III.- CALOR Y TRABAJO

pfernandezdiez.es

III.1.- NATURALEZA FÍSICA DEL CALOR

Hasta el siglo XIX una teoría consideraba al calor como una sustancia indestructible y sin peso, llamado *calórico*; la temperatura indicaba una cierta mezcla de calórico con la materia.

Otra teoría consideraba al calor como *algo* relacionado con el movimiento, bien de partículas o de un fluido difundido por toda la materia.

Actualmente se considera, desde un punto de vista cinético, que el calor viene ligado a:

- *La vibración mecánica de la materia (fonones)*
- *Un transporte de partículas dotadas de energía (moléculas, electrones, etc.*

Se transmite en sólidos por conducción, en líquidos por conducción y convección, en gases por conducción, convección y radiación y en el vacío por radiación en forma de ondas electromagnéticas.

Se sabe por la experiencia, que cuando un cuerpo caliente se pone en contacto con uno frío, el primero se enfría y el segundo se calienta, hasta que ambos igualen sus temperaturas. Se ha producido, pues, una transferencia de energía del cuerpo caliente al frío; esta energía así transferida se llama calor; el cuerpo caliente ha disminuido su energía interna, y el cuerpo frío la ha aumentado. En esta definición viene implícito el hecho de que un cuerpo no contiene calor, sino que denominamos con este término la energía, en tanto cruza los límites, es decir, el calor es un fenómeno transitorio y, por lo tanto, *el calor no es una función de estado*.

Si tenemos un cuerpo caliente como sistema A y un cuerpo frío como sistema B, ni A ni B contienen calor, pero al ponerlos en contacto térmico el calor se transfiere desde A hasta B, (régimen transitorio), hasta lograr el equilibrio de temperaturas, (régimen estacionario); al final del proceso ninguno de los sistemas contiene calor.

Se define el calor *sensible* como aquel que va asociado a cambios de temperatura, mientras que el calor *latente* se considera asociado a efectos caloríficos propios de reacciones químicas, cambios de fase, etc, en los que la temperatura permanece constante.

Unidades: 1 caloría = 4,186 Joules es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1°C la temperatura de un gramo de agua desde 14,5°C hasta 15,5°C a la presión normal

Capacidad calorífica.- Vamos a considerar un sistema cuyo estado viene especificado por su temperatura T y por un conjunto de parámetros macroscópicos x, como la presión p y el volumen v. Si el sistema está inicialmente a la temperatura T y absorbe una cantidad infinitesimal de calor ΔQ en tanto permanece constante el parámetro x, la temperatura del sistema variará en una magnitud infinitesimal ΔT que dependerá de la naturaleza del sistema, y también, en general, de los parámetros T y x que definen el estado macroscópico inicial del mismo.

Se define la capacidad calorífica como la cantidad de calor necesaria para modificar la temperatura del sistema desde T_1 a T_2, es decir:

$$C_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1}$$

y en el límite:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

Calor específico.- La cantidad de calor dQ que debe aplicarse a un sistema homogéneo para producir una variación determinada de temperatura dT debe ser lógicamente proporcional a la masa total del sistema; por lo tanto es conveniente definir lo que se conoce como calor específico, que es una magnitud que depende sólo de la naturaleza de la sustancia considerada, pero no de la cantidad presente; para ello basta dividir la capacidad calorífica C_x de la sustancia, por el correspondiente número de gramos o moles.

- *La capacidad específica por unidad de masa ó calor específico c_x viene dado por:*

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

- *Si se toma como unidad de masa el mol, se tiene el calor molar:*

$$c_m = \frac{C_x}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \frac{M}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

que viene dado en, Joules / mol°K, ó en, calorías / mol°K, siendo M el peso molecular.

El valor de estas magnitudes depende del tipo de proceso que el sistema haya experimentado du-

rante la absorción de calor, siendo los más importantes los llamados a $\begin{cases} \text{- presión constante } c_p \\ \text{- volumen constante } c_v \end{cases}$ que, generalmente, varían con la temperatura.

De acuerdo con lo anterior, la cantidad de calor absorbida por el sistema al aumentar su temperatura de T_1 a T_2 es:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C\ dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_x\ dT = n \int_{T_1}^{T_2} c_m\ dT = \frac{m}{M} \int_{T_1}^{T_2} c_m\ dT$$

Como normalmente se trabaja en determinados intervalos térmicos se puede definir el calor específico medio $\hat{c}_x$ en el intervalo de temperaturas T_1 y T_2 en la forma:

$$\hat{c}_x = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_x\ dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_x\ dT$$

La capacidad calorífica C_x es función de la temperatura y se puede poner en la forma:

$$C = a + b\ T + c\ T^2 + ...$$

por lo que el valor de Q será:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C\ dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + b\ T + c\ T^2 + ...)\ dT = a\ (T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\ (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}\ (T_2^3 - T_1^3) + ...$$

La dependencia del calor específico a presión constante con la temperatura se puede representar en la forma:

$$\frac{c_p^{gas\ ideal}}{R} = \frac{c_p^{gi}}{R} = A + B\ T + C\ T^2 + D\ T^{-2}$$

en la que, para los gases, C o D pueden ser cero; en los líquidos D es cero, y en los sólidos C vale cero, como se indica en la Tabla III.2.

