

# TERMODINÁMICA QUÍMICA

Química 2.º Bach

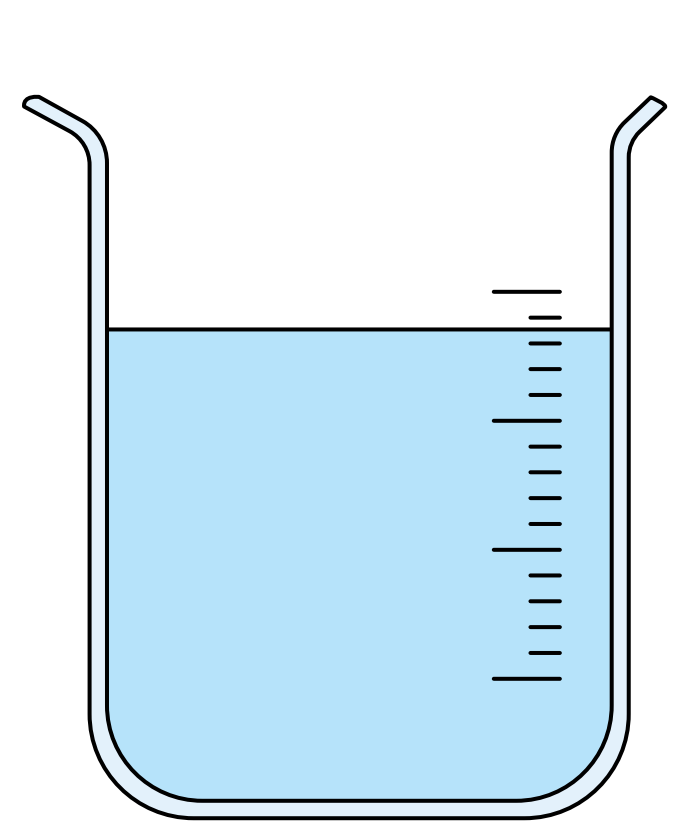
Rodrigo Alcaraz de la Osa, Ángela Alcaraz de la Osa y Alba López Valenzuela



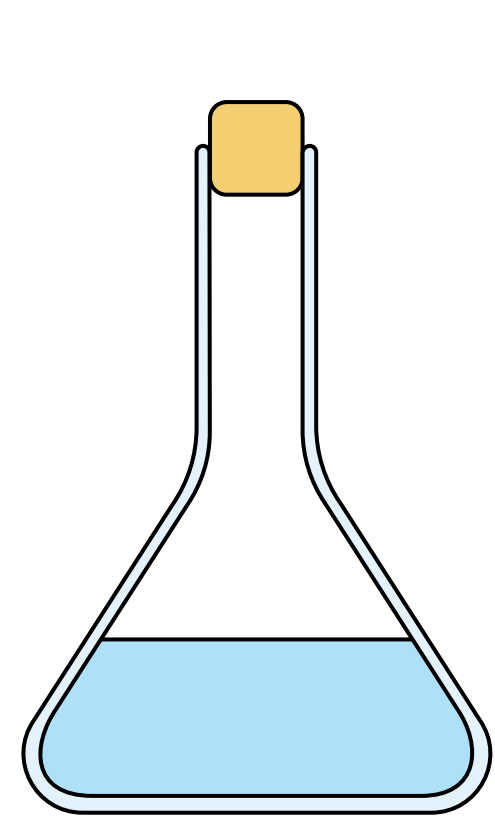
La **TERMODINÁMICA QUÍMICA** es la **ciencia** que **estudia** la **interrelación** entre el **calor** y el **trabajo** con las **reacciones químicas** o con los cambios físicos de estado dentro de los límites de las leyes de la termodinámica.

## Sistemas termodinámicos

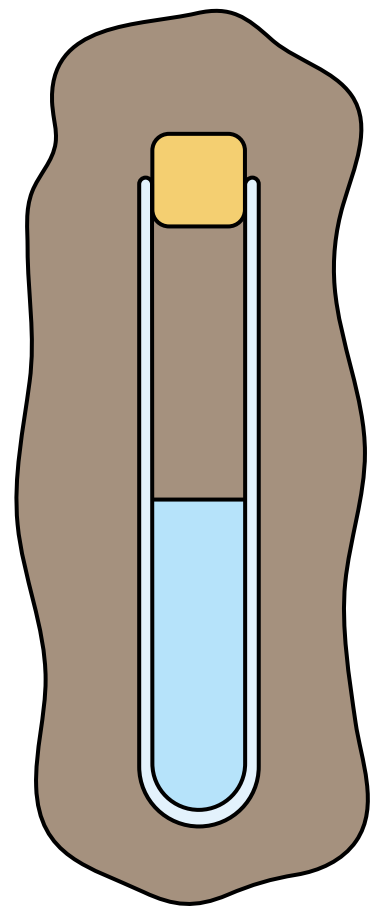
Un **sistema termodinámico** es una porción de materia delimitada para su estudio. En relación con el **entorno**, los sistemas termodinámicos se clasifican en:



**SISTEMA ABIERTO**  
intercambia materia y energía con el entorno



**SISTEMA CERRADO**  
intercambia energía pero no materia con el entorno



**SISTEMA AISLADO**  
no intercambia ni materia ni energía con el entorno

Adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/259104205403/>.

