	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	269,01
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	92,57	CCl <sub>4</sub>	213,71	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	308,99
ZnCl <sub>2</sub>	108,00	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	143,86	He	126,039
NH <sub>4</sub> Cl	94,24	HCOOH	163,05	Ne	146,214

### ANEXO IV

ENERGÍAS LIBRES DE FORMACIÓN ESTÁNDAR, $\Delta G_f^\circ$ , DE ALGUNAS SUSTANCIAS			
Compuesto inorgánico	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	Compuesto orgánico	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)
H <sub>2</sub> O (g)	-227,85	CH <sub>4</sub>	-50,62
H <sub>2</sub> O (l)	-236,40	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-32,78
NH <sub>3</sub> (g)	-16,58	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-23,41
HCl (g)	-94,95	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-15,65
HCl (aq)	-130,73	CCl <sub>4</sub>	-63,8
HBr (g)	-53,04	CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub> (urea)	-196,49
HNO <sub>3</sub> (l)	-79,65	CH <sub>3</sub> OH	-165,67
NaCl	-382,76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-168,05
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.262,59	CH <sub>3</sub> COOH	-391,15
CaCO <sub>3</sub> (calcita)	-1.124,98	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (á. oxálico)	-695,56
CaCl <sub>2</sub>	-747,68	HCN (l)	120,93
Ca(OH) <sub>2</sub>	-893,76	CS <sub>2</sub> (g)	64,84
CO	-136,81	CF <sub>4</sub>	-633,01
CO <sub>2</sub>	-393,06	CHCl <sub>3</sub>	-66,72