III.2.- CALORES ESPECÍFICOS DE LOS GASES

Experimentalmente se puede comprobar que el calor específico correspondiente a las diversas transformaciones que puede experimentar un sistema varía desde el valor 0 que corresponde a una transformación adiabática, hasta el valor ∞ que corresponde a una transformación isoterma.

Los calores específicos a presión y volumen constante, son: $c_p = (\frac{\Delta Q}{\Delta T})_p$ y $c_v = (\frac{\Delta Q}{\Delta T})_v$ respectivamente.

Las propiedades c_p y c_v se conocen como calores específicos ya que bajo ciertas condiciones espe-

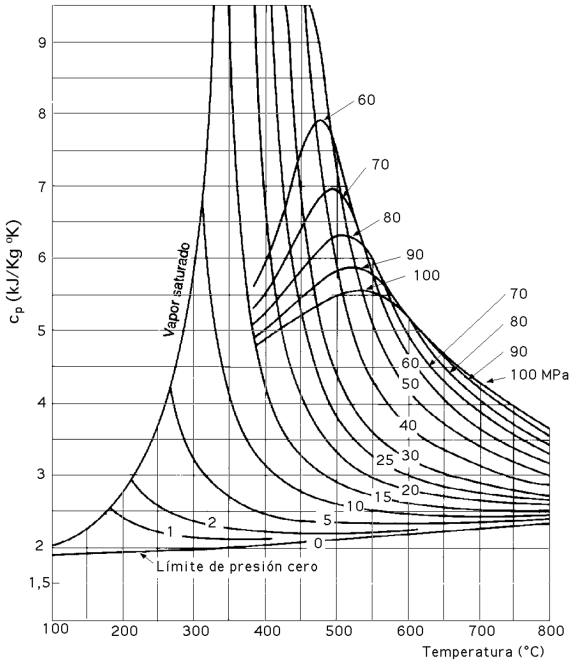

Fig III.1.- Calor específico c_p del vapor de agua en función de la temperatura y la presión

ciales relacionan el cambio de temperatura en un sistema con la cantidad de energía añadida por transferencia de calor. La diferencia entre los valores de c_p y c_v para un mismo gas, en el supuesto de que se desee incrementar su temperatura en dT, estriba en que para c_p, una parte del calor puesto en juego se transforma en trabajo de dilatación, mientras que para c_v se aprovecha íntegramente en aumentar su temperatura.

En general, $\begin{cases} c_v \text{ es función de } v \text{ y } T \\ c_p \text{ depende de } p \text{ y } T \end{cases}$

La Fig III.1 muestra la variación de c_p para el vapor de agua en función de la temperatura y la presión. Se observa que c_p disminuye con la temperatura salvo en el límite de las bajas presiones en donde crece con la temperatura, característica ésta que también muestran algunos otros gases. Las fases de vapor de otras sustancias muestran un comportamiento similar.

La fuente de datos de calores específicos para los gases ideales es experimental, Tabla III.1. Los calores específicos se determinan macroscópicamente a partir de medidas muy laboriosas de sus propiedades; en el límite de las bajas presiones, las propiedades de un gas tienden a confundirse con las de su modelo de gas ideal, de modo que los calores específicos así determinados macroscópicamente para un gas, (calores específicos a presión cero), son los calores específicos del gas ideal.

Aunque estos calores específicos se pueden obtener extrapolando macroscópicamente determinados datos experimentales, ésto no es frecuente en la actualidad puesto que los calores específicos de los gases ideales se pueden calcular fácilmente con expresiones de la Mecánica Estadística utilizando datos espectrales, que se pueden obtener experimentalmente con precisión.

La determinación de los calores específicos del gas ideal es una de las áreas importantes en las que la aproximación microscópica contribuye de manera significativa a las aplicaciones termodinámicas.

Por la Teoría Cinética de Gases, el calor específico a volumen constante para un mol de un gas perfecto, viene dado por la expresión $c_v = \frac{\upsilon}{2} R$, y el calor específico a presión constante por:

$$c_p = \frac{\upsilon}{2} R + R = c_v + R$$

La ecuación: $c_p - c_v = R$, es la ecuación de Mayer, que dice que *la diferencia entre los calores molares a presión y a volumen constante, para un gas ideal, vale aproximadamente 2 calorías.*

Los valores de ν, número de grados de libertad molecular, son en gases $\begin{cases} - \text{ monoatómicos: } \nu = 3 \\ - \text{ biatómicos: } \nu = 5 \\ - \text{ poliatómicos: } \nu = 6 \end{cases}$

En la práctica, el valor de c_v es difícil de calcular, por lo que se recurre a determinar c_p y el coeficiente adiabático $\gamma = \dfrac{c_p}{c_v}$, que vale en gases $\begin{cases} - \text{ monoatómicos } \gamma = 1{,}66 \\ - \text{ biatómicos } \gamma = 1{,}4 \\ - \text{ poliatómicos } \gamma = 1{,}33 \end{cases}$

Tabla III.1.- Calores específicos para algunos gases comunes en condiciones de gas ideal en kJ/kg°K

