

## Tema 1. Termoquímica

Como sabes, las reacciones químicas se utilizan desde hace muchos siglos 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 las más representativas de las **reacciones exotérmicas**, que al producirse liberan energía, fundamentalmente en forma de calor, aunque también se puede producir energía luminosa.

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?

En la imagen tienes el quemador de gas de una cocina, en el que se está quemando gas ciudad, mientras que en el vídeo puedes observar la obtención de hierro en un horno alto (el carbón pulverizado se quema, y el calor desprendido permite la transformación del óxido de hierro en hierro metálico, que está fundido debido a la alta temperatura que se alcanza en el horno). Fíjate en que en este último caso hay un ejemplo de cada uno de los dos tipos de reacciones: exotérmica, la combustión del carbón, y endotérmica, la transformación del óxido de hierro en hierro, de forma que el calor producido en una se utiliza en la otra.



### Reacciones endo y exotérmicas

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

### 1. Energía química

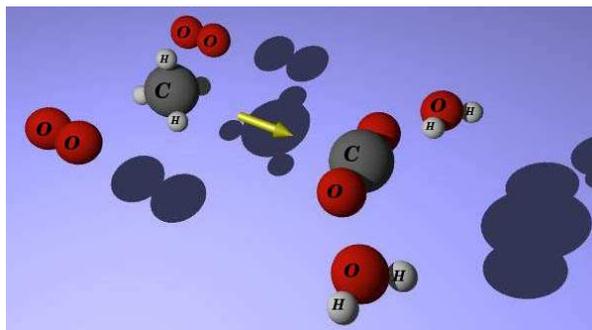
Como ya sabes, la realización de una reacción química entre sustancias moleculares supone la ruptura de una serie de enlaces en las moléculas de las sustancias reaccionantes y la creación de otros nuevos enlaces para dar lugar a moléculas diferentes. Como no todos los enlaces tienen la misma fuerza de unión entre los átomos (no tienen la misma energía de enlace), ni tampoco se crea el mismo número de enlaces que se rompen, 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 detalles las estructuras de enlace entre los átomos en las sustancias que intervienen en el proceso.

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.



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

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**.

### Carácter térmico y energía de enlace

El hecho de que una reacción sea endo o exotérmica se debe a si hay que comunicar más o menos energía para romper los enlaces en los reactivos de la que se desprende cuando se forman los nuevos enlaces en los productos.

## 1.1 Sistemas termodinámicos

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

Para estudiar la parte del Universo que interesa, el **sistema termodinámico**, se aísla de su entorno. El conjunto sistema-entorno recibe el nombre de Universo.

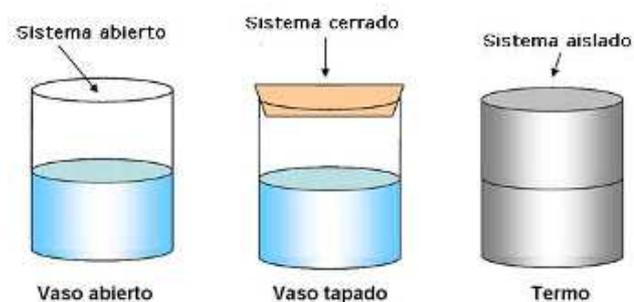
El **estado de un sistema termodinámico** está definido por los valores de determinadas variables, llamadas variables de estado, es decir, por los valores de sus magnitudes físicas medibles (P, V, T y composición). Cuando hay un cambio en alguna de estas variables de estado, el sistema evoluciona y se dice que se realiza un **proceso termodinámico**.

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, pero ha permanecido constante la cantidad de gas.

### Interacciones sistema-entorno

El sistema puede interactuar con el entorno **intercambiando materia y/o 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 interesa estudiar **dos formas de transferir energía**:

a) 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.

b) 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.

## 1.2 La energía química

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:

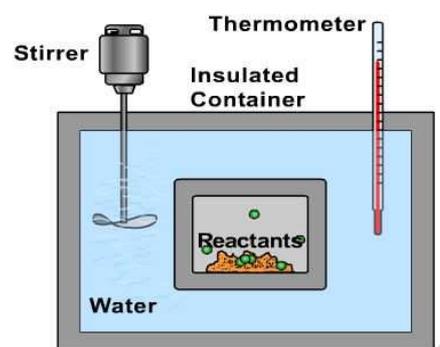
- **Energía térmica** (almacenada en la agitación molecular, por traslación, vibración y rotación de las moléculas).
- **Energía química** (almacenada en los enlaces químicos, interacciones electromagnéticas entre los átomos).
- **Energía nuclear** (almacenada en los nucleones, debida a las interacciones 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 **no 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 (en una carrera de 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 originado al producirse 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.



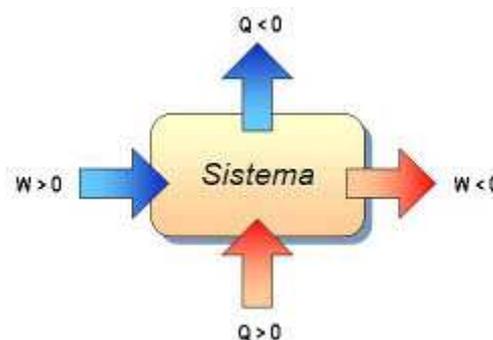
En el cilindro metálico de la bomba calorimétrica de la imagen se introduce la muestra a reaccionar, y se mide la variación de temperatura producida, que permite determinar el calor de reacción.

### La energía en las reacciones químicas

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

### 1.3 Primer principio de 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.

$\Delta U > 0$	El sistema <b>recibe</b> energía	En forma de calor y/o trabajo
$\Delta U < 0$	El sistema <b>cede</b> energía	En forma de calor y/o trabajo
$\Delta U = 0$	El sistema <b>mantiene</b> su energía	Recibe calor y realiza trabajo, cede calor y recibe trabajo o no intercambia calor ni trabajo

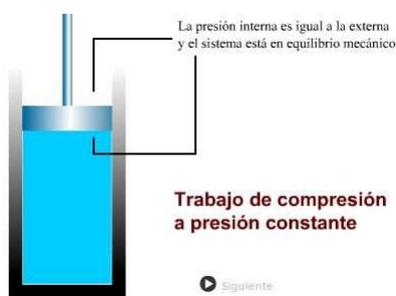
### Evolución de sistemas aislados

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**.

