Contenido

[1. Energía 2](#_Toc160218521)

[1.1. Trabajo 2](#_Toc160218522)

[1.1.1. Criterio de signos para el trabajo 2](#_Toc160218523)

[1.1.2. Unidades de medida del trabajo 2](#_Toc160218524)

[1.2. Calor 3](#_Toc160218525)

[1.2.1. Calor sensible 3](#_Toc160218526)

[2. Funciones de estado. 3](#_Toc160218527)

[3. Energía interna (U). 3](#_Toc160218528)

[4. Primer principio de la termodinámica 4](#_Toc160218529)

[4.1. Variación de energía interna e intercambio de calor a volumen constante QV 4](#_Toc160218530)

[5. Entalpía 4](#_Toc160218531)

[5.1. Entalpía como calor intercambiado a presión constante QP 4](#_Toc160218532)

[5.2. Entalpía de reacción y ecuación termoquímica 5](#_Toc160218533)

[5.2.1. Propiedades de la entalpía de reacción 5](#_Toc160218534)

[5.3. Calorimetría. Determinación del calor de reacción 5](#_Toc160218535)

[5.3.1. Calorímetro a presión constante 5](#_Toc160218536)

[5.3.2. Calorimetría a volumen constante 6](#_Toc160218537)

[6. Estado estándar de reacción 7](#_Toc160218538)

[7. Entalpía de formación 7](#_Toc160218539)

[7.1. Cálculo de variaciones estándar de entalpía a partir de las entalpías estándar de formación 8](#_Toc160218540)

[8. Ley de Hess 8](#_Toc160218541)

[9. Entropía (S) 8](#_Toc160218542)

[9.1. Variación de entropía de una reacción química 8](#_Toc160218543)

[9.2. Unidades de la entropía 9](#_Toc160218544)

[9.3. Segundo principio de la termodinámica 9](#_Toc160218545)

[9.4. Tercer principio de la termodinámica. Entropía absoluta (S0) 10](#_Toc160218546)

[9.4.1. Propiedades de la entropía absoluta 10](#_Toc160218547)

[9.4.2. Determinación cualitativa de la variación de la entropía de una reacción. 10](#_Toc160218548)

[10. Energía libre de Gibbs 10](#_Toc160218549)

[10.1. Criterio de espontaneidad 10](#_Toc160218550)

[10.2. Determinación cualitativa de la espontaneidad 10](#_Toc160218551)

[10.3. Efecto de la temperatura en la espontaneidad 11](#_Toc160218552)

[10.4. Energía libre de formación estándar 11](#_Toc160218553)

# Energía

La energía de un sistema es su capacidad para producir trabajo o transferir calor.

## Trabajo

El trabajo implica aplicar una fuerza y gracias a ella realizar un desplazamiento. La fórmula del trabajo vista en física contempla varias posibilidades. Para este estudio, para simplificar, se va a considerar que el vector fuerza y el vector desplazamiento están en la misma dirección y lo vamos a calcular en valor absoluto y posteriormente se le aplicará un criterio de signos.

Para analizar el trabajo se va a considerar un gas que esté contenido en un cilindro con su tapa superior deslizante.

Dibujo de una persona

Descripción generada automáticamente con confianza baja

En esta situación el trabajo se define con la siguiente fórmula:

El trabajo calculado de este modo se denomina trabajo presión-volumen.

### Criterio de signos para el trabajo

* W<0 🡪 el sistema realiza trabajo contra el exterior 🡪 cede energía 🡪 el cilindro se expande.
* W>0 🡪 el exterior realiza trabajo contra el sistema 🡪 absorbe energía 🡪 el cilindro se comprime.