Temperatura °K	AIRE			NITRÓGENO			OXIGENO		
	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ
250	1,003	0,716	1,401	1,039	0,742	1,400	0,913	0,653	1,398
300	1,005	0,710	1,400	1,039	0,743	1,400	0,918	0,658	1,395
350	1,008	0,721	1,398	1,041	0,744	1,399	0,928	0,668	1,389
400	1,013	0,726	1,395	1,044	0,747	1,397	0,941	0,681	1,382
450	1,020	0,733	1,391	1,049	0,752	1,395	0,956	0,696	1,373
500	1,029	0,742	1,387	1,056	0,759	1,391	0,972	0,712	1,365
550	1,040	0,753	1,381	1,065	0,768	1,387	0,988	0,728	1,358
600	1,051	0,764	1,376	1,075	0,778	1,382	1,003	0,743	1,350
650	1,063	0,776	1,370	1,086	0,789	1,376	1,017	0,758	1,343
700	1,075	0,788	1,364	1,098	0,801	1,371	1,031	0,771	1,337
800	1,099	0,812	1,354	1,121	0,825	1,360	1,054	0,794	1,327
900	1,121	0,834	1,344	1,145	0,849	1,349	1,074	0,814	1,319
1000	1,142	0,855	1,336	1,167	0,870	1,341	1,090	0,830	1,313
Temperatura °K	DIÓXIDO DE CARBONO			MONÓXIDO DE CARBONO			HIDROGENO		
	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ	c_p	c_v	γ
250	0,791	0,602	1,314	1,039	0,743	1,400	14,051	9,927	1,416
300	0,846	0,657	1,288	1,040	0,744	1,399	14,307	10,183	1,405
350	0,895	0,706	1,268	1,043	0,746	1,398	14,427	10,302	1,400
400	0,939	0,750	1,252	1,047	0,751	1,395	14,476	10,352	1,398
450	0,978	0,790	1,239	1,054	0,757	1,392	14,501	10,377	1,398
500	1,014	0,825	1,229	1,063	0,767	1,387	14,513	10,389	1,397
550	1,046	0,857	1,220	1,075	0,778	1,382	14,530	10,405	1,396
600	1,075	0,886	1,213	1,087	0,790	1,376	14,546	10,422	1,396
650	1,102	0,913	1,207	1,100	0,803	1,370	14,571	10,447	1,395
700	1,126	0,937	1,202	1,113	0,816	1,364	14,604	10,480	1,394
800	1,169	0,980	1,193	1,139	0,842	1,353	14,695	10,570	1,390
900	1,204	1,015	1,186	1,163	0,866	1,343	14,822	10,698	1,385
1000	1,234	1,045	1,181	1,185	0,888	1,335	14,983	10,859	1,380

Tabla III.2.- Calores específicos de algunos gases en el intervalo, 0°C- 1500°C

GAS	c_p , c_v $(kJ/kg°K)$	c_p , c_v $(kJ/m^3\,°K)$
Oxígeno	$c_p = 0{,}9203 + 0{,}0001065\ T$ $c_v = 0{,}6603 + 0{,}0001065\ T$	$c_p = 1{,}3138 + 0{,}00015777\ T$ $c_v = 0{,}9429 + 0{,}00015777\ T$
Nitrógeno	$c_p = 1{,}024 + 0{,}00008855\ T$ $c_v = 0{,}7272 + 0{,}00008855\ T$	$c_p = 1{,}2799 + 0{,}00011067\ T$ $c_v = 0{,}9089 + 0{,}00011067\ T$
Aire	$c_p = 0{,}9956 + 0{,}00009299\ T$ $c_v = 0{,}7058 + 0{,}00009299\ T$	$c_p = 1{,}2866 + 0{,}0001201\ T$ $c_v = 0{,}9157 + 0{,}0001201\ T$

Vapor de agua	$c_p = 1{,}833 + 0{,}0003111\ T$ $c_v = 1{,}3716 + 0{,}0003111\ T$	$c_p = 1{,}4733 + 0{,}0002498\ T$ $c_v = 1{,}1024 + 0{,}0002498\ T$
Anhídrido carbónico	$c_p = 0{,}8654 + 0{,}0002443\ T$ $c_v = 0{,}6764 + 0{,}0002443\ T$	$c_p = 1{,}699 + 0{,}0004798\ T$ $c_v = 1{,}3281 + 0{,}0004798\ T$

III.3.- TRABAJO DE EXPANSIÓN DE UN GAS

El trabajo se define, en general, como la energía que se transfiere entre un sistema y el medio que le rodea, cuando entre ambos se ejerce una fuerza F.

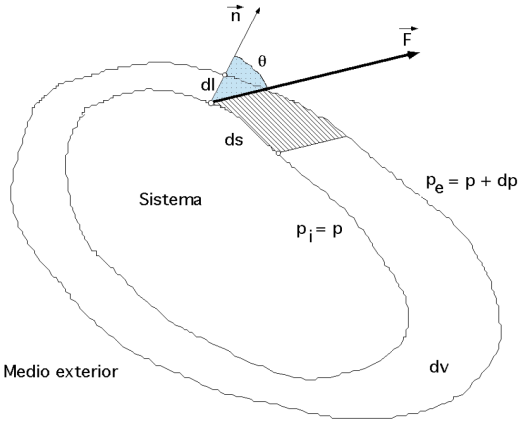

Fig III.2.- Trabajo de expansión de un gas

El *trabajo mecánico elemental* es:

$$dT = \vec{F}\,d\vec{l} = F\,dl\cos\theta = (p_e\,ds)\,dl\cos\theta = p_e\,dv$$

que integrado queda en la forma:

$$T = \int_{v_1}^{v_2} p_e\,dv = \int_{v_1}^{v_2} (p \pm dp)\ dv = \int_{v_1}^{v_2} (p\ dv \pm dv\ dp)$$

siendo v_1 y v_2 los volúmenes inicial y final, y p la presión interior.