### 1.4 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 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 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,  $\Delta U = Q_v$ .

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. ¿Se podría 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  $\Delta H = Q_p$

### 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 el proceso, estando incluida la posible realización de trabajo. Es la magnitud que se usa habitualmente para tener una medida de la variación de energía química en las reacciones químicas.

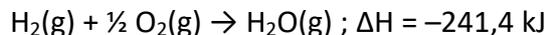
### ¿Qué relación hay entre $Q_p$ y $Q_v$ ?

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  $Q_p = Q_v + RT\Delta n$ .

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  $Q_p = Q_v$ .

## 1.5 Ecuaciones termoquímicas y diagramas entálpicos

Si en una ecuación química detallas el calor intercambiado, estás escribiendo una **ecuación termoquímica**. Fíjate en cómo se escribe en el caso de la formación de agua:



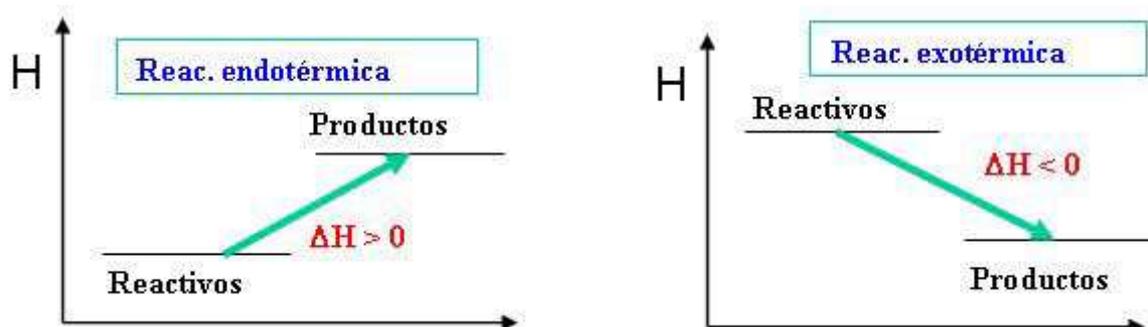
$\Delta H$  depende de la cantidad de sustancia que se forma o produce. Por tanto, si se ajusta poniendo coeficientes dobles, habrá que multiplicar  $\Delta H$  por 2, ya que reacciona el doble de sustancia y lógicamente se intercambiara el doble de energía:



### Diagramas de entalpía

En la reacción anterior la variación de entalpía es negativa, por lo que, en las proporciones estequiométricas del proceso, el agua tiene menos entalpía que entre el oxígeno y el hidrógeno.

Se suelen representar diagramas energéticos para dar una idea gráfica del contenido energético de reactivos y productos. En la imagen puedes ver tanto un proceso exotérmico como el anterior, como uno endotérmico, en los que se representan los niveles de **energía química** (de **entalpía**) de reactivos y productos.



### Evolución de sistemas aislados

Ten presente que los diagramas energéticos siempre se refieren a sistemas aislados, en los que la energía total es constante porque no se intercambia energía ni materia con el entorno.

En el caso de un proceso exotérmico, en los que se produce un desprendimiento de energía en forma de calor, ¿de dónde sale esa energía? El calor desprendido al producirse la reacción química lo absorbe el propio sistema, incrementando su temperatura y calentándose. Pero si aumenta la energía térmica del sistema, debe disminuir la química (la entalpía!), ya que la energía total, suma de la térmica y la química, es constante.

### Temperatura y entalpía de reacción

En los **procesos exotérmicos** se produce un aumento de temperatura (**aumenta la energía térmica**), y la entalpía de los productos es menor que la de los reactivos (**disminuye la entalpía,  $\Delta H < 0$** ).

En los **procesos endotérmicos** se produce una disminución de temperatura (**disminuye la energía térmica**), y la entalpía de los productos es mayor que la de los reactivos (**aumenta la entalpía,  $\Delta H > 0$** ).

## 2. Determinación de entalpías de reacción

Resulta extremadamente importante saber la **cantidad de calor que interviene al producirse una reacción química**. En algunos casos, es necesario comunicar energía en forma de calor para que la reacción se produzca (proceso endotérmico), y eso supone un coste económico para suministrar esa energía al sistema. En otros, se desprende energía al transformarse los reactivos en productos (proceso exotérmico) y ahora el coste es de instalación, porque hay que refrigerar el reactor, que debe soportar temperaturas altas, aunque el calor desprendido se puede aprovechar (por ejemplo, para calefacción).

Los combustibles tiene diferente capacidad para producir calor en función de cuánto calor desprenden al quemarse, por lo que se necesita saber su entalpía de combustión. ¿Qué sustancia proporciona más calor al quemarse, el propano o el butano, que son dos de los gases más utilizados? ¿Y qué tal resultado dan la madera o el carbón?

### Cálculo de entalpías de reacción

Resulta muy interesante poder **saber esos valores sin tener que medirlos experimentalmente**, utilizando datos de otras reacciones o consultando tablas de datos. Con ese fin se utilizan tres métodos, que vas a ver a continuación:

1. Por aplicación de la **ley de Hess**.
2. Utilizando las **entalpías de formación**.
3. A partir de las **energías de enlace**.

## 2.1 Aplicando la ley de Hess

En 1840, Hess demostró experimentalmente que **la cantidad de calor puesta en juego en una reacción a presión o volumen constante no depende del camino seguido y es independiente de que el proceso transcurra en una o más etapas (ley de Hess).**

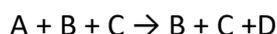
Fíjate en la imagen. La reacción de la que queremos saber su  $\Delta H$  es  $A \rightarrow D$ . Pero esa reacción se puede producir de forma directa (A produce D) o en tres fases:

Reacción 1:  $A \rightarrow B$ ;  $\Delta H_1$

Reacción 2:  $B \rightarrow C$ ;  $\Delta H_2$

Reacción 3:  $C \rightarrow D$ ;  $\Delta H_3$

La reacción directa es la resultante de estas tres: A se transforma en B, pero B lo hace en C y C en D, con lo que, globalmente, A se transforma en D. Este razonamiento se puede expresar matemáticamente diciendo que la reacción global es la suma de las tres reacciones: si escribes como reactivos totales todos los reactivos de las tres reacciones y haces lo mismo con los productos, obtienes



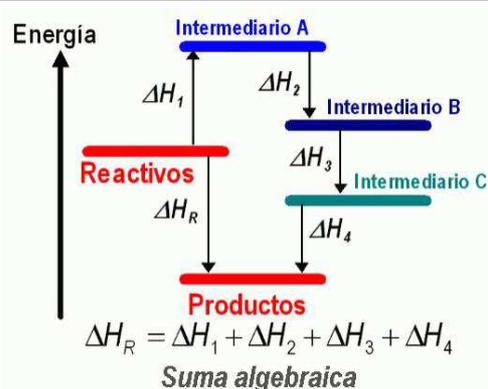
que, eliminando B y C que aparecen tanto en reactivos como en productos, se transforma en  $A \rightarrow D$ .

En general, la reacción global no se obtiene como suma de las reacciones, sino que hay que multiplicarlas por un número (si intervienen dos moles de una sustancia, pero en una reacción solamente aparece uno, habrá que multiplicar esa reacción por dos) o incluso darle la vuelta, transformando los reactivos en productos y los productos en reactivos (multiplicando por -1).

### Ley de Hess

Desde el punto de vista práctico, se puede decir que **si una reacción se puede escribir como combinación lineal de otras, su variación de entalpía es la misma combinación lineal de las variaciones de entalpía de las reacciones combinadas.**

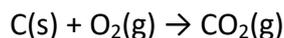
En el caso de la imagen, como  $R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$  entonces  $\Delta H_R = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$



## 2.2 Entalpía estándar de formación

Como has visto, es posible determinar la variación de entalpía de cualquier proceso si se conocen los contenidos energéticos de los estados inicial y final. Ahora bien, esos estados energéticos dependen de las condiciones de presión, temperatura y estado de agregación. Para poder comparar valores, hay que medirlos en las mismas condiciones: **las medidas se realizan siempre en condiciones estándar, que son 25 °C y 1 atm.** Se indica con un **superíndice 0** a la derecha de la magnitud, pero a veces no se explicita porque se supone que siempre se trabaja en esas condiciones.

Ahora vas a analizar una reacción muy sencilla y conocida, la combustión del carbón:



La variación de entalpía producida en esta reacción será:

$$\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = H[\text{CO}_2(\text{g})] - H[\text{C(s)}] - H[\text{O}_2(\text{g})]$$

El problema existente es que no se puede saber el contenido energético absoluto de las sustancias: ¿cuánta energía tiene un mol de carbón?

Por tanto, parece que no será posible determinar entalpías de reacción. Pero como **lo importante no es la energía que contienen las sustancias que intervienen en una reacción química, sino la variación que se produce**, el problema se puede resolver.

Para ello, hay que asignar un **cero arbitrario de energía química**, igual que se hace en el caso de la energía potencial: la diferencia de energía entre dos situaciones es la misma, independientemente de cuáles sean sus valores por el hecho de cambiar el nivel cero (si haces ascender un objeto  $h$  metros, su energía potencial aumenta en  $mgh$  julios, y da igual dónde esté el cero de energía potencial y, por tanto, el valor de la energía potencial antes y después de subirlo).

En el caso de las reacciones químicas **se toma como nivel cero de energía el que tienen las sustancias simples en el estado que presentan en condiciones estándar.** Por tanto, en el caso de la combustión del carbón, tanto  $H[\text{C(s)}]$  como  $H[\text{O}_2(\text{g})]$  son cero, con lo que se obtiene que:

$$\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = H[\text{CO}_2(\text{g})]$$

Es decir, **se identifica la entalpía de una sustancia** (valor que no se puede medir) **con su entalpía de formación** (que se determina experimentalmente sin dificultades).

Por ejemplo,  $\Delta H_f[\text{CO}_2(\text{g})] = -393,5 \text{ kJ/mol}$ . Fíjate en que ese valor no quiere decir que el  $\text{CO}_2$  tenga energía negativa (¡es una barbaridad hablar de energía negativa!), sino que la entalpía de un mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$  es menor en 393,5 kJ que la suma de las de un mol de  $\text{C(s)}$  y de un mol de  $\text{O}_2(\text{g})$ .

### Entalpía estándar de formación

Es la variación de energía producida en una reacción a presión constante cuando se obtiene un mol de una sustancia a partir de sus elementos en el estado que presentan a 25 °C y 1 atm (condiciones estándar). Aparecen tabuladas para calcular entalpías de reacción sin tener que medirlas experimentalmente.

## 2.3 A partir de las entalpías de formación

¿Cómo puedes calcular entalpías de reacción utilizando datos de entalpías de formación? No tienes más que escribir la reacción, ajustarla, buscar los datos que necesites en la tabla de datos y utilizar la expresión siguiente:

$$\Delta H_r^0 = \sum n_P \Delta H_f^0(P) - \sum n_R \Delta H_f^0(R)$$

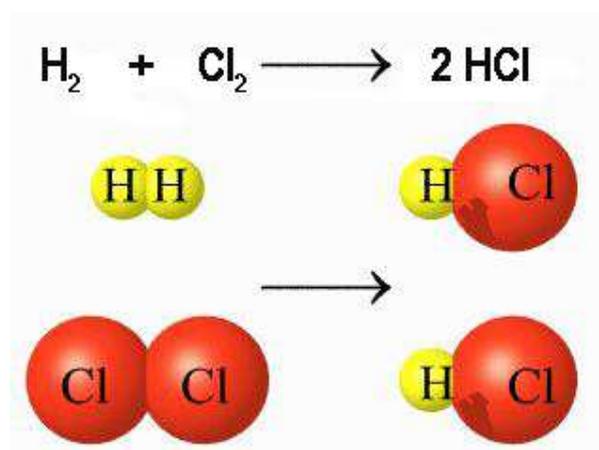
Es decir, sumar el contenido energético de los productos y quitarle la suma del contenido energético de los reactivos, teniendo en cuenta la cantidad de sustancia que interviene de cada una de las sustancias.

**Tabla 1. Entalpías de formación a 25 °C y 1 atm**

Compuestos inorgánicos	$\Delta H_f^0$ kJ/mol	Compuestos orgánicos	$\Delta H_f^0$ kJ/mol
H <sub>2</sub> O (g)	-241,8	Metano	CH <sub>4</sub> (g) -74,9
H <sub>2</sub> O (l)	-285,8	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) -83,9
HF (g)	-268,6	Eteno/Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) +52,5
HCl (g)	-92,3	Etino/Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) +227,5
NaCl (s)	-411,0	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g) -104,7
CaO (s)	-635,1	n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) -125,7
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1 206,9	n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l) -167,2
CO (g)	-110,5	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l) +49,1
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	Metanol	CH <sub>3</sub> OH (l) -238,7
NO (g)	+90,3	Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l) -277,7
NH <sub>3</sub> (g)	-46,1	Ac. fórmico	HCOOH (l) -409,2
SO <sub>2</sub> (g)	-296,8	Ac. acético	CH <sub>3</sub> COOH (l) -484,5
SO <sub>3</sub> (g)	-395,7	Cloroformo	CHCl <sub>3</sub> (l) -131,8

## 2.4 Utilizando las entalpías de enlace

Se llama **energía de enlace** a la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces iguales en una sustancia. Se suele utilizar el término entalpía de enlace, ya que las reacciones se producen habitualmente a presión constante. Las sustancias deben estar en estado gaseoso, para que la energía comunicada se invierta en romper enlaces y no en cambios de estado.



Fíjate en la imagen: la energía química de los átomos A y B unidos es menor que cuando están separados. La energía de enlace es precisamente la disminución de energía observada, pues será el valor que habrá que comunicar para que se separen cuando están unidos.

Se trata de **valores promedio**, ya que la energía de un enlace C-C no es la misma en el etano que en el butano, ya que en un caso solamente hay hidrógenos unidos a los átomos de carbono enlazados y en el otro hay grupos más complejos (metilo, etilo, etc). En las tablas de datos se indica la media de los valores medidos

experimentalmente. Por esa razón, a veces **hay diferencias apreciables entre los resultados obtenidos utilizando entalpías de formación y los obtenidos con energías de enlace**, que son aproximados. Estas diferencias son más notables cuanto más compleja es la reacción.

Una vez tabuladas, las energías de enlace se utilizan para calcular entalpías de reacción. Para ello, es necesario detallar qué enlaces se rompen y se forman en la reacción, sumando las energías de enlace de los enlaces rotos y restando las de los enlaces formados. Previamente, es necesario detallar el mecanismo de reacción, es decir, los enlaces que se deben romper para que los reactivos se puedan transformar en productos, así como los enlaces formados en los productos.

Siendo  $n_R$  y  $n_P$  son el número de enlaces de cada tipo rotos o formados en el proceso (¡si entiendes cómo se produce la reacción y el concepto de energía de enlace, el cálculo es muy sencillo!):

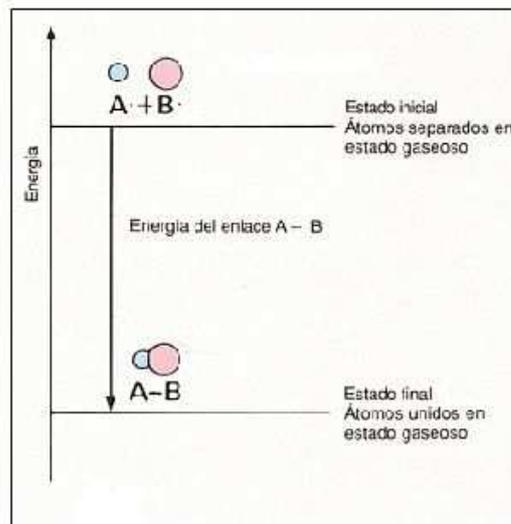


Tabla 2. Energías de enlace a 25 °C y 1 atm

Energías de enlace	$E$ kJ/mol
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
C-N	285
C-O	352
N-N	159
C=C	610
C=N	615
C=O	730
N=N	418
O=O	494
C≡C	830
C≡N	887
N≡N	946
Cl-Cl	242
H-Cl	431

$$\Delta H = \sum n_R E_{\text{(enlaces rotos)}} - \sum n_P E_{\text{(enlaces formados)}}$$

### 3. Aplicaciones energéticas de las reacciones químicas

#### Combustibles

Se trata de sustancias que desprenden una gran cantidad de energía en forma de calor cuando reaccionan con oxígeno. La madera y el carbón se utilizaron desde las primeras máquinas de vapor, por lo que los países con minas de carbón y grandes explotaciones forestales fueron los que más rápidamente se desarrollaron. Actualmente se utilizan gases como el gas ciudad (que es fundamentalmente metano) y gases licuados como propano y butano, además de gasolina, gasoil, etc, usados en automoción.



Para comparar diferentes combustibles se utiliza su entalpía específica, que es el calor desprendido por gramo de sustancia. El hidrógeno tiene una entalpía específica de  $-143 \text{ kJ/g}$ , mientras que la del butano es de  $-46 \text{ kJ/g}$ : el hidrógeno produce casi tres veces más energía que el butano.