## Variables termodinámicas

Las **variables termodinámicas** son las **propiedades** que **definen** el **estado** de un **sistema termodinámico**. Pueden ser:

*Intensivas* No dependen de la cantidad de materia (temperatura, presión, densidad, concentración, etc.).

*Extensivas* Dependen de la cantidad de materia (masa, volumen, energía interna, entalpía, entropía, etc.).

### Funciones de estado

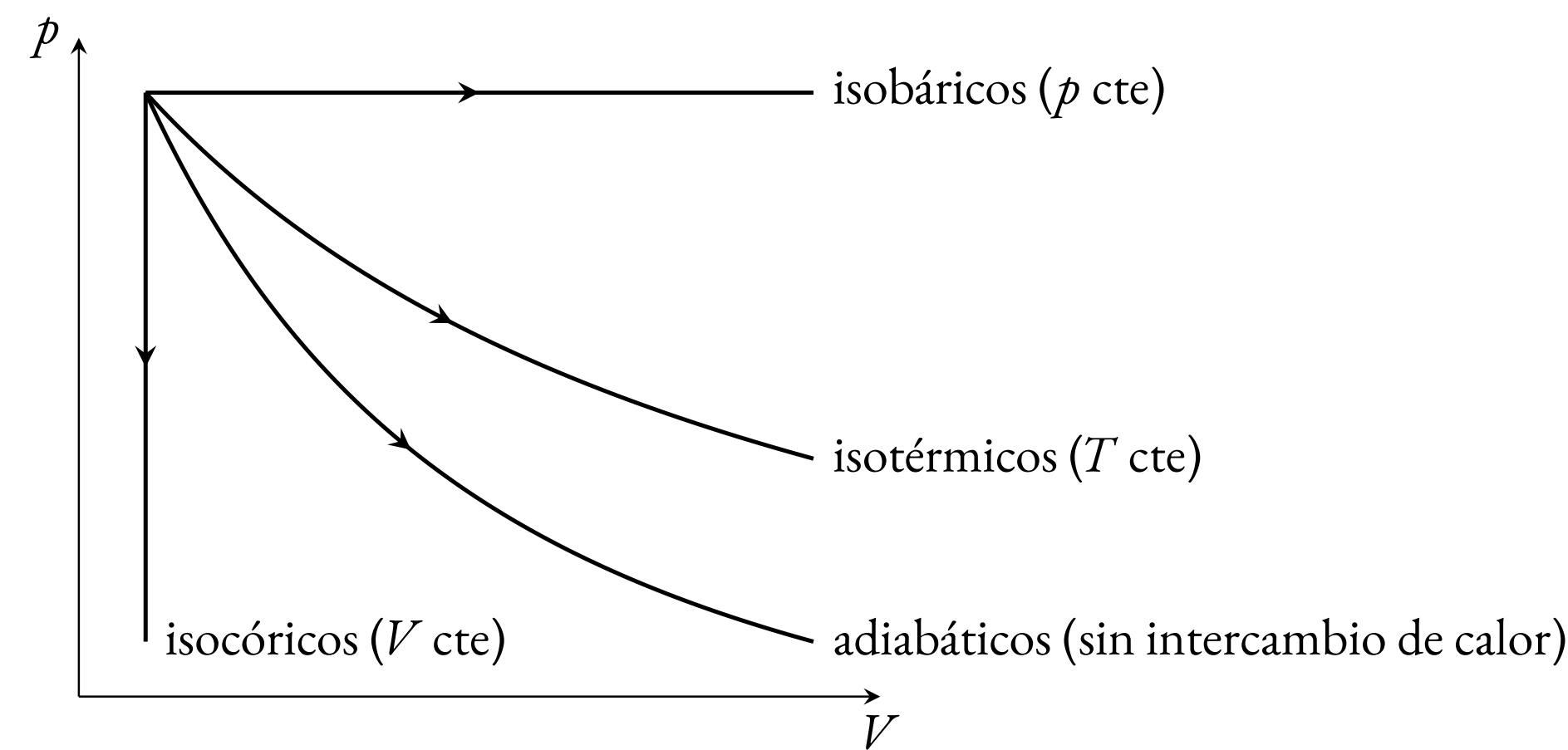
Algunas variables termodinámicas reciben el nombre de **FUNCIONES DE ESTADO** porque su valor depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no del camino seguido para pasar de un estado a otro. Son **FUNCIONES DE ESTADO** el **VOLUMEN**, la **PRESIÓN**, la **TEMPERATURA**, la **ENERGÍA INTERNA**, la **ENTALPÍA**, la **ENTROPÍA** y la **ENERGÍA DE GIBBS**. El **CALOR** y el **TRABAJO** NO SON **FUNCIONES DE ESTADO**.