Cuando la transformación es reversible, la presión exterior está, en todo momento, en equilibrio con la presión interior p; por otro lado, $dp\,dv$, es un infinitésimo que tiende a cero.

El trabajo es externo, cuando el sistema como conjunto ejerce una fuerza sobre el medio exterior, dando lugar a un desplazamiento. El trabajo es interno, cuando se realiza entre partes distintas del sistema, como son las interacciones entre las moléculas de un gas, (rozamiento).

El trabajo no es una función de estado, por ser una forma de energía transitoria y no una magnitud propia del sistema.

El trabajo realizado en una transformación se determina en el diagrama (p,v) como el área comprendida entre la transformación y las ordenadas extremas.

Equivalencia entre calor y trabajo: *4,186 Joules de trabajo irreversible producen el mismo efecto que el flujo calorífico de 1 caloría; ésta constante, J = 4,186 Joules/°K, recibe el nombre de equivalente mecánico de la caloría; tanto el calor como el trabajo pueden medirse en las mismas unidades, y entonces, J = 1, simplificándose las fórmulas termodinámicas.*

III.4.- TRABAJO DE EXPANSIÓN EN SISTEMAS GASEOSOS

El concepto de trabajo de expansión, o de compresión, permite interpretarle como un área en el

diagrama *(p,v)*, que depende del tipo de proceso, y por eso no es una propiedad.

Las relaciones entre presión y volumen en un proceso de expansión o de compresión se pueden describir analíticamente en la forma:

Transformaciones reversibles

- *Procesos isócoros:* $v = Cte,\ dv = 0,\ T = 0$

- *Procesos isobáricos:* $p = Cte,\ T = \int_{v_1}^{v_2} p\ dv = p\,(v_2 - v_1)$

- *Procesos isotérmicos:* $T = Cte:\ T = \int_{v_1}^{v_2} p\ dv = n\,R\,T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = n\,R\,T\,ln\,\frac{V_2}{V_1} =$

$$= p_1\ V_1\ ln\frac{V_2}{V_1} = p_2\ V_2\ ln\frac{V_2}{V_1} = -\,n\,R\,T \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = n\,R\,T\,ln\frac{p_1}{p_2} = p_1\ V_1\ ln\frac{p_1}{p_2}$$

Si: $V_2 > V_1$, *el trabajo es de expansión (+)*

Si: $V_2 < V_1$, *el trabajo es de compresión (-)*

Para las transformaciones adiabáticas y politrópicas, calcularemos el trabajo una vez enunciado el Primer Principio de la Termodinámica.

Transformaciones irreversibles.- Supongamos un sistema en equilibrio a la presión p_1 y volumen V_1; si la presión exterior disminuye bruscamente hasta el valor p_2 de forma que $T_1 = T_2$, el trabajo de expansión a $T = Cte$, es:

$$T = p_2 \int dV = p_2\,(V_2 - V_1) = p_2\ n\,R\,T\,(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}) = -\,n\,R\,T\,\frac{\Delta p}{p_1}\ ,\ \text{con:}\ \Delta p = p_2 - p_1$$

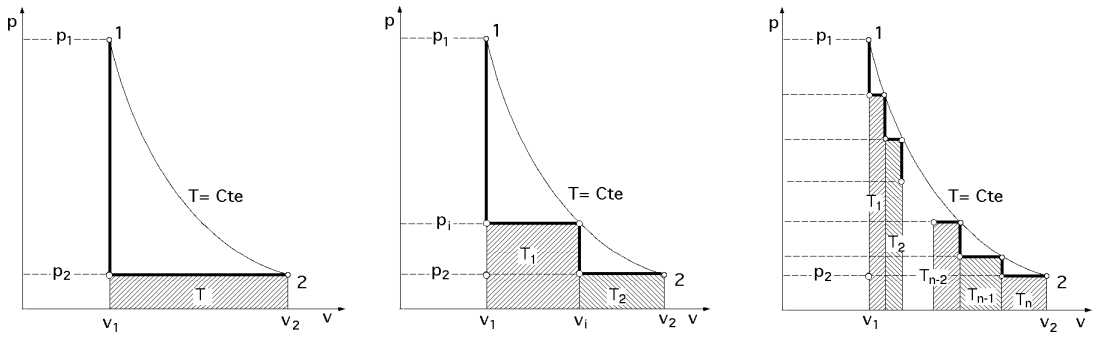

Fig III.3.- Procesos irreversibles

Se puede suponer que el proceso se realiza en dos etapas, Fig III.3, pasando por una presión intermedia p_i

