

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, por una parte a la vibración mecánica de la materia (fonones), y por otra a 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: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$

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 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 $^\circ$ K, ó en, calorías/mol $^\circ$ K, siendo M el peso molecular.

El valor de estas magnitudes depende del tipo de proceso que el sistema haya experimentado durante la absorción de calor, siendo los más importantes los llamados a $\left\{ \begin{array}{l} \text{presión constante } c_p \\ \text{volumen constante } c_v \end{array} \right.$ 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 \bar{c}_x en el intervalo de temperaturas T_1 y T_2 en la forma:

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

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

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

y el valor de Q será:

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

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.

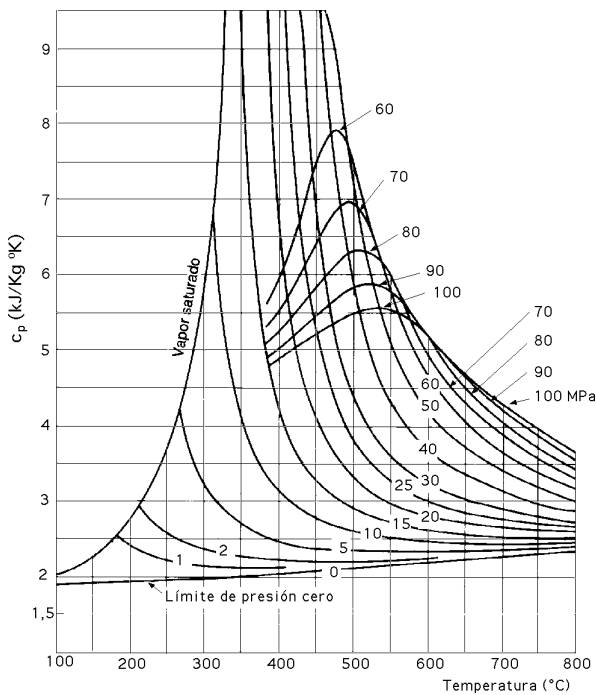


Fig III.1.- Calor específico c_p del vapor de agua en función de la temperatura y la presión

Los calores específicos a presión y volumen constante, son:

$$\begin{cases} A \text{ presión constante, } c_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \\ A \text{ volumen constante, } c_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \end{cases}$$

Las propiedades c_p y c_v se conocen como calores específicos ya que bajo ciertas condiciones especiales 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 pueden determinar 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 de un gas ideal. Aunque estos calores específicos se pueden obtener extrapolando macroscópicamente determinados datos experimentales, esto no es frecuente en la actualidad puesto que los calores específicos de los gases ideales pueden calcularse fácilmente con expresiones de la Mecánica Estadística utilizando datos espectrales, que se pueden obtener experimentalmente con precisión.

Tabla III.1.- Calores específicos para algunos gases comunes en condiciones de gas ideal en $\text{kJ/kg}^\circ\text{K}$

Temp. 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
Temp. K	DIÓXIDO DE CARBONO			MONÓXIDO DE CARBONO			HIDROGENO		
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.- Calor específico de algunos gases en el intervalo, 0°C - 1500°C

GAS	c_p y c_v ($\text{kJ} / \text{kg}^\circ\text{K}$)	c_p y c_v ($\text{kJ} / \text{m}^3\text{K}$)
Oxígeno	$\begin{cases} c_p = 0,9203 + 0,0001065 T \\ c_v = 0,6603 + 0,0001065 T \end{cases}$	$\begin{cases} c_p = 1,3138 + 0,00015777 T \\ c_v = 0,9429 + 0,00015777 T \end{cases}$
Nitrógeno	$\begin{cases} c_p = 1,024 + 0,00008855 T \\ c_v = 0,7272 + 0,00008855 T \end{cases}$	$\begin{cases} c_p = 1,2799 + 0,00011067 T \\ c_v = 0,9089 + 0,00011067 T \end{cases}$
Aire	$\begin{cases} c_p = 0,9956 + 0,00009299 T \\ c_v = 0,7058 + 0,00009299 T \end{cases}$	$\begin{cases} c_p = 1,2866 + 0,0001201 T \\ c_v = 0,9157 + 0,0001201 T \end{cases}$
Vapor de agua	$\begin{cases} c_p = 1,833 + 0,0003111 T \\ c_v = 1,3716 + 0,0003111 T \end{cases}$	$\begin{cases} c_p = 1,4733 + 0,0002498 T \\ c_v = 1,1024 + 0,0002498 T \end{cases}$
Anhídrido carbónico	$\begin{cases} c_p = 0,8654 + 0,0002443 T \\ c_v = 0,6764 + 0,0002443 T \end{cases}$	$\begin{cases} c_p = 1,699 + 0,0004798 T \\ c_v = 1,3281 + 0,0004798 T \end{cases}$