Por esa razón se están desarrollando proyectos para extender el uso del hidrógeno como combustible. Además, presenta la ventaja adicional de que no produce  $\text{CO}_2$  al quemarse, y así no contribuye a aumentar el efecto invernadero. Quedan por resolver los problemas relacionados con la producción de hidrógeno y su almacenamiento, ya que es un gas muy explosivo en contacto con el aire.

#### Valor energético de los alimentos

Mantener la vida necesita energía, y no solamente para poder interactuar con el entorno: para mantener la temperatura corporal cuando es más alta que la del entorno, el animal necesita consumir energía, ya que cede energía en forma de calor a su entorno (el "calor animal"), y tiene que obtenerla de alguna forma.

Los alimentos son esa fuente de energía necesaria. Hay obligación legal de especificar en las etiquetas su contenido energético, que se suele indicar en kcal o kJ por gramo (recuerda que una caloría equivale a 4,18 julios).

Por ejemplo, un gramo de mantequilla proporciona 34 kJ por gramo consumido. Como la cantidad diaria de energía necesaria para una persona de edad y peso medios es de unas 2200 Kcal (sobre 9200 kJ), con 270 g de mantequilla queda cubierta esa necesidad energética, pero no la alimentaria.

La gasolina proporciona aproximadamente la misma cantidad de energía por gramo de combustible, pero para producir energía se tiene que quemar, mientras que la mantequilla se transforma químicamente en el estómago, sin quemarse.

### 4. Espontaneidad de las reacciones

Ya has visto que cuando una reacción química se produce puede **liberar energía en forma de calor**, originando un aumento de temperatura del sistema (**reacción exotérmica**). En otros casos, **necesita energía para producirse**, que se puede aportar desde el exterior o bien extraerse de la

energía térmica del mismo sistema, originándose en ese caso una disminución de temperatura (**reacción endotérmica**).

En la naturaleza **hay procesos que se producen espontáneamente y otros que no lo hacen**. El Primer Principio de la Termodinámica hace referencia a que la energía total del Universo se conserva siempre que tiene lugar un cambio en un sistema. Sin embargo, no permite explicar por qué unos procesos suceden y otros no.

El ejemplo más característico es la expansión de un gas. Fíjate en que se trata de un gas encerrado en un matraz mediante una llave, y que, al abrirla, se expande a temperatura constante a otro matraz, en el que previamente se había hecho el vacío, como puedes ver en la imagen. El gas se distribuye uniformemente entre ambos matraces, pero nunca se da el caso contrario, que un gas encerrado en dos matraces se concentre espontáneamente en uno solo.

Existen muchos otros casos (tienes otros dos ejemplos en la imagen) en los que un sistema evoluciona espontáneamente en una dirección, pero nunca ocurre en la dirección inversa.



Hay también muchas reacciones químicas, como por ejemplo las reacciones de combustión y, sobre todo, las reacciones explosivas, que siempre se realizan en una dirección y nunca en la dirección contraria.

La experiencia indica que **todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el estado de equilibrio -situación en la que las propiedades del sistema ya no cambian-**, momento a partir del cual no se observa que esté evolucionando. De esa forma, en la expansión del gas llega un momento en que ya no hay evolución observable: cuando el gas está distribuido homogéneamente en el recipiente se ha alcanzado el equilibrio mecánico. De forma similar se alcanzan el equilibrio térmico y el químico.

**Procesos espontáneos** son aquellos que **se realizan en un determinado sentido sin influencia externa**. Algunos procesos de este tipo son:

- La expansión de un gas frente al vacío.
- La mezcla de dos gases inicialmente separados.

- La disolución de un soluto.
- La igualación de temperaturas.
- La reacción entre una lámina de cinc y el ácido clorhídrico (se forma cloruro de cinc y se desprende hidrógeno).

En todos estos procesos espontáneos el sistema evoluciona hasta alcanzar un estado de equilibrio, y experimentalmente se sabe que, una vez alcanzado éste, el sistema no evoluciona en sentido contrario, es decir, no tiende a apartarse del estado de equilibrio: para que el sistema evolucione es necesario el aporte exterior de energía.

El hecho de que **un sistema evolucione en un sentido determinado no significa que la reacción sea rápida**. Por ejemplo, la oxidación de un clavo es muy lenta, y solo se produce espontáneamente en el sentido de reacción del hierro con oxígeno, no en el de descomposición del óxido para formar hierro y oxígeno.

¿Qué relación tiene esto hecho en las reacciones químicas? En este caso, **se tenderá a situaciones de la menor energía química**, con lo que al disminuir ésta se producirá un incremento de energía térmica, y la reacción será exotérmica. Efectivamente, ésta previsión coincide con la experiencia: **la gran mayoría de los procesos espontáneos son exotérmicos**.

Luego el criterio de espontaneidad es sencillo: una reacción será espontánea si es exotérmica. Sin embargo, hay procesos físicos y químicos que se producen espontáneamente siendo endotérmicos, yendo en contra del criterio general que se acaba de proponer.

Un ejemplo muy conocido son las bolsas que se utilizan cuando se producen lesiones deportivas para evitar inflamaciones, y que al mezclar sus componentes el contenido se ponen a muy baja temperatura: el proceso es espontáneo, pero endotérmico.



Estudiando todos estos procesos espontáneos desde un punto de vista microscópico o molecular se puede comprobar que en todos ellos el desorden molecular del sistema y sus alrededores siempre aumenta.

Sin embargo, la Termodinámica trata sólo con propiedades macroscópicas de los sistemas. Por lo tanto, se necesita una propiedad macroscópica que constituya una medida del desorden de las partículas de un sistema. Esa magnitud es la **entropía, S**.

## 5. La entropía

Los sistemas tienden a evolucionar espontáneamente en el sentido en que haya una disminución de energía química, con lo que la reacción será exotérmica ( $\Delta H < 0$ ). Pero como hay procesos endotérmicos que son espontáneos, debe haber otro factor que sea relevante, que es la **entropía (S)**.

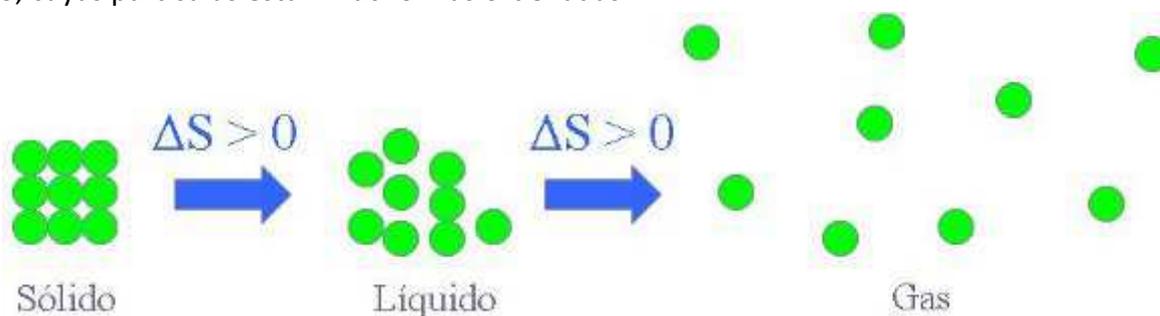
De esta forma, **un sistema aislado evoluciona en el sentido en el que se produzca un aumento de entropía  $\Delta S > 0$** , y alcanza la situación de equilibrio cuando su entropía es máxima.

Las entropías se miden en condiciones estándar, y se dispone de los datos por mol de sustancia (entropías molares). Sus unidades son:  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

### Interpretación de la entropía

La entropía está relacionada con el grado de desconocimiento que se tiene de las propiedades de un sistema. En Química se cuantifica teniendo en cuenta el estado físico y la cantidad de sustancia presente.

De forma muy aproximada y general, se puede decir que, en igualdad de condiciones, **las entropías de los gases son mayores que las de los líquidos y éstas a su vez mayores que las de los sólidos**. Es evidente que es más difícil conocer las propiedades de cada una de las partículas de un gas, que se mueven de forma desordenada por todo el recipiente que las contiene, que de un sólido, cuyas partículas están mucho más ordenadas.



También es mayor la entropía cuanto mayor sea la cantidad de sustancia, ya que es más difícil conocer las propiedades de un conjunto de partículas cuanto mayor sea su número. De esta forma, en las reacciones químicas la  $\Delta S$  del sistema dependerá en general de la variación de la cantidad de sustancia de gas: si aumenta la cantidad de sustancia de gas al producirse la reacción, aumenta  $\Delta S > 0$ , disminuyendo en caso contrario.

### Factores de los que depende la entropía

La entropía aumenta:

- En la secuencia sólido - líquido -gas.
- En los procesos de disolución de sólidos.
- Al aumentar la cantidad de sustancia.
- Al aumentar la temperatura.

## 5.1 Segundo y tercer principio de la Termodinámica

### Segundo principio de la Termodinámica

La entropía está relacionada con los otros dos principios de la Termodinámica. Como en general los estados desordenados son más probables que los ordenados, un sistema aislado que no esté en equilibrio evoluciona espontáneamente hacia estados de máximo desorden, que son los más probables.

Se puede enunciar el segundo principio diciendo que **cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del Universo ( $\Delta S_U \geq 0$ )**. En algunos casos puede producirse una disminución de entropía en el sistema, pero la del entorno aumentará al menos lo mismo.

### Tercer principio de la Termodinámica

Está relacionado con los valores que toma la entropía. A diferencia de la energía interna o de la entalpía, es posible conocer el valor de la entropía de una sustancia a una temperatura y presión determinadas, de manera que se tabulan las **entropías molares estándar** (a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25 °C).

El tercer principio de la Termodinámica establece que la **entropía de un elemento puro en su forma condensada estable, formando una red sólida cristalina sin defectos, es cero cuando la temperatura tiende a cero.**

Según este principio, todas las entropías molares estándar son positivas, proporcionando un origen de entropías. Pero como no se puede alcanzar un estado de orden absoluto, con entropía cero, otra forma de plantearlo es decir que **no se puede llegar al cero absoluto de temperaturas.**

Como ocurre con la entalpía estándar de reacción, la variación de la entropía en una reacción química puede determinarse a partir de las entropías molares estándar de reactivos y productos:

Tabla 3. Entropías a 25 °C y 1 atm

Sustancia	$S^\circ$ J/(mol·K)	Sustancia	$S^\circ$ J/(mol·K)
H (g)	114,6	HF (g)	173,8
H <sub>2</sub> (g)	130,7	HCl (g)	186,9
O <sub>2</sub> (g)	205,0	HBr (g)	198,7
O <sub>3</sub> (g)	237,6	HI (g)	206,6
Cl <sub>2</sub> (g)	222,9	H <sub>2</sub> S (g)	205,8
Br <sub>2</sub> (g)	245,2	NO (g)	210,8
Br <sub>2</sub> (l)	152,3	NO <sub>2</sub> (g)	240,1
I <sub>2</sub> (g)	260,6	CaO (s)	39,7
I <sub>2</sub> (s)	116,7	CaCO <sub>3</sub> (s)	92,9
N <sub>2</sub> (g)	191,5	CH <sub>4</sub> (g)	186,3
H <sub>2</sub> O (g)	188,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200,9
H <sub>2</sub> O (l)	69,9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	109,6	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229,2
CO (g)	197,9	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	270,3
CO <sub>2</sub> (g)	213,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	269,2
NH <sub>3</sub> (g)	192,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	173,4

$$\Delta S_R^0 = \sum n_p S^0(\text{productos}) - \sum n_r S^0(\text{reactivos})$$

## 6. Energía libre de Gibbs

Como has visto, **los sistemas tienden a pasar espontáneamente a estados de mínima energía y de máxima entropía.**

Para tener en cuenta la influencia de ambas magnitudes, H y S, se define una nueva función termodinámica, la **energía libre de Gibbs** (o entalpía libre), **G**, definida como  $G = H - TS$ .

También es una función de estado y sólo depende de los estados inicial y final del sistema, pero no de la forma de paso entre ellos. Cuando un sistema experimenta un cambio a temperatura y presión constantes, se puede determinar la espontaneidad del proceso evaluando el cambio de G sin preocuparse del cambio de esa magnitud para el entorno.

La variación de energía libre de un sistema, a presión y temperatura constantes, viene dada por:

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

### Energías libres de Gibbs de formación

La aditividad de las energías libres de Gibbs se cumple igual que para las entalpías (ambas son funciones de estado) y permite realizar cálculos de  $\Delta G$  análogos a los que has visto para  $\Delta H$ . Es decir, para cada sustancia se define la **energía libre de Gibbs normal de formación  $\Delta G_f^0$**  (análoga a  $\Delta H_f^0$ ).

El valor de  $\Delta G_f^0$  es una medida de la estabilidad de un compuesto con respecto a sus elementos. Cuando  $\Delta G_f^0$  es negativo, el compuesto es estable, tanto más cuanto más negativo sea el valor de  $\Delta G_f^0$ .

Por tanto, en una reacción química también se cumple que:

$$\Delta G_R^0 = \sum n_p \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Tabla 4. Energías libres de formación a 25 °C y 1 atm

Compuestos inorgánicos	$\Delta G_f^0$ kJ/mol	Compuestos orgánicos	$\Delta G_f^0$ kJ/mol
H <sub>2</sub> O (l)	-237,1	Metano	CH <sub>4</sub> (g) -50,8
H <sub>2</sub> O (g)	-228,6	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g) -32,0
HF (g)	-270,7	Eteno/Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g) +68,4
HCl (g)	-95,3	Etino/Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g) +210,0
HI (g)	+1,7	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g) -24,4
CO (g)	-137,2	n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) -16,6
CO <sub>2</sub> (g)	-394,4	n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l) +35,0
NH <sub>3</sub> (g)	-16,5	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l) +124,4
NO (g)	+86,6	Metanol	CH <sub>3</sub> OH (l) -166,4

### La degradación de la energía

El significado energético de la entropía es muy importante, ya que es una **medida de la cantidad de energía que no se puede extraer de un sistema**: al aumentar la entropía, la energía está menos concentrada (o más distribuida), por lo que resulta más difícil extraerla para utilizarla.

La entropía determina la proporción de energía que no puede liberarse. Éste es el gran problema de la sociedad actual, ya que las fuentes de energía se van agotando. Pero ¿por qué es un problema si la energía total del Universo permanece constante? Porque cada vez va aumentando la proporción de energía que no resulta útil, ya que no se puede liberar. Es decir, **la energía se va degradando a formas de mayor entropía**.

Un trozo de carbón se quema, y la energía de los productos es la misma que la que tenían el trozo de carbón y el oxígeno que han reaccionado, pero es mucho más difícil extraerla de ellos para volverla a utilizar.

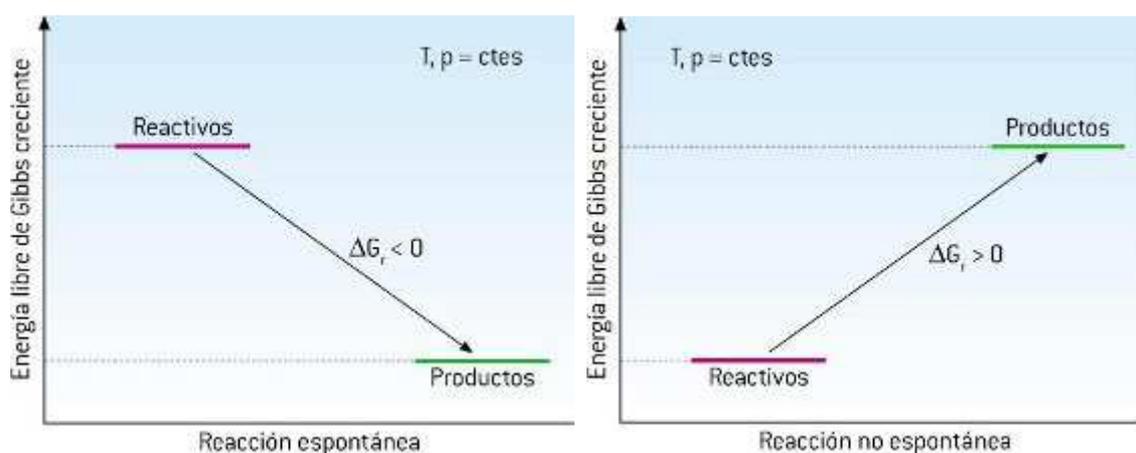
### 6.1 Criterio de espontaneidad

¿Cómo puedes saber si un sistema evolucionará espontáneamente o no lo hará? Al pasar a un estado de menor entalpía, se desprende energía en forma de calor en el proceso, y  $\Delta H$  es negativo. Por otro lado, cuando aumenta el desorden, aumenta la entropía, con lo que  $\Delta S$  es positivo y  $-T\Delta S$  será negativo. Por tanto  $\Delta G$ , que es  $\Delta H - T\Delta S$ , será negativo.

En resumen, se puede tomar como criterio de espontaneidad que **para que un proceso sea espontáneo**, su  $\Delta G$  ha de ser negativo,  **$\Delta G < 0$** , es decir, la energía libre del sistema debe disminuir.

Evidentemente, cuando  $\Delta G$  sea positivo el proceso no puede producirse de forma espontánea, y lo que ocurrirá espontáneamente es el proceso inverso.

En el caso de que  $\Delta G = 0$  el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio, y no evoluciona (sus propiedades no cambian a lo largo del tiempo).



Observa la tabla siguiente y verás que se pueden dar cuatro casos diferentes, según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , de manera que en unos casos  $\Delta G$  es positivo y en otros es negativo.

	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Ejemplo
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ siempre	$C_3H_8(g) + 5 O_2(g) \rightarrow 3 CO_2(g) + 4 H_2O(g)$
2	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Depende de T	$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
3	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Depende de T	$N_2O_4(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ siempre	$6 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g)$

El caso 1 siempre es espontáneo, ya que los factores energético y entrópico son favorables (disminuye la energía química y aumenta el desorden). Por el contrario, el caso 4 no es espontáneo nunca, ya que los dos factores son contrarios. Sin embargo, en los casos 2 y 3 uno de los factores es favorable y el otro contrario, por lo que el hecho de que el proceso sea espontáneo o no depende del valor de la temperatura, como verás más adelante.

### $\Delta G$ y grado de reacción

Si una reacción tiene un valor de  $\Delta G$  de -10000 kJ, muy negativo, parece obvio afirmar que será espontánea. Y si otra tiene un  $\Delta G$  de 8000 kJ, valor muy positivo, será lógico pensar que no será espontánea, y que, en consecuencia, no se producirá.

Pero ¿y si  $\Delta G$  es 0,1 kJ? ¿ó -0,1 kJ? ¿En el primer caso no se realizará y en el segundo sí, cuando la diferencia entre ambos valores es de solamente 0,2 kJ?

En realidad, que un proceso sea espontáneo ó no espontáneo no quiere decir que haya o no haya reacción. Siendo  $\alpha$  el grado de reacción, (el porcentaje de reactivos que reacciona), **cuanto más negativa sea  $\Delta G$  de una reacción dada, mayor será el grado de reacción**. Es decir, si un proceso no es espontáneo no significa que no se produzca, sino que el grado de reacción es pequeño.

### Criterio de espontaneidad

Para que un proceso sea **espontáneo**,  $\Delta G < 0$ , y cuanto menor sea  $\Delta G$ , más tendencia tendrá la reacción a producirse.

## 6.2 Influencia de la temperatura

Como acabas de ver, **las reacciones que son exotérmicas y aumenta el desorden son espontáneas siempre, mientras que las endotérmicas con disminución de desorden no lo son nunca**.

Sin embargo, en reacciones químicas en las que los efectos entálpico y entrópico son opuestos, la temperatura influye mucho en la espontaneidad, de manera que una reacción que es espontánea a una temperatura puede no serlo a otra. Observa la tabla siguiente, correspondiente a la reacción de descomposición térmica del carbonato de calcio



T / K	$\Delta G$ / kJ
300	124,5
700	60,1
1073,3	0
1400	-52,6
1900	-133,1

en la que  $\Delta H = 172,8$  kJ y  $\Delta S = 0,161$  kJ/K.

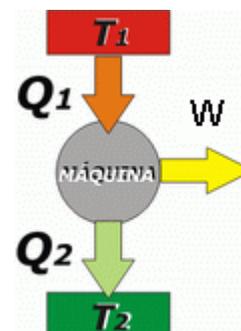
Fíjate en que a temperatura ambiente (27 °C, que son 300 K), la descomposición no es espontánea, pero a altas temperaturas sí lo es. Cuando  $T = 1073,3$  K entonces se produce el paso de no espontánea a espontánea.

Para determinar esa temperatura simplemente tienes que sustituir valores en la expresión  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ , en la que supones que tanto  $\Delta H$  como  $\Delta S$  no cambian al modificarse la temperatura.

## 7. Aplicaciones de la espontaneidad de las reacciones

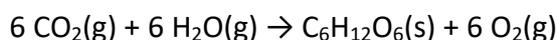
### Máquinas térmicas

Son aparatos que permiten la realización de trabajo mediante el intercambio de energía entre dos focos. En un motor se extrae energía en forma de calor del foco caliente y se cede al frío; la diferencia entre el calor extraído y el cedido es el trabajo realizado, y el porcentaje de trabajo realizado frente al calor extraído se llama rendimiento del motor. Pero si se realiza trabajo para extraer energía en forma de calor desde el foco frío para cederlo al caliente (que es un proceso no espontáneo), es una máquina frigorífica. En la imagen se extraen  $Q_1$  unidades de energía del foco caliente a  $T_1$ , y se ceden  $Q_2$  unidades al foco frío a  $T_2$ . El trabajo realizado es la diferencia entre ambos calores ( $W = Q_1 - Q_2$ ).



### Procesos biológicos

La fotosíntesis es el proceso natural en el que las plantas sintetizan glucosa a partir del  $\text{CO}_2$  y del vapor de agua que hay en el aire:



Fíjate en que además se libera oxígeno a partir del dióxido de carbono, por lo que las plantas regulan la cantidad de ambos gases en la atmósfera. Se trata de un proceso endotérmico, en el que se necesitan 1875 kJ por mol de glucosa. Además, la entropía disminuye (a partir de 12 moles de gas se obtienen 6 de gas y uno de sólido), por lo que el proceso no es espontáneo, y es la energía solar la que permite la realización de este proceso.

### Reservas de combustibles

Los procesos de combustión son muy espontáneos, pero no se observan: un trozo de carbón no se quema aun estando en contacto con el oxígeno del aire. ¡Pero es un proceso muy exotérmico y con un gran aumento de entropía!

¿Por qué no se quema la madera? En realidad se está quemando, pero a velocidad tan pequeña que resulta inapreciable: para que los reactivos se transformen en productos deben superar una **barrera de energía** o **energía de activación**, lo que necesita el aporte de un poco de energía: llama, chispa eléctrica, frotamiento. Una muy pequeña parte de la energía desprendida sirve para automantener el proceso y el resto se libera en forma de calor.

La existencia de barreras de energía en los procesos de combustión es absolutamente fundamental, ya que permite la existencia de **reservas energéticas**, al no quemarse los combustibles hasta que se provoca el inicio de la reacción.

Es decir, **una cosa es que un proceso sea espontáneo y otra muy distinta que sea rápido**. En el tema siguiente estudiarás la velocidad de las reacciones y profundizarás en las barreras de energía.