- *En la primera etapa se pasa de* $p_1 \rightarrow p_i$ *, siendo el trabajo:* $T_1 = -\,n\ R\ T\ \frac{\Delta p'}{p_1}$

- En la segunda etapa, se pasa de $p_i \rightarrow p_2$ *, siendo el trabajo:* $T_2 = - n\ R\ T\ \dfrac{\Delta p''}{p_i}$

El trabajo total es: $T = T_1 + T_2$*, que tiene un valor comprendido entre:* $T = - n\ R\ T\ \dfrac{\Delta p}{p_1}$ *y el correspondiente al proceso reversible*

Si el proceso se realiza en un número infinito de etapas, haciendo que la presión exterior sea sólo un infinitésimo menor que la presión del gas en cada etapa sucesiva, el trabajo elemental realizado en cada etapa será, por ser un proceso isotérmico:

$$p\ V = n\ R\ T \quad ; \quad p\ dV + V\ dp = 0$$

$$dT = p\ dV = - V\ dp = - n\ R\ T\ \frac{dp}{p}$$

y el trabajo total, que está de acuerdo con la expresión del proceso reversible:

$$T = - n\ R\ T \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = n\ R\ T\ ln \frac{p_1}{p_2}$$

III.4.- CALOR DE REACCIÓN ESTÁNDAR

Las *reacciones químicas,* son la manifestación de las diferencias de energía entre productos y reactivos, y se acompañan de
- *transferencias de calor a temperatura constante (calor latente)*
- *cambios de temperatura (calor sensible)*
- *ambos efectos a la vez*

Los reactivos que intervienen en una reacción de combustión poseen más energía que los productos de la combustión; este fenómeno se puede transferir al medio exterior en forma de calor, o manifestarse como resultado de una combustión a temperatura elevada, expansionándose en una turbina de gas o en un motor de combustión, y generar un trabajo. Existen muchas formas de reacciones químicas posibles en las que cada una se puede acompañar de un determinado efecto calorífico particular; el tabular todos los posibles efectos caloríficos de todas las posibles reacciones es prácticamente imposible, por lo que los efectos caloríficos de algunas reacciones se determinan a partir de los datos de una reacción genérica particular, reduciéndose al mínimo los datos requeridos.

El *calor de reacción* se define como la cantidad de calor que se necesita para una reacción química cualquiera y depende de la temperatura de los reactivos y de los productos de la combustión. Si el combustible se mezcla con oxígeno a la temperatura ambiente y la combustión tiene lugar en una cámara aislada (bomba calorimétrica adiabática) refrigerada por agua, de forma que los productos de la combustión se enfrían a la temperatura de los reactivos, el balance global de la energía aplicado a un sistema abierto en régimen estacionario, se reduce a $\Delta Q = \Delta i$, es decir, el calor ΔQ absorbido por el agua es igual a la variación de la entalpía originada por la reacción de combustión, (calor de reacción).

Tabla III.2.- Calores específicos a presión constante de algunos gases en el estado de gas ideal

Constantes para la ecuación: $\frac{c_p^{gi}}{R} = A + B\,T + C\,T^2 + D\,T^{-2}$, $298°K < T(°K) < T_{máx}$

Componente químico		$T_{máx}$ (°K)	A	$10^3\,B$	$10^6\,C$	$10^{-5}D$
Metano	CH_4	1500	1,702	9,081	-2,164	
Etano	C_2H_6	1500	1,131	19,225	-5,561	
Propano	C_3H_8	1500	1,213	28,785	-8,824	
n-Butano	C_4H_{10}	1500	1,935	36,915	-11,402	
Isobutano	C_4H_{10}	1500	1,677	37,853	-11,945	
n-Pentano	C_5H_{12}	1500	2,464	45,351	-14,111	
n-Hexano	C_6H_{14}	1500	3,025	53,722	-16,791	
n-Heptano	C_7H_{16}	1500	3,570	62,127	-19,486	
n-Octano	C_8H_{18}	1500	8,163	70,567	-22,208	
Etileno	C_2H_4	1500	1,424	14,394	-4,392	
Propileno	C_3H_6	1500	1,637	22,706	-6,915	
1-Buteno	C_4H_8	1500	1,967	31,630	-9,873	
1-Penteno	C_5H_{10}	1500	2,691	39,753	-12,447	
1-Hexeno	C_6H_{12}	1500	3,220	48,189	-15,157	
1-Hepteno	C_7H_{14}	1500	3,768	56,588	-17,847	
1-Octeno	C_8H_{16}	1500	4,324	64,960	-20,521	
Acetaldeído	C_2H_4O	1000	1,693	17,978	-6,158	
Acetileno	C_2H_2	1500	6,132	1,952		-1,299
Benceno	C_6H_6	1500	-0,206	39,064	-13,301	
1,3-Butadieno	C_4H_6	1500	2,734	26,786	-8,882	
Ciclohexano	C_6H_{12}	1500	-3,876	63,249	-20,928	
Etanol	C_2H_6O	1500	3,518	20,001	-6,002	
Etilbenceno	C_8H_{10}	1500	1,124	55,380	-18,476	
Oxido de etileno	C_2H_4O	1000	-0,385	23,463	-9,296	
Formaldeido	CH_2O	1500	-0,264	7,022	-1,877	
Metanol	CH_4O	1500	2,211	12,216	-3,450	
Tolueno	C_7H_8	1500	0,290	47,052	15,716	
Estireno	C_8H_8	1500	2,050	50,192	-16,662	
Aire		2000	3,355	0,575		-0,016
Amoniaco	NH_3	1800	3,578	3,020		-0,186
Bromo	Br_2	3000	4,493	0,056		-0,154
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557		-0,031
Dióxido de carbono	CO_2	2000	5,457	1,045		-1,157
Disulfuro de carbono	CS_2	1800	6,311	0,805		-0,906
Cloro	Cl_2	3000	4,442	0,089		-0,344
Hidrógeno	H_2	3000	3,249	0,422		-0,083
Ácido sulfhídrico	H_2S	2300	3,931	1,490		-0,232
Ácido clorhídrico	HCl	2000	3,156	0,623		0,151
Ácido cianhídrico	HCN	2500	4,736	1,359		-0,725
Nitrógeno	N_2	2000	3,280	0,593		0,040
Oxido de dinitrógeno	N_2O	2000	5,328	1,214		-0,928
Oxido nítrico	NO	2000	3,387	0,629		0,014
Dióxido de Nitrógeno	NO_2	2000	4,982	1,195		-0,792
Oxigeno	O_2	2000	3,639	0,506		-0,227
Bióxido de azufre	SO_2	2000	5,699	0,801		-1,015
Trióxido de azufre	SO_3	2000	8,060	1,056		-2,028
Agua	H_2O	2000	3,470	1,450		0,121