**METÁFORA ÚTIL:** la altura de una montaña (función de estado) depende de la base (estado inicial) y la cima (estado final), no de la ruta que tomes. El esfuerzo para subir (trabajo, calor) depende de la senda que sigas. Fuente: <https://depositphotos.com/vector/mountain-climbing-route-top-rock-red-flag-peak-business-journey-785336924.html>.

## Procesos termodinámicos

Un **proceso termodinámico** es la **transformación** que experimenta un sistema termodinámico al pasar de un estado inicial a un estado final. Los procesos termodinámicos pueden ser **reversibles** o **irreversibles**, dependiendo de si es posible revertir el proceso sin dejar cambios en el entorno. Según las **condiciones** en las que se realicen, tenemos procesos:



## Intercambios de energía entre sistemas: calor y trabajo

La **energía** se puede **intercambiar/transferir** mediante **calor** o **trabajo**. En el SI se mide en julios (J), aunque por razones históricas en química es habitual medirla en calorías (1 cal = 4.18 J). Otra unidad habitual es la atmósfera-litro (1 atm L = 101.3 J).

### Calor $Q$

El **CALOR** se transfiere entre dos cuerpos que tienen **DIFERENTE TEMPERATURA** y siempre fluye del cuerpo con mayor temperatura al de menor temperatura, hasta que ambos alcanzan el **EQUILIBRIO TÉRMICO**. El **CALOR TRANSFERIDO**,  $Q$ , viene dado por:

$$\text{SIN CAMBIO DE ESTADO} \\ Q = mc\Delta T$$

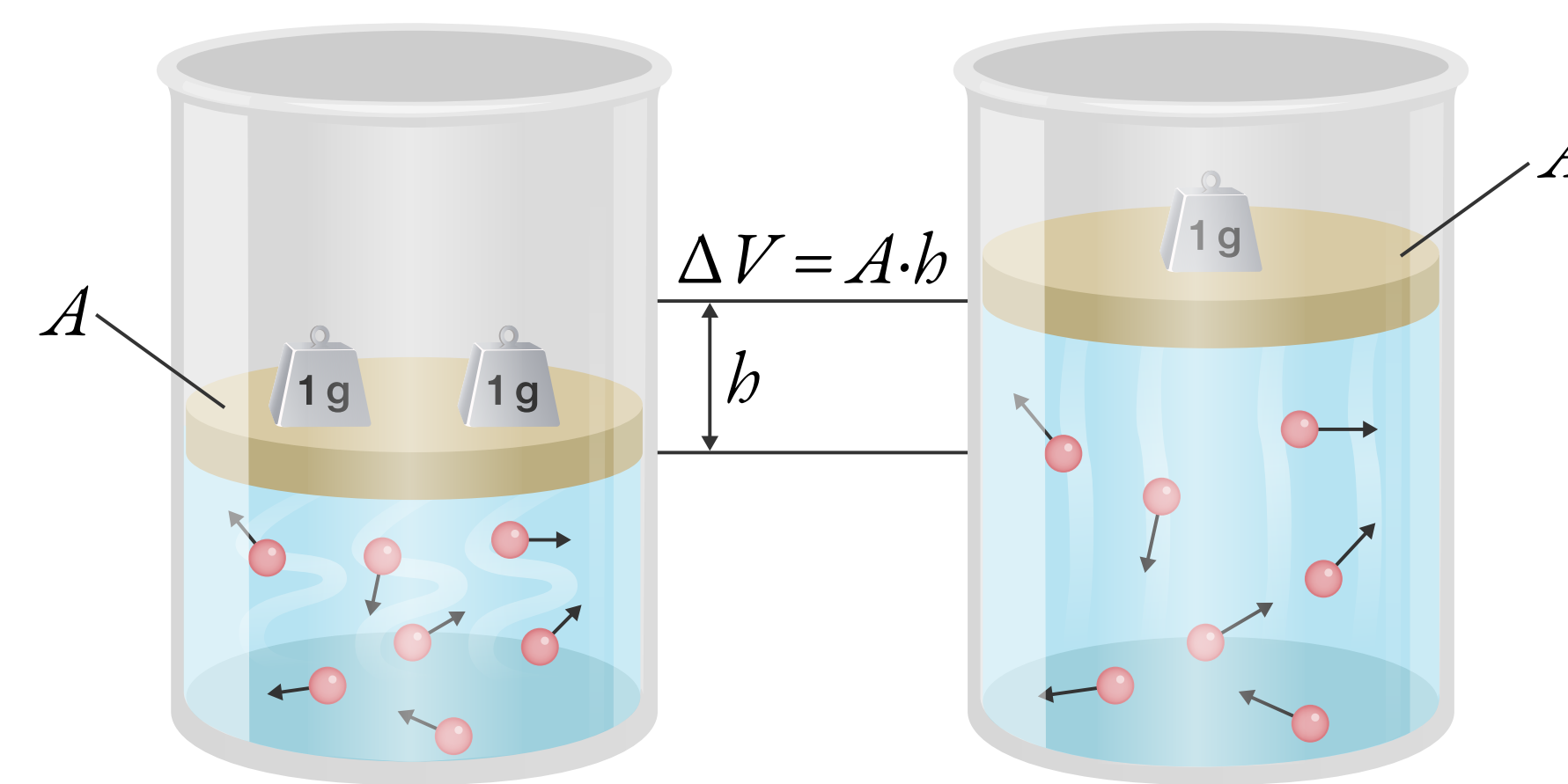
$$\text{CON CAMBIO DE ESTADO} \\ Q = mL$$