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 $c_v = \frac{v}{2} R$, y el calor específico a presión constante por:

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

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: $\left\{ \begin{array}{l} \text{En gases monoatómicos: } \nu = 3 \\ \text{En gases biatómicos: } \nu = 5 \\ \text{En gases poliatómicos: } \nu = 6 \end{array} \right.$

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 $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, que vale: $\left\{ \begin{array}{l} \text{En gases monoatómicos: } \gamma = 1,66 \\ \text{En gases biatómicos: } \gamma = 1,4 \\ \text{En gases poliatómicos: } \gamma = 1,33 \end{array} \right.$

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 .

El trabajo mecánico elemental es: $dT = \vec{F} \cdot d\vec{l} = F dl \cos \theta = (p_e ds) dl \cos \theta = p_e dv$

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 de un sistema, como las interacciones entre las moléculas de un gas, (rozamiento).

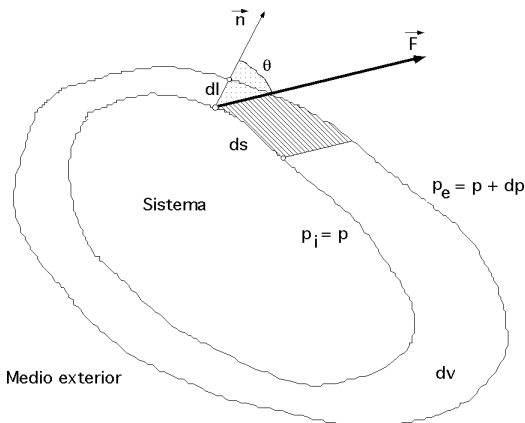


Fig III.2.- Trabajo de expansión de un gas

El trabajo no es una función de estado, por ser una forma de energía en tránsito, 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, $J = 4,186 \text{ Joules} / ^\circ K$, 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 dia-

grama (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:

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

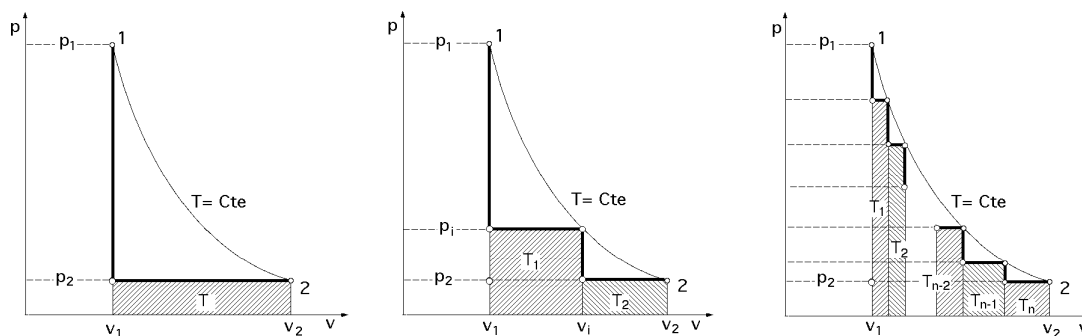


Fig III.3.- Procesos irreversibles

Si se supone que el proceso se realiza en dos etapas, pasando por una presión intermedia p_i , en la

primera etapa de $p_1 \rightarrow p_i$ el trabajo T_1 es de la forma: $T_1 = - n R T \frac{\Delta p'}{p_1}$

y, posteriormente, pasando de $p_i \rightarrow p_2$, el trabajo $T_2 = - n R T \frac{\Delta p''}{p_i}$

por lo que el trabajo total es de la forma:

$$T = T_1 + T_2$$

que tiene un valor comprendido entre: $T = - n R T \frac{\Delta p}{p_1}$ 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

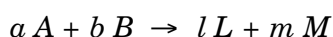
Las *reacciones químicas*, son la manifestación de las diferencias de energía entre productos y reactivos, y se acompañan de transferencias de calor a temperatura constante (calor latente), o de cambios de temperatura (calor sensible), o de ambos efectos a la vez. Los reactivos que intervienen en una 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).