El *calor estándar* de la reacción:

$$a\,A + b\,B \rightarrow l\,L + m\,M$$

se define como la variación de entalpía que experimenta la reacción cuando a moles de A y b moles de B en sus estados estándar a la temperatura T reaccionan para formar l moles de L y m moles de M en sus estados estándar, a la temperatura T.

El *estado estándar* se define como un estado particular de los compuestos a la temperatura T respecto a las condiciones de referencia de $\begin{cases} \text{- presión} \\ \text{- composición} \\ \text{- estado físico} \end{cases}$; los estados estándar que se utilizan se refieren a compuestos puros.

- Para gases, el estado físico es el del gas ideal

- Para líquidos y sólidos, el estado físico es el estado real a la $\begin{cases} \text{- presión de referencia, 1 atm} \\ \text{- temperatura del sistema} \end{cases}$

Los valores de las propiedades en los estados estándar los designamos por el símbolo (°) por lo que c_{p^*} será el calor específico referido al estado estándar; como para los gases este estado es el del gas ideal, el valor de c_{p° es idéntico a $c_p^{gas\ ideal}$, y los datos de la Tabla III.2 se aplican al estado estándar de los gases.

Todas las condiciones de un estado estándar son fijas, a excepción de la temperatura, que siempre es la del sistema, por lo que las propiedades de los estados estándar son función únicamente de la temperatura. El estado estándar elegido para los gases es ficticio, aunque para bajas presiones los gases reales no se desvían mucho del gas ideal, por lo que en la práctica un gas real a la presión de 1 atm se puede tratar como ideal.

III.5.- CALOR DE FORMACIÓN ESTÁNDAR

Los calores de reacción estándar se pueden calcular si se conocen los calores estándar de formación de los compuestos que participan en la reacción; una *reacción de formación* se define como aquella en la que se forma un único compuesto a partir de sus elementos constitutivos.

A título de ejemplo, la *reacción de formación* del metanol es una reacción de formación:

$$C + \frac{1}{2} O_2 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$$

pero sin embargo, la reacción:

$$H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$$

no es una reacción de formación, puesto que el ácido sulfúrico se forma a partir de compuestos y no de sus elementos; las reacciones de formación siempre generan un mol de un compuesto y, por lo tanto, el calor de formación se refiere a 1 mol de dicho compuesto.

Los calores de reacción, a cualquier temperatura, se calculan a partir de datos del calor específico cuando se conoce su valor a una temperatura; la tabulación de los datos se reduce si los calores es-

tándar de formación vienen referidos a una sola temperatura, 25°C; el calor estándar de formación de un compuesto a esa temperatura se representa por el símbolo $\Delta i^0_{f\,298}$ en la que el:

- *Superíndice (°) indica que se trata de un valor estándar*
- *Subíndice f indica que es un calor de formación*

en las Tablas III.3.4 se presenta una relación de algunos de estos valores.

Tabla III.3.- Calores específicos de algunos sólidos

Constantes para la ecuación: $\frac{c_p}{R} = A + B\,T + D\,T^{-2}$, $298°K < T(°K) < T_{máx}$