donde  $m$  es la masa del cuerpo,  $c$  el calor específico,  $\Delta T$  la variación de temperatura y  $L$  el calor latente (de fusión o de vaporización).

### Trabajo $W$

El **TRABAJO** se transfiere cuando entre dos cuerpos se realizan **FUERZAS** que provocan desplazamientos o cambios en sus dimensiones.

*Trabajo de expansión a presión constante* Supongamos que el gas que está dentro del cilindro se expande contra una presión exterior constante  $p$ :



Traducida y adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/thermodynamic-work/>.

El trabajo realizado por el gas puede expresarse como:

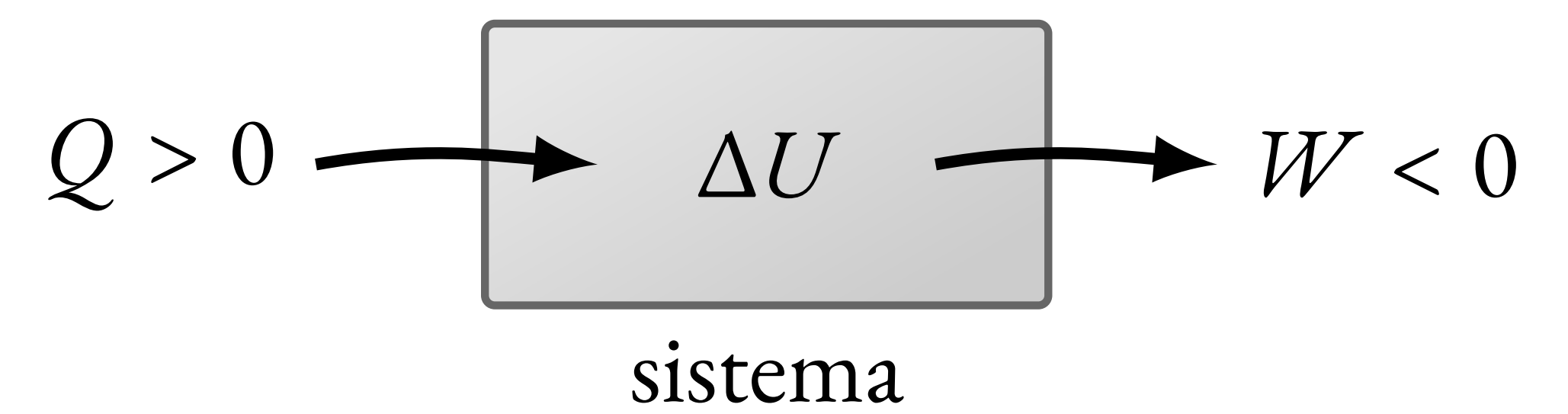
$$W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{r} = -p \cdot A \cdot h = -p \cdot \Delta V$$

## Primer principio de la termodinámica

Todo sistema, a una determinada presión y temperatura, posee una **energía interna**  $U$ , que es la suma de la energía cinética de todas sus partículas y de la energía potencial debida a las interacciones entre ellas. El **primer principio de la termodinámica** establece que:

*“La variación de la energía interna de un sistema es igual a la suma del calor absorbido por el sistema y del trabajo realizado sobre él.”*

$$\Delta U = Q + W \\ \Delta U = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}}$$



Según el **criterio IUPAC**, el **calor**  $Q$  es **positivo** cuando es **absorbido** por el sistema y **negativo** cuando es **cedido** por el sistema. El **trabajo**  $W$  es **positivo** cuando es **realizado sobre** el sistema y **negativo** cuando es **realizado por** el sistema. Adaptada de [https://tikz.net/heat\\_baths/](https://tikz.net/heat_baths/).

