

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

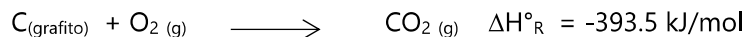
V.2 LOS CALORES DE FORMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN.

Entalpía estándar de formación y de reacción

La importancia de las entalpías estándar de formación es que, cuando se conocen sus valores, se puede calcular la entalpía estándar de reacción, ΔH°_R . Sin embargo, no es posible medir el valor absoluto de entalpía de una sustancia, sólo se determinan valores relativos con respecto de una referencia arbitraria. Los químicos han acordado un punto de referencia arbitrario para la entalpía "a nivel del mar", para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de **entalpía estándar de formación** (ΔH°_f). Se dice que las sustancias están en estado estándar a 1 atm y 25 °C, de ahí el término de "entalpía estándar". El exponente "°" representa las condiciones estándar, y el subíndice "f" significa formación. Con base en esta referencia, la **entalpía estándar de formación** de un compuesto se define como "el cambio de calor relacionado cuando se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm y 25°C". Se ha establecido por convención que el calor de formación de cualquier elemento sin combinar es igual a cero.

Para utilizar la ecuación **3**, a fin de calcular ΔH°_R debemos conocer los valores de ΔH°_f de los compuestos que participan en la reacción. Se puede determinar estos valores mediante la aplicación del método directo o indirecto (Ley de Hess). El método directo se utiliza para medir ΔH°_f de compuestos que se sintetizan con facilidad a partir de sus elementos y la Ley de Hess (método indirecto) se estudiará en la sección IV.5.

Suponer que se desea conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono. Para esto se necesita medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono:



Por experiencia, se sabe que esta reacción de combustión se completa fácilmente. A partir de la ecuación **3** se puede escribir:

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) - [\Delta H^\circ_f \text{C}_{(\text{grafito})} + \Delta H^\circ_f \text{O}_2 (\text{g})] = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables de los elementos, se determina que $\Delta H^\circ_f \text{C}_{(\text{grafito})}$ y $\Delta H^\circ_f \text{O}_2 (\text{g})$ tienen un valor de cero. Por lo tanto

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_2 (\text{g}) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

La asignación arbitraria de cero para ΔH°_f de cada elemento en su forma más estable en el estado estándar no afecta los cálculos en modo alguno. Recordar que el interés de la termoquímica radica sólo en los cambios de entalpía, ya que pueden determinarse experimentalmente, lo que no sucede con los valores absolutos de entalpía. La selección del cero como "nivel de referencia" para la entalpía facilita los cálculos.

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

En la tabla V.1, se muestran las entalpías estándar de formación para varios elementos y compuestos. Observe que, aunque el estado estándar no especifica una temperatura, siempre utilizaremos para el análisis los valores ΔH_f° medidos a 25°C debido a que la mayoría de los datos termodinámicos se recaban a esta temperatura.

Tabla V.1. Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 258 °C (Chang, 2010)

Como la combustión es un tipo especial de reacción que presenta ciertas sustancias en

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

presencia de oxígeno, produciendo bióxido de carbono y vapor de agua, así como luz y calor, se define el **calor de combustión** como *el calor que se libera al quemar totalmente 1 mol de una sustancia en presencia de oxígeno, a 1 atmósfera de presión y 25°C de temperatura* (condiciones estándar) (Mariano, 2009).

Una **reacción de combustión** es aquella en la cual la sustancia reacciona con el oxígeno, por lo general con la liberación de calor y luz, para producir una flama. Las reacciones entre el magnesio y el azufre con el oxígeno, descritas anteriormente, son reacciones de combustión. Otro ejemplo es la combustión del propano (C₃H₈) , un componente del gas natural que se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica:



Ejemplo:

Calcular el calor de combustión e indica si se desprende o absorbe, a partir de los calores estándar de formación de cada una de las sustancias que participan en la siguiente ecuación química:



$$\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -57.05 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -94.1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68.32 \text{ Kcal/mol}$$

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

Solución

Se debe tener en cuenta que los calores estándar de formación son por mol de sustancia y considerar el número de moles de cada una de ellas en la reacción; es decir, multiplicar el respectivo ΔH°_f por el coeficiente resultante del balanceo en la ecuación.

Recordar: $\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ reactivos}$

$$\Delta H^\circ_R = [2 \Delta H^\circ_f \text{CO}_2(g) + 4 \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(l)] - [2 \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{OH}(l)]$$

$$\Delta H^\circ_R = [2(-94.1 \text{ Kcal/mol}) + 4(-68.32 \text{ Kcal/mol})] - [2(-57.05 \text{ Kcal/mol})]$$

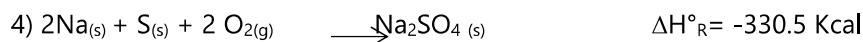
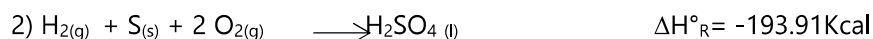
$$\Delta H^\circ_R = -347.38 \text{ Kcal}$$

Como el calor de reacción es **negativo** es una reacción **exotérmica**

V.3 LA LEY DE HESS

Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo con demasiada lentitud o suceden reacciones secundarias que producen otras sustancias además del compuesto de interés. En estos casos los valores de ΔH°_f se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en **la ley de Hess**, conocida también como la segunda ley de la termoquímica. La ley de Hess establece "cuando *los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*". La ley de Hess establece "cuando *los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*". Debido a que **H** es una función de estado, **ΔH** sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos), por lo tanto, el cambio de entalpía es el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios. En el siguiente ejemplo se indica la aplicación de esta ley.

Ejemplo:



Solución

Para resolver este problema es necesario tratar algebraicamente las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 de forma que con ellas sea posible llegar a la ecuación deseada, teniendo cuidado, de que lo que se considere para cada ecuación en particular, se aplique también al calor de reacción correspondiente.

Una forma de solución es seleccionar las ecuaciones que contengan las dos sustancias de la izquierda (reactivos) de la ecuación a la que se desea llegar, y en este caso son las ecuaciones 2 y 3 y