Componente químico	*Tmáx (°K)*	*A*	*103 B*	*10-5 D*
CaO	*2000*	*6,104*	*0,443*	*-1,047*
$CaCO_3$	*1200*	*12,572*	*2,637*	*-3,120*
$Ca(OH)_2$	*700*	*9,597*	*5,435*	
CaC_2	*720*	*8,254*	*1,429*	*-1,042*
$CaCl_2$	*1055*	*8,646*	*1,530*	*-0,302*
C (grafito)	*2000*	*1,771*	*0,771*	*-0,867*
Cu	*1357*	*2,677*	*0,815*	*0,035*
CuO	*1400*	*5,780*	*0,973*	*-0,874*
Fe(a)	*1043*	*-0,111*	*6,111*	*1,150*
Fe_2O_2	*960*	*11,812*	*9,697*	*-1,976*
Fe_3O_4	*850*	*9,594*	*27,112*	*0,409*
FeS	*411*	*2,612*	*13,286*	
I_2	*386,8*	*6,481*	*1,502*	
NH_4Cl	*458*	*5,939*	*16,105*	
Na	*371*	*1,988*	*4,688*	
NaCl	*1073*	*5,526*	*1,963*	
NaOH	*566*	*0,121*	*16,316*	*1,948*
$NaHCO_3$	*400*	*5,128*	*18,148*	
S (rómbico)	*368,3*	*4,114*	*-1,728*	*-0,783*
SiO_2 (cuarzo)	*847*	*4,871*	*5,365*	*-1,001*

Tabla III.4.- Calores específicos de algunos líquidos

Constantes para la ecuación: $\frac{c_p}{R} = A + B\,T + C\,T^2$, $273{,}15°K < T(°K) < 373{,}15°K$

Componente químico	*A*	*103B*	*106C*
Amoniaco	*22,626*	*-100,75*	*192,71*
Anilina	*15,819*	*29,03*	*15,80*
Benceno	*-0,747*	*67,96*	*-37,78*
1,3-Butadieno	*22,711*	*-87,96*	*205,79*
Tetracloruro de Carbono	*21,155*	*-48,28*	*101,14*
Clorobenceno	*11,278*	*32,86*	*-31,90*
Cloroformo	*19,215*	*-42,89*	*83,01*
Ciclohexano	*-9,048*	*141,38*	*-161,62*
Etanol	*33,866*	*-172,60*	*347,17*
Oxido de Etileno	*21,039*	*-86,41*	*172,28*
Metanol	*13,431*	*-51,28*	*131,13*
n-Propanol	*41,653*	*-210,32*	*427,20*
Trióxido de azufre	*-2,93*	*137,08*	*-84,73*
Tolueno	*15,133*	*6,79*	*16,35*
Agua	*8,712*	*1,25*	*-0,18*

Cuando una ecuación química se combina por adición, los calores estándar de reacción también se suman para proporcionar el calor estándar de la reacción resultante, lo cual es debido al hecho de que la entalpía es una función de estado y sus modificaciones son independientes del procedimiento seguido; las ecuaciones de formación y los calores estándar de formación siempre se pueden combinar para proporcionar la ecuación deseada y el calor estándar de reacción correspondiente.

Las ecuaciones incluyen una indicación sobre el estado físico de los productos y de los reactivos, por lo que se pueden distinguir con diversas letras que indican su estado *g, l* ó *s* para indicar si se trata de un gas, un líquido o un sólido, respectivamente; ésto parece innecesario, por cuanto una sustancia química pura a una temperatura particular y 1 atm de presión sólo existe en un estado físico concreto, pero a veces se pueden considerar estados ficticios, como por ejemplo la siguiente reacción a 25°C:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

que se presenta frecuentemente en la industria a temperaturas superiores a los 25°C.

$$\textit{Reacciones de formación:} \begin{cases} CO_{2(g)} \Rightarrow C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \;\; ; \;\; \Delta i^0_{f\,298} = -\,393.509\ J \\ H_{2(g)} \Rightarrow \textit{Como el } H_2 \textit{ es un elemento} \;\; ; \;\; \Delta i^0_{f\,298} = 0 \\ CO_{(g)} \Rightarrow C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \;\; ; \;\; \Delta i^0_{f\,298} = -\,110.525\ J \\ H_2O_{(g)} \Rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \;\; ; \;\; \Delta i^0_{f\,298} = -\,241.818\ J \end{cases}$$

Como los datos conque se cuenta están a 25°C, el paso inicial consiste en calcular el calor de reacción estándar a 25°C, y como la reacción real se efectúa a temperaturas elevadas y totalmente en la fase gaseosa, conviene considerar que todos los reactivos y productos a 25°C se encuentran en estado de gas ideal a 1 atm, aunque el agua no exista realmente como gas en esas condiciones.

Sumando las ecuaciones anteriores miembro a miembro se encuentra la reacción deseada:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \;\; ; \;\; \Delta i^0_{f\,298} = 41.166\ Joules$$

que dice que la entalpía de 1 mol de *CO* más la entalpía de 1 mol de H_2O es menor que la entalpía de 1 mol de CO_2 más la de 1 mol de H_2, en una cantidad igual a 41.166 Joules, si cada producto y cada reactivo se toman como gas puro a 25°C en el estado de gas ideal a 1 atm; en el ejemplo, el calor estándar de formación del H_2O se ha obtenido para el estado estándar hipotético de un gas a 25°C.

Algunas veces el calor estándar de formación se da para el estado estándar del líquido y se requiere el otro valor, o viceversa. Suponiendo que éste fuera el caso en el ejemplo anterior y que sólo se contara con el calor estándar de formación del H_2O líquida, sería necesario incluir una ecuación

que tuviese en cuenta el cambio físico que transforma el agua desde su estado estándar como líquido hasta su estado estándar como gas. Como la variación de entalpía para este proceso es la diferencia entre los calores de formación del agua en cada uno de sus estados estándar, resulta:

$- 241.818 - (- 285.830) = 44.012\ Joules$

que es aproximadamente igual al calor latente de vaporización del agua a 25°C.

En esta situación se tiene:

$$\begin{cases} CO_{2(g)}: \ C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \ ; \ \Delta i^0_{f298} = - 393.509\ J \\ CO_{(g)}: \ C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \ ; \ \Delta i^0_{f298} = - 110.525\ J \\ H_2O_{(l)}: \ H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \ ; \ \Delta i^0_{f298} = - 285.830\ J \\ H_2O_{(g)}: \ H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} \ ; \ \Delta i^0_{f298} = - 44.012\ J \end{cases}$$

Sumando estas ecuaciones miembro a miembro se encuentra la reacción deseada:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \ ; \ \Delta i^0_{f\,298} = 41.166\ Joules$$

que concuerda, naturalmente, con la anterior.

III.6.- CALOR DE COMBUSTIÓN ESTÁNDAR

En la práctica sólo se llevan a cabo unas pocas reacciones de formación, por lo que frecuentemente los datos para estas reacciones se determinan indirectamente; sin embargo, existe una reacción que se presta muy bien para obtener de inmediato datos experimentales, y es la reacción de combustión. En un calorímetro se pueden determinar los calores estándar de formación a partir de los calores estándar de combustión.

Una *reacción de combustión* se define como aquella que tiene lugar entre un elemento o un compuesto y el oxígeno, para formar unos productos de combustión determinados; los compuestos orgánicos formados únicamente por carbono, hidrógeno y oxígeno, generan los productos de combustión dióxido de carbono y agua; el estado final de ésta puede ser vapor o líquido; los datos y resultados se pueden referir a 1 mol de sustancia quemada.

Una reacción como la formación del n-butano, que no se puede realizar en la práctica, pero que puede servir de ejemplo, es:

$$4\ C_{(s)} + 5\ H_{2(g)} \rightarrow C_4H_{10(g)}$$

ecuación que resulta al combinar las siguientes reacciones de combustión:

$$\begin{cases} 4\,C_{(s)} + 4\,O_{2(g)} \rightarrow 4\,CO_{2(g)} \quad ; \quad \Delta i^0_{f298} = 4\,x\,(-393.509) = -1.574.036\ J \\ 5\,H_2O_{(g)} + \frac{5}{2}\,O_{2(g)} \rightarrow 5\,H_2O_{(l)} \quad ; \quad \Delta i^0_{f298} = 5\,x\,(-285.830) = -1.429.150\ J \\ 4\,CO_{2(g)} + 5\,H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}\,O_{2(g)} \quad ; \quad \Delta i^0_{f298} = 2.877.396\ J \end{cases}$$

Sumando estas ecuaciones miembro a miembro se encuentra la reacción deseada:

$$4\,C_{(s)} + 5\,H_{2(g)} \rightarrow C_4H_{10(g)} \quad ; \quad \Delta i^0_{f298} = -\,125.790\ Joules$$

valor que se corresponde con el calor estándar de formación del n-butano indicado en la Tabla III.5.

Tabla III.5.- Calores estándar de formación de la sustancia formada, a 25°C en, J/mol

Componente químico	Fórmula	Estado	$\Delta i^0_{f\,298}$	Componente químico	Fórmula	Estado	$\Delta i^0_{f\,298}$
Metano	CH_4	g	-74.520	Benceno	C_6H_6	g	82.930
Etano	C_2H_6	g	-83.820	Benceno	C_6H_6	l	49.080
Propano	C_3H_8	g	104.680	1,3-Butadieno	C_4H_6	g	109.240
n-Butano	C_4H_{10}	g	-125.790	Ciclohexano	C_6H_{12}	g	-123.140
n-Pentano	C_5H_{12}	g	-146.760	Ciclohexano	C_6H_{12}	l	-156.230
n-Hexano	C_6H_{14}	g	-166.920	Etanediol	$C_2H_6O_2$	l	-454.800
n-Heptano	C_7H_{16}	g	-187.780	Etanol	C_2H_6O	g	-235.100
n-Octano	C_8H_{18}	g	-208.750	Etanol	C_2H_6O	l	-277.690
Etileno	C_2H_4	g	52.510	Etilbenceno	C_8H_{10}	g	29.920
Propileno	C_3H_6	g	19.710	Oxido de etileno	C_2H_4O	g	-52.630
1-Buteno	C_4H_8	g	-540	Formaldeido	CH_2O	g	-108.570
1-Penteno	C_5H_{10}	g	-21.280	Metanol	CH_4O	g	-200.660
1-Hexeno	C_6H_{12}	g	-41.950	Metanol	CH_4O	l	-238.660
1-Hepteno	C_7H_{14}	g	-62.760	Metilciclohexano	C_7H_{14}	g	-154.770
Acetaldeído	C_2H_4O	g	-166.190	Metilciclohexano	C_7H_{14}	l	-190.160
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	l	-484.500	Estireno	C_8H_8	g	147.360
Acetileno	C_2H_2	g	227.480	Tolueno	C_7H_8	g	50.170