### Unidades de medida del trabajo

Las unidades son Pa·m3. Esta unidad es equivalente a la unidad que se usa habitualmente en física, el julio.

|  |
| --- |
| *Demostración* |

## Calor

### Calor sensible

Como ya se vio en el tema 1 el calor sensible es el calor que una sustancia intercambia cuando aumenta o disminuye su temperatura sin que eso suponga un cambio de estado. En esta situación el calor sensible se puede calcular usando la siguiente fórmula:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Donde:  q es el calor que se está calculando.  m es la masa de la sustancia sobre la que se está aplicando la fórmula.  Ce es el calor específico de la sustancia. Se mide en  ΔT el la variación de temperatura.  C, capacidad calorífica C=m·C. Se mide en |

Cuando lo que se quiera es aplicar esta fórmula para sustancias gaseosas hay 2 calores específicos que se pueden a usar: calor específico a presión constante y calores específico a volumen constante. Posteriormente se hablará de ello.

Nota: en adelante, en este tema se usará simplemente el término calor para referirse al calor sensible.

# Funciones de estado.

Las funciones de estado son propiedades cuyas magnitudes sirven para caracterizar el estado concreto en el que se encuentra un sistema.

Por ejemplo, la presión, el volumen y la temperatura en la fórmula de los gases ideales son funciones de estado y estas 3 magnitudes combinadas determinan inequívocamente un estado concreto. Así mismo, las variaciones de magnitudes de una función de estado entre 2 estados diferentes se calculan únicamente restando sus valores finales e iniciales.

Se puede hacer una analogía con la altura para entender los conceptos. Para pasar de un punto a una altura de 1000 m sobre el nivel del mar a otro punto con una altura de 10 metros sobre el nivel del mar, se puede seguir una trayectoria de 100 km u otra de 1500 km. En este ejemplo la altura es una función de estado, mientras que la distancia recorrida no es una función de estado. Como la altura es una función de estado, se puede calcular la variación de la altura restando a la altura final la inicial:

En este tema se van a estudiar 4 magnitudes que son funciones de estado: la energía interna (U), la entalpía (H), la entropía (S) y la energía libre de Gibbs (G)

# Energía interna (U).

La energía interna (U) de un sistema es esencialmente la energía que está contenida en el sistema en forma de energía cinética de las partículas. La U es una es una magnitud extensiva, es decir, aumenta en función de la cantidad de materia presente. Por ello se suele usar como unidad de medida el KJ/mol\*.

Como la U es una función de estado, se puede expresar la variación de energía interna antes y después de un proceso, por ejemplo en una reacción química, gracias a la notación de incrementos:

\*Nota: las magnitudes pueden ser extensivas, como la mencionada energía interna o el volumen; pero también pueden ser intensivas, como por ejemplo, la densidad que no depende de la cantidad de materia presente.

# Primer principio de la termodinámica

El primer principio de la termodinámica expresa la frase ampliamente conocida: “la energía ni se crea ni se destruye”. Matemáticamente implica que si la U de un sistema varía es porque o bien habrá intercambiado trabajo o bien habrá intercambiado calor con el exterior.

## Variación de energía interna e intercambio de calor a volumen constante QV

La variación de la energía interna en un proceso, por ejemplo, en una reacción química es igual al calor intercambiado cuando la reacción se produce a volumen constante.

|  |
| --- |
| *Demostración*  *Como el volumen es constante, el trabajo es 0:*  *Si expresamos el calor a volumen constante como QV, la ecuación anterior quedará así:* |

# Entalpía

La entalpía se define del siguiente modo:

|  |  |
| --- | --- |
| En términos absolutos | Con incrementos |

La primera ecuación, aunque nos permite definir matemáticamente la entalpía, en la práctica no se usa, porque no se puede conocer la entalpía de una sustancia, si no su variación entre 2 estados diferentes. Por eso se usa como se ve en la parte derecha.

## Entalpía como calor intercambiado a presión constante QP

La entalpía intercambiada en un proceso, por ejemplo, en una reacción química es igual al intercambio de calor de la reacción con el exterior cuando ésta se produce a presión constante.

|  |
| --- |
| *Demostración*  *El signo de P·ΔV es negativo, lo que implica suponer que el cilindro se expande*  *Despejando Q en la ecuación anterior:*  *Si ahora se le cambia Q por QP:* |

## Entalpía de reacción y ecuación termoquímica

A la variación de H entre los productos y los reactivos de una reacción se le llama entalpía de reacción. Para indicar que una variación de entalpía se trata de una entalpía de reacción se usa el subíndice r: ∆Hr. Una ecuación termoquímica es una ecuación química expresada con la entalpía de reacción. Ejemplo, la reacción de formación del agua líquida:

### Propiedades de la entalpía de reacción

* La entalpía de reacción es una propiedad extensiva. Por eso está expresada en KJ/mol
* La reacción inversa invierte el signo de la entalpia. Ejemplo:

## Calorimetría. Determinación del calor de reacción

La calorimetría es el conjunto de operaciones destinadas a medir el calor de reacción.

### Calorímetro a presión constante

Es un dispositivo muy sencillo formado por un vaso de poliestireno cubierto con un corcho que contiene agua con diversos reactivos disueltos los cuales reaccionan entre si intercambiando calor con el agua de la disolución. El dispositivo dispone de un agitador para remover la mezcla y un termómetro para determinar la variación de temperatura del agua que se produce en el trascurso de la reacción. Se considera que los materiales del calorímetro, corcho y poliestireno no absorben calor y por tanto todo el calor de la reacción pasa al agua.

Gráfico, Gráfico de embudo

Descripción generada automáticamente

De lo que se trata es de calcular el calor de esa reacción con la fórmula vista en el apartado 1.2.1 aplicando la variación de temperatura observada en el termómetro. En tanto que el calorímetro no está herméticamente cerrado, la reacción se realiza a la presión atmosférica constante, por tanto, lo que se está calculando en realidad es la entalpía de reacción:

El calorímetro también puede servir para determinar la capacidad calorífica específica a presión constante de una masa concreta de un fluido si se conoce la entalpía de la reacción:

|  |
| --- |
| *Demostración*  Como se vio en el apartado 1.2.1, se puede sustituir QP por CP:  *Despejando CP:* |

### Calorimetría a volumen constante

Se usa un dispositivo estanco como el que se ve más abajo.

Imagen que contiene interior, tabla, pequeño, taza

Descripción generada automáticamente

Este dispositivo es útil para determinar calores de combustión. La combustión se produce en la cámara de reacción que está inmersa en agua y todo el conjunto está contenido por el cuerpo de material aislante de la bomba calorimétrica.

Desde el exterior de la bomba calorimétrica hacia el interior hay unos cables eléctricos que transportan la energía eléctrica necesaria para producir la ignición de los reactivos. Es necesario mencionar en este punto, que se debe proveer de una entrada de oxígeno hacia la cámara.

Los gases entran en combustión en la cámara, cuyo material es de acero; y este transporta el calor de combustión hacia el agua. La bomba dispone de un termómetro para medir la variación de la temperatura del agua y de un agitador accionado por un motor eléctrico cuya función es remover el agua para distribuir la temperatura de la manera más homogénea posible. En el caso anterior, el corcho y el poliestireno se consideraba que no absorbían calor, sin embargo, este dispositivo si tiene elementos que son susceptibles de absorber calor, por lo que parte del calor de reacción pasa al agua y otra parte pasa al calorímetro:

Es necesario, por tanto, conocer el calor que absorbe el calorímetro para poder determinar el calor de la reacción. Eso se hace mediante un proceso llamado calibración del calorímetro.

Del mismo modo que con el dispositivo anterior se podía medir la variación de entalpía, con la bomba calorimétrica al ser a volumen constante, lo que se mide es la variación de energía interna de una reacción química:

De manera análoga a como se hizo con el dispositivo anterior, la bomba calorimétrica también puede servir para determinar la capacidad calorífica a volumen constante de una determinada masa de un fluido si se conoce la energía interna de la reacción:

# Estado estándar de reacción

La entalpía de una reacción depende de la P y la T a las que se produzca la reacción, por lo que, para comparar la variación de entalpía de 2 reacciones diferentes, ambas deben estar a la misma P y T. Para facilitar esa tarea de comparación se trabaja con unas condiciones estándar fijadas de manera arbitraria que son P=atm y T=25 °C =298 K.

Para señalar que una variación entalpía dada está en condiciones estándar se usa un superíndice 0: ∆H0

# Entalpía de formación

En el tema 1 ya se hablo de las reacciones de formación y se habían definido como aquellas en las cuales se forma un compuesto a partir de los elementos tal y como se encuentran en la naturaleza. Pues bien, a las variaciones de entalpía de las reacciones de formación se les denomina, entalpía de formación.

Como se ve la entalpía de formación del agua líquida se da en KJ/mol de H2O líquida. Por ello se recomienda siempre que cuando se ajuste las reacciones de formación se deje un coeficiente estequiométrico 1 a la molécula a la cual seque se refiere la reacción de formación

Existen tablas de estándar de formación de muchos compuestos que pueden ser usadas. En los ejercicios se darán esos valores si hicieran falta. Para indicar que una variación de entalpía es una entalpía de formación se usa el subíndice f. Si además está en estado estándar, quedará del siguiente modo:

A las entalpías de formación de las sustancias elementales tal y como se encuentran en la naturaleza (tales como H2, O2, Cl2, Fe, Na, C…) se las considera 0.

## Cálculo de variaciones estándar de entalpía a partir de las entalpías estándar de formación

Se tiene una reacción genérica:

Como se ve, lo que se pretende calcular es la variación de entalpía de la reacción. Eso se puede calcular a partir de las entalpías de formación de las sustancias que intervienen del siguiente modo:

# Ley de Hess

La ley de Hess es en esencia otra forma de calcular la entalpía de reacción. En este caso lo que se va a pedir es que se determine la entalpía de una reacción haciendo una “combinación lineal” de otras reacciones. En última instancia los valores de la entalpía de reacción que se está calculando, se obtendrán combinando las entalpías de el mismo que se combinaron las ecuaciones químicas. Lo mejor es verlo con un ejemplo.

La pregunta interesante después de haber visto el ejemplo es la siguiente. ¿En un problema en el que se dan varios valores de entalpías de formación, cómo se puede saber si hay que desarrollar el cálculo con entalpías de formación o con la ley de Hess? La clave la da el siguiente método:

* Intentar primero a aplicar las entalpías de formación porque es más fácil y rápido. Para ello, deben darse todas las entalpías de formación de todas las sustancias que intervengan en la reacción, salvo los compuestos elementales tal y como se encuentran en la naturaleza (H2, O2, Cl2, Fe, Na, C…) ya que estos tienen entalpía de formación 0.
* En caso de que, tras observar las entalpías dadas, se detecte que falta alguna entalpía de formación, entonces hay que optar por la ley de Hess.

# Entropía (S)

La entropía es una medida del desorden del sistema. Ejemplo: en el proceso físico de evaporar 1 mol de agua líquida aumenta la entropía porque en definitiva las moléculas gaseosas tienen más libertad de movimiento y por lo tanto están más desordenada, por tanto, es un proceso en el que aumenta la entropía:

## Variación de entropía de una reacción química

Dada la reacción:

En la medida en que la entropía es una función de estado, se puede calcular la variación de entropía de una reacción química restando los valores iniciales a los valores finales, es decir, restando las entropías de los productos a las entalpías de los reactivos:

## Unidades de la entropía

Matemáticamente la variación de entropía de un proceso isotérmico, se puede entender como la división entre el calor intercambiado durante el proceso y la temperatura a la que se produce el proceso.

La ecuación anterior si bien no es relevante para la resolución de problemas, nos permite determinar las unidades de la entropía, que será en el SI, J/K. Por otra parte la entropía es una propiedad extensiva por lo que en la práctica se suele usar referida a la cantidad de un mol.

## Segundo principio de la termodinámica

Este principio afirma que en un proceso espontáneo la entropía del universo aumenta.

La palabra universo no se refiere al concepto astronómico del espacio-tiempo, si no que es un concepto que se centra en la propia reacción química que se esté estudiando, de modo que la reacción es el sistema y todo lo demás, incluyendo el propio sistema, es el universo.