El *calor estándar* de la reacción:



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 presión, composición y estado físico; 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 presión de referencia, 1 atm, y temperatura la del sistema.

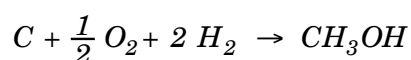
Los valores de las propiedades en los estados estándar los designamos por el símbolo ($^{\circ}$) por lo que $c_{p^{\circ}}$ será el calor específico referido al estado estándar; como para los gases este estado es el del gas ideal, el valor de $c_{p^{\circ}}$ es idéntico a $c_{p^{\circ}}^{gas\ ideal}$, 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.

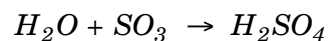
III.5.- CALOR DE FORMACIÓN ESTÁNDAR

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:



pero sin embargo, la reacción:



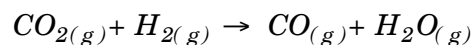
no es una reacción de formación, puesto que el ácido sulfúrico se forma a partir de compuestos y no de sus elementos; las reacciones de formación siempre generan un mol de un compuesto y, por lo tanto, el calor de formación se refiere a 1 mol de dicho compuesto.

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 estándar 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 $\Delta i_f^{\circ}_{298}$ en la que el superíndice ($^{\circ}$) indica que se trata de un valor estándar, y el subíndice f indica que es un calor de formación; en las Tablas III.3.4 se presenta una relación de algunos de estos valores.

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:



que se presenta frecuentemente en la industria y que sólo tiene lugar a temperaturas superiores a los 25°C.

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

$$\text{Constantes para la ecuación } \frac{c_p^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}, \quad 298^\circ K < T^\circ(K) < T_{m\acute{a}x}$$

Componente químico		$T_{m\acute{a}x}(^\circ K)$	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
Metano	CH4	1500	1,702	9,081	-2,164	
Etano	C2H6	1500	1,131	19,225	-5,561	
Propano	C3H8	1500	1,213	28,785	-8,824	
n-Butano	C4H10	1500	1,935	36,915	-11,402	
Isobutano	C4H10	1500	1,677	37,853	-11,945	
n-Pentano	C5H12	1500	2,464	45,351	-14,111	
n-Hexano	C6H14	1500	3,025	53,722	-16,791	
n-Heptano	C7H16	1500	3,570	62,127	-19,486	
n-Octano	C8H18	1500	8,163	70,567	-22,208	
Etileno	C2H4	1500	1,424	14,394	-4,392	
Propileno	C3H6	1500	1,637	22,706	-6,915	
1-Buteno	C4H8	1500	1,967	31,630	-9,873	
1-Penteno	C5H10	1500	2,691	39,753	-12,447	
1-Hexeno	C6H12	1500	3,220	48,189	-15,157	
1-Hepteno	C7H14	1500	3,768	56,588	-17,847	
1-Octeno	C8H16	1500	4,324	64,960	-20,521	
Acetaldeido	C2H4O	1000	1,693	17,978	-6,158	
Acetileno	C2H2	1500	6,132	1,952		-1,299
Benceno	C6H6	1500	-0,206	39,064	-13,301	
1,3-Butadieno	C4H6	1500	2,734	26,786	-8,882	
Ciclohexano	C6H12	1500	-3,876	63,249	-20,928	
Etanol	C2H6O	1500	3,518	20,001	-6,002	
Etilbenceno	C8H10	1500	1,124	55,380	-18,476	
Oxido de etileno	C2H4O	1000	-0,385	23,463	-9,296	
Formaldeido	CH2O	1500	-0,264	7,022	-1,877	
Metanol	CH4O	1500	2,211	12,216	-3,450	
Tolueno	C7H8	1500	0,290	47,052	15,716	
Estireno	C8H8	1500	2,050	50,192	-16,662	
Aire		2000	3,355	0,575		-0,016
Amoniaco	NH3	1800	3,578	3,020		-0,186
Bromo	Br2	3000	4,493	0,056		-0,154
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557		-0,031
Dióxido de carbono	CO2	2000	5,457	1,045		-1,157
Disulfuro de carbono	CS2	1800	6,311	0,805		-0,906
Cloro	Cl2	3000	4,442	0,089		-0,344
Hidrógeno	H2	3000	3,249	0,422		-0,083
Ácido sulfhídrico	H2S	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	N2	2000	3,280	0,593		0,040
Oxido de dinitrógeno	N2O	2000	5,328	1,214		-0,928
Oxido nítrico	NO	2000	3,387	0,629		0,014
Dióxido de Nitrógeno	NO2	2000	4,982	1,195		-0,792
Oxígeno	O2	2000	3,639	0,506		-0,227
Bióxido de azufre	SO2	2000	5,699	0,801		-1,015
Trióxido de azufre	SO3	2000	8,060	1,056		-2,028
Agua	H2O	2000	3,470	1,450		0,121

Tabla III.3.- Calores específicos de algunos sólidos

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

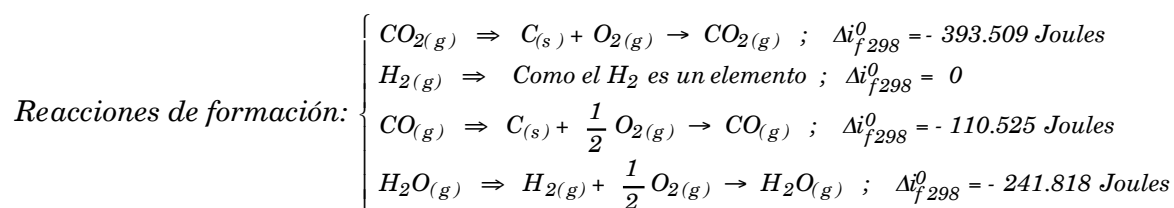
Componente químico	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{K})$	A	$10^3 B$	$10^{-5} D$
CaO	2000	6,104	0,443	-1,047
CaCO ₃	1200	12,572	2,637	-3,120
Ca(OH) ₂	700	9,597	5,435	
CaC ₂	720	8,254	1,429	-1,042
CaCl ₂	1055	8,646	1,530	-0,302
C (grafito)	2000	1,771	0,771	-0,867
Cu	1357	2,677	0,815	0,035
CuO	1400	5,780	0,973	-0,874
Fe(a)	1043	-0,111	6,111	1,150
Fe ₂ O ₂	960	11,812	9,697	-1,976
Fe ₃ O ₄	850	9,594	27,112	0,409
FeS	411	2,612	13,286	
I ₂	386,8	6,481	1,502	
NH ₄ Cl	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 (rómico)	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

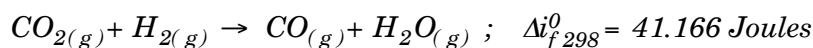
Constantes para la ecuación: $\frac{c_p}{R} = A + B T + C T^2$, $273,15^\circ\text{K} < T < 373,15^\circ\text{K}$

Componente químico	A	$10^3 B$	$10^6 C$
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

Como los datos con que 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 estas ecuaciones miembro a miembro se encuentra la reacción deseada:



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 $25^\circ C$ 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 $25^\circ C$.

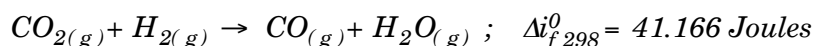
Algunas veces el calor estándar de formación se da para el estado estándar del líquido y se requiere el otro valor, o viceversa. Suponiendo que éste fuera el caso en el ejemplo anterior y que sólo se contara con el calor estándar de formación del H_2O líquida, sería necesario incluir una ecuación que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

$$- 241.818 - (- 285.830) = 44.012 \text{ Joules}$$

que es aproximadamente igual al calor latente de vaporización del agua a $25^\circ C$.

$$\text{En esta situación se tiene: } \begin{cases} CO_{2(g)}: C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} ; \Delta i_f^0_{298} = - 393.509 \text{ J} \\ CO_{(g)}: C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} ; \Delta i_f^0_{298} = - 110.525 \text{ J} \\ H_2O_{(l)}: H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} ; \Delta i_f^0_{298} = - 285.830 \text{ J} \\ H_2O_{(g)}: H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)} ; \Delta i_f^0_{298} = - 44.012 \text{ J} \end{cases}$$

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



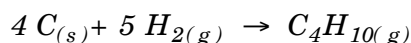
que concuerda, naturalmente, con la anterior.

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.

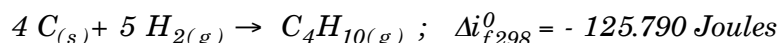
Una reacción como la formación del n-butano, que no se puede realizar en la práctica, pero que puede servir de ejemplo, es:



ecuación que resulta al combinar las siguientes reacciones de combustión:

$$\begin{cases} 4 C_{(s)} + 4 O_{2(g)} \rightarrow 4 CO_{2(g)} ; \Delta i_{f298}^0 = 4 \times (-393.509) = -1.574.036 \text{ Joules} \\ 5 H_2O_{(g)} + \frac{5}{2} O_{2(g)} \rightarrow 5 H_2O_{(l)} ; \Delta i_{f298}^0 = 5 \times (-285.830) = -1.429.150 \text{ Joules} \\ 4 CO_{2(g)} + 5 H_2O_{(l)} \rightarrow C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2} O_{2(g)} ; \Delta i_{f298}^0 = 2.877.396 \text{ Joules} \end{cases}$$

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



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	Formulación	Estado	Δi_{f298}^0	Componente químico	Formulación	Estado
Metano	CH4	g	-74.520	Amoniaco	NH3	g
Etano	C2H6	g	-83.820	Carburo de Ca	CaC2	s
Propano	C3H8	g	104.680	Carbonato de Ca	CaCO3	s
n-Butano	C4H10	g	-125.790	Cloruro de Ca	CaCl2	s
n-Pentano	C5H12	g	-146.760	Cloruro de Ca	CaCl2-6H2O	s
n-Hexano	C6H14	g	-166.920	Hidróxido de Ca	Ca(OH)2	s
n-Heptano	C7H16	g	-187.780	Oxido de Ca	FeO	s
n-Octano	C8H18	g	-208.750	Dióxido de C	CO2	g
Etileno	C2H4	g	52.510	Monóxido de C	CO	g
Propileno	C3H6	g	19.710	Ácido clorhídrico	HCl	g
1-Buteno	C4H8	g	-540	Ácido cianhídrico	HCN	g
1-Penteno	C5H10	g	-21.280	Ácido sulfhídrico	H2S	g
1-Hexeno	C6H12	g	-41.950	Oxido de Fe	FeO	s
1-Hepteno	C7H14	g	-62.760	Sulfuro de Fe	Fe2O3	s
Acetaldeído	C2H4O	g	-166.190	Ox. Fe (hematita)	Fe3O4	s
Ácido Acético	C2H4O2	l	-484.500	Ox. Fe (magnetita)	FeS2	s
Acetileno	C2H2	g	227.480	Cloruro de Li	LiCl	s
Benceno	C6H6	g	82.930	Cloruro de Li	LiCl-H2O	s
Benceno	C6H6	l	49.080	Cloruro de Li	LiCl-2H2O	s
1,3-Butadieno	C4H6	g	109.240	Cloruro de Li	LiCl-3H2O	s
Ciclohexano	C6H12	g	-123.140	Ácido nítrico	HNO3	l
Ciclohexano	C6H12	l	-156.230	Oxido de nitrógeno	NO	g
Etanediol	C2H6O2	l	-454.800	Dióxido de nitrógeno	NO2	g
Etanol	C2H6O	g	-235.100	Óxido Nitroso	N2O	g
Etanol	C2H6O	l	-277.690	Tetraóxido de dinitróg	N2O4	g
Etilbenceno	C8H10	g	29.920	Carbonato de Na	Na2CO3	s
Oxido de etileno	C2H4O	g	-52.630	Carbonato de Na	Na2CO3-10H2O	s
Formaldeído	CH2O	g	-108.570	Cloruro de Na	NaCl	s
Metanol	CH4O	g	-200.660	Hidróxido de Na	NaOH	s
Metanol	CH4O	l	-238.660	Dióxido de S	SO2	g
Metilciclohexano	C7H14	g	-154.770	Trióxido de S	SO3	g
Metilciclohexano	C7H14	l	-190.160	Trióxido de S	SO3	l
Estireno	C8H8	g	147.360	Ácido sulfúrico	H2SO4	l
Tolueno	C7H8	g	50.170	Agua	H2O	g