En función de las **condiciones** en las que se lleva a cabo el proceso, el **primer principio de la termodinámica** puede tomar **distintas formas**:

Proceso isocórico ( $V$ cte) $\Delta U = Q_V$	Proceso isobárico ( $p$ cte) $\Delta U = Q_p - p\Delta V$
Proceso isoterma ( $T$ cte) $\Delta U = 0$	Proceso adiabático ( $Q = 0$ ) $\Delta U = W = -p\Delta V$

## Transferencias de calor en procesos químicos

### A volumen constante

Tiene lugar en los **PROCESOS ISOCÓRICOS**. En este caso, el trabajo realizado es nulo ( $W = 0$ ) y la variación de energía interna se iguala al calor transferido:

$$\Delta U = Q_V$$

### A presión constante: ENTALPÍA

Tiene lugar en los **PROCESOS ISOBÁRICOS** (los más habituales con reacciones químicas). En este caso, el trabajo realizado es  $W = -p\Delta V$  y la variación de energía interna es:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \Rightarrow Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Si definimos una nueva función de estado, la **ENTALPÍA**  $H$ , como:

$$H = U + pV,$$

podemos escribir:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_V + p\Delta V$$

Para un **GAS IDEAL** a **TEMPERATURA CONSTANTE**:

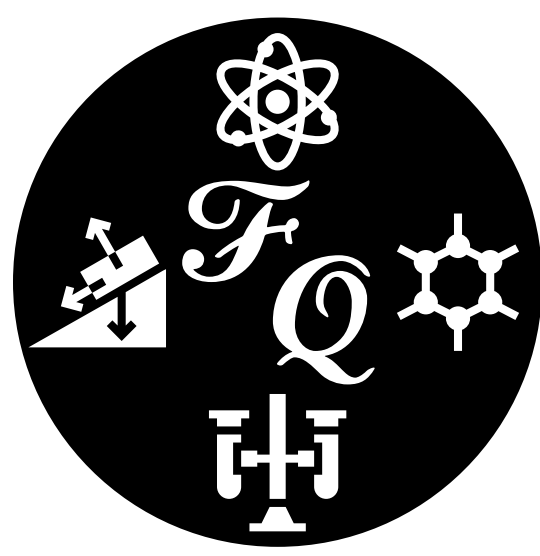
$$pV = nRT \Rightarrow p\Delta V = \Delta nRT,$$

por lo que:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT$$

Si no hay variación de moles (gaseosos),  $\Delta n = 0 \Rightarrow Q_p = Q_V$ .





# TERMODINÁMICA QUÍMICA

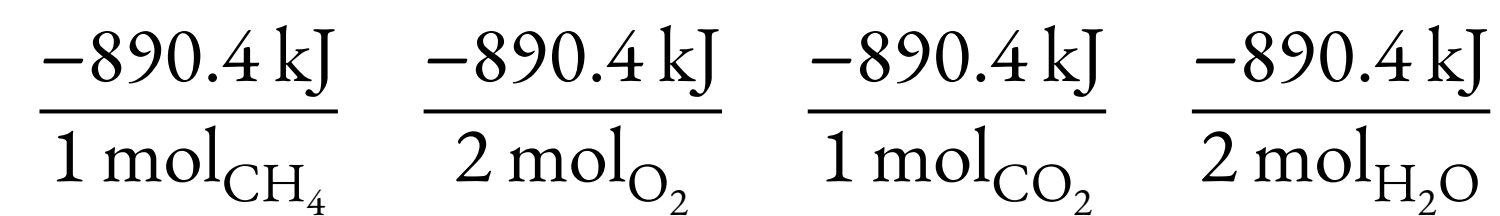
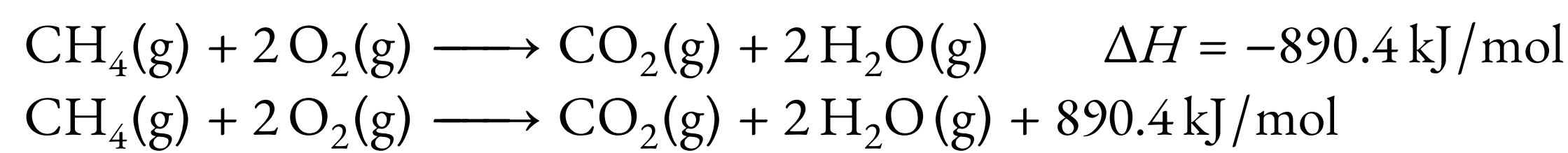
Química 2.º Bach