Este principio puede sorprendernos porque tenemos interiorizado el primer principio de la termodinámica donde la energía no aumenta en el universo, si no que lo que hace en transferirse entre el sistema y el exterior; pero en ningún caso la energía puede ser aumentada en el conjunto del universo. Sin embargo, la entropía, es decir, el desorden sí se crea. Después de ver un ejemplo seguro que resulta más digerible este segundo principio.

Pongamos el caso de un globo hinchado. Cuando el aire está dentro del globo, está sometido a cierta presión por estar retenido en un espacio pequeño delimitado por las paredes del globo. Las moléculas de aire están relativamente ordenadas en el interior del globo. Sin embargo, al abrir el globo y dejar que el aire escape las partículas de aire se difuminan en la atmósfera (en química diríamos el universo) y en este cambio el aire gana entropía. Pero esa entropía que ha ganado el aire en el interior del globo no es algo que haya perdido algún otro sistema en el universo. Es simplemente un hecho reconocible que los procesos espontáneos como el de dejar escapar el aire de el interior del globo provoca un aumento del desorden.

En definitiva, se puede definir este principio del siguiente modo:

## Tercer principio de la termodinámica. Entropía absoluta (S0)

La entropía de cualquier sustancia es 0 si se encuentra a una temperatura de 0 K.

Este principio presenta una conclusión lógica, si aumenta T, aumentará la entropía. Surge la necesidad, por tanto, de estandarizar los valores de entropía y referirlos a unas condiciones concretas. Esas condiciones serán las condiciones estándar (P=1 atm y T=298 K). La entropía estándar se representa S0. En estas condiciones, se construyen tablas de diferentes compuestos:

|  |  |
| --- | --- |
| Sustancia | S0 [KJ/mol·K] |
| H2(g) | 130,6 |
| N2(g) | 191,5 |

### Propiedades de la entropía absoluta

* S0>0.
* S0 gases > S0 líquidos > S0 sólidos.
* S0 aumenta con la masa molar.
* S0 aumenta al aumentar la cantidad de elementos de la fórmula molecular.

### Determinación cualitativa de la variación de la entropía de una reacción.

La entropía de una reacción aumentará si:

* Aumenta el número de moles gaseosos:
* Se disuelven sólidos.
* Aumenta el número de moles aún siendo del mismo estado.

# Energía libre de Gibbs

En el apartado 9.3 un proceso espontáneo siempre lleva asociado un aumento de la entropía y viceversa. Sin embargo, la afirmación inversa no es cierta, es decir, aumentos de entropía no implican procesos espontáneos. Puede entenderse que la entropía es solo un factor que define la espontaneidad; el otro factor es la entalpía y ambos factores se combinan en la fórmula de la energía libre de Gibbs (G) que se define:

Que expresado en forma de incrementos y en condiciones estándar quedará:

## Criterio de espontaneidad

## Determinación cualitativa de la espontaneidad

Si se conocen los valores de entalpía, entropía y temperatura se puede calcular la G como se vio y determinar si es espontánea o no. Sin embargo, si no se conocen esos valores, pero sí se conocen sus signos, se puede predecir de manera cualitativa la espontaneidad de los procesos:

* Variaciones negativas de entalpía favorecen la espontaneidad.
* Variaciones de entropías positivas favorecen la espontaneidad

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ∆H<0 | ∆S>0 | Espontánea. |
| ∆H>0 | ∆S<0 | No espontánea. |
| ∆H>0 | ∆S>0 | No se puede predecir. |
| ∆H<0 | ∆H<0 | No se puede predecir. |

## Efecto de la temperatura en la espontaneidad

Las altas temperaturas favorecen los procesos espontáneos ya que como se ve en la fórmula de ∆G, si la T sube, las probabilidades de que ∆G sea menor que 0 son mayores

## Energía libre de formación estándar

Del mismo modo que se hizo en el apartado 7.1 con la entalpía se puede hacer ahora con la energía libre de Gibbs, para ello se pueden usar tablas de .