Rodrigo Alcaraz de la Osa, Ángela Alcaraz de la Osa y Alba López Valenzuela



## Ecuaciones termoquímicas

Una **ecuación termoquímica** es una ecuación química que indica, además, el calor (entalpía) que interviene en el proceso:

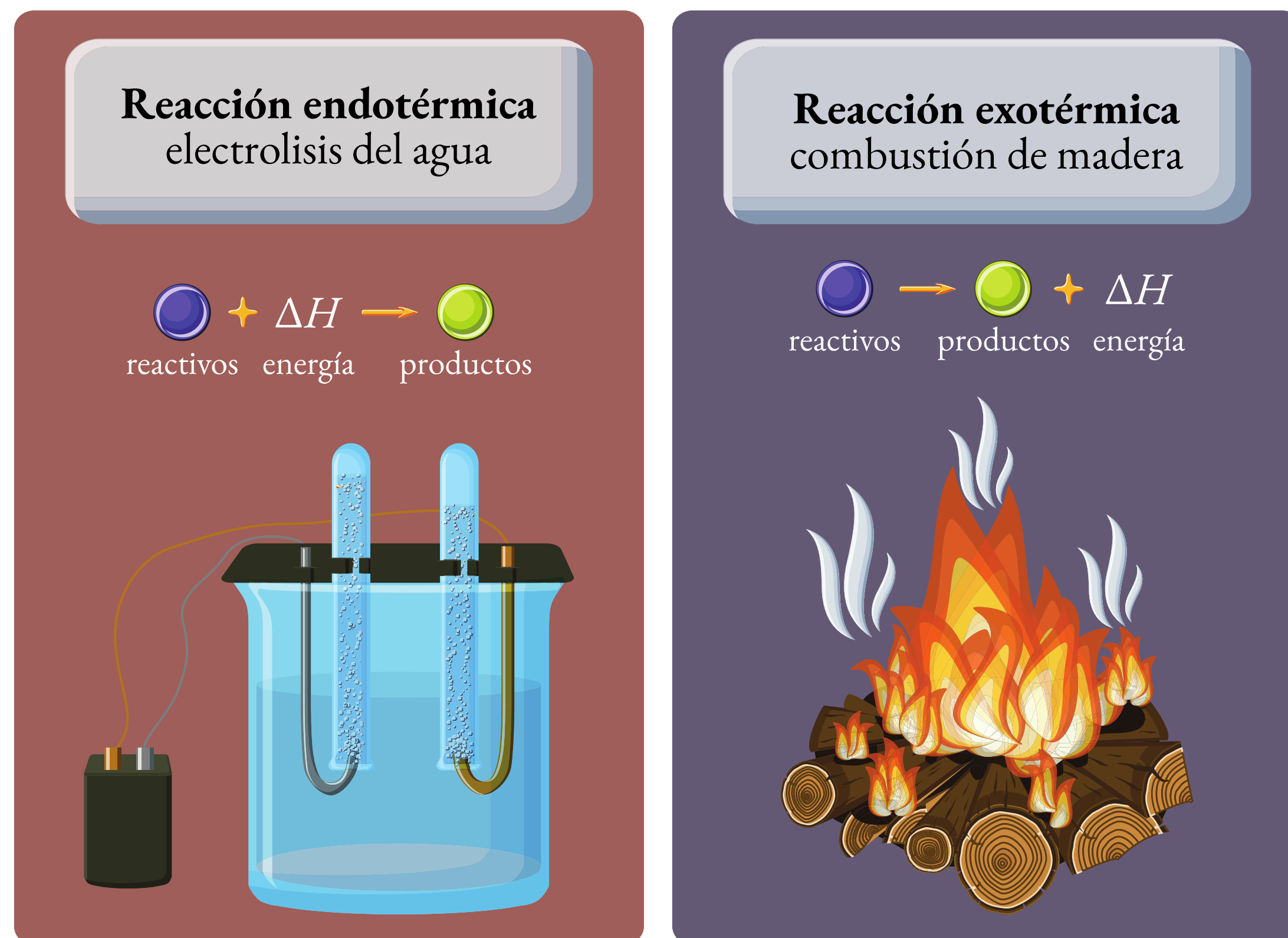


### Entalpía estándar de reacción

Como la mayoría de las reacciones químicas ocurren a presión constante, ese calor coincide con la variación de entalpía de la reacción, magnitud que depende de las condiciones del sistema, por lo que es preciso definir un ESTADO ESTÁNDAR ( $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). La ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN,  $\Delta_r H^\circ$ , es por tanto la variación de entalpía en una reacción química en la que los reactivos en estado estándar se transforman en productos en estado estándar. Suele medirse en kJ/mol.

### Procesos endotérmicos y exotérmicos

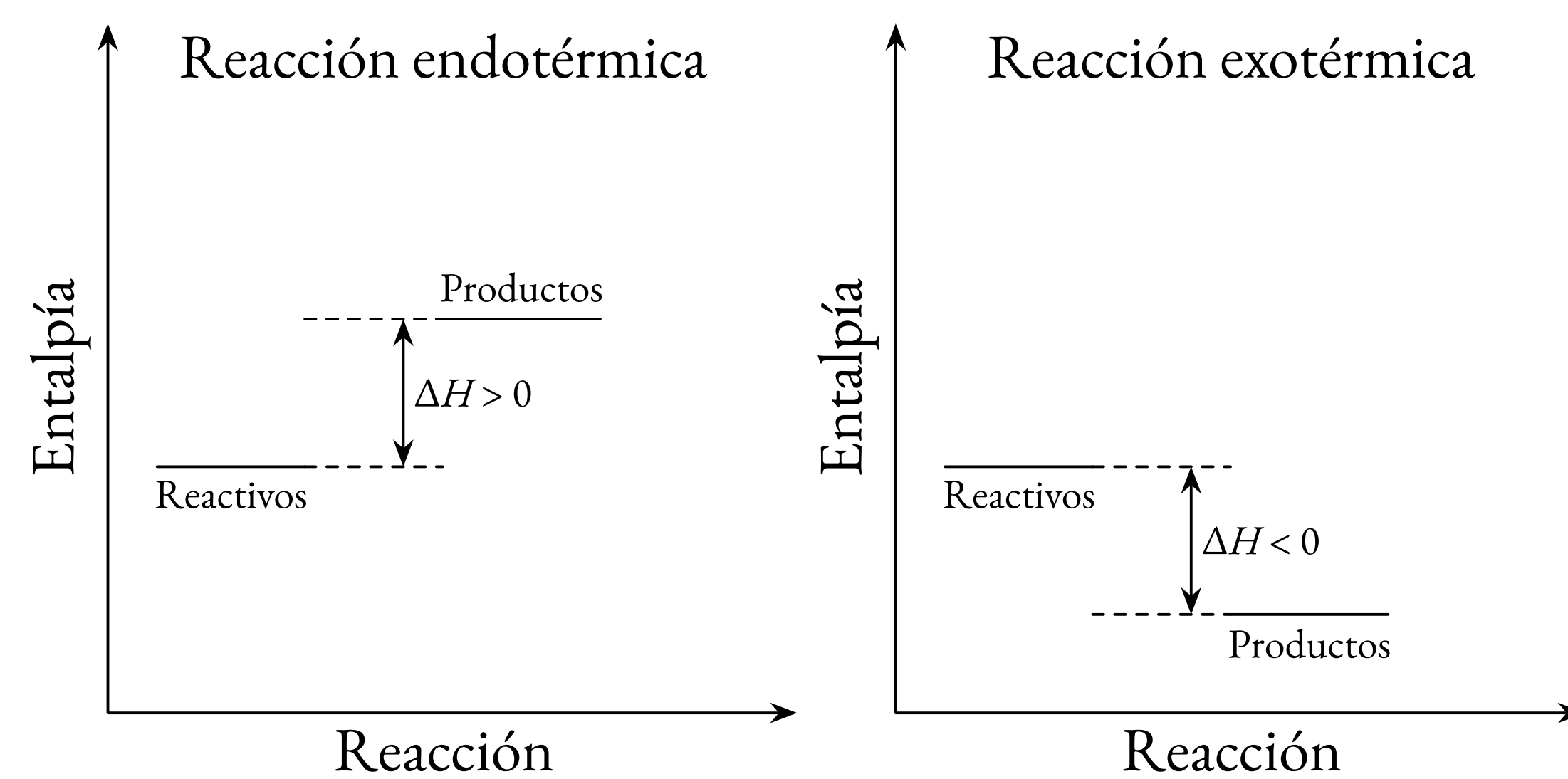
Atendiendo al calor puesto en juego en el proceso, las reacciones químicas pueden ser:



ENDOTÉRMICAS: si al pasar de reactivos a productos el sistema absorbe calor:  $\Delta H > 0$ .

EXOTÉRMICAS: si al pasar de reactivos a productos el sistema cede calor:  $\Delta H < 0$ .

Traducida y adaptada de <https://depositphotos.com/v/zncz8-87801288>.



Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/178174130750/>.

## Ley de Hess

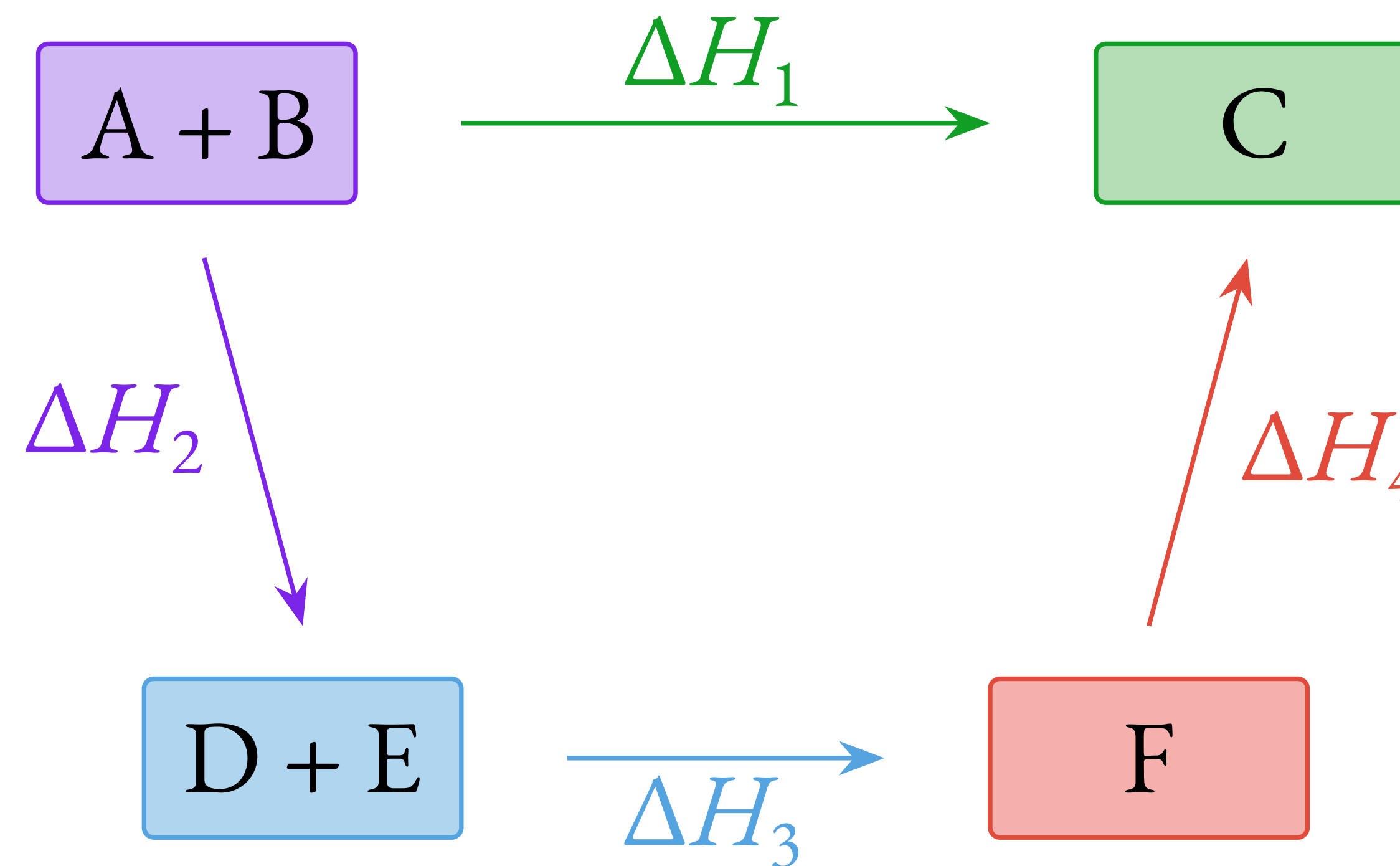
Dado que la **entalpía** es **función de estado**:

*“La variación de entalpía en una reacción química sólo depende de los estados inicial y final y es independiente de las etapas en las que se produzca la reacción.”*

La **ley de Hess** también se puede aplicar a la entropía y a la energía de Gibbs, puesto que estas son funciones de estado igualmente. Otra manera de enunciar la ley de Hess es:

*“La variación de entalpía en una reacción química es constante, con independencia de que la reacción se realice en una o varias etapas.”*

La ley de Hess nos permite calcular variaciones de entalpía que no son fáciles de medir directamente, como por ejemplo la energía de red en el ciclo de Born-Haber.



Cuando una reacción puede expresarse como la suma algebraica de dos o más reacciones, su calor de reacción es igual a la suma algebraica de los calores de reacción de las reacciones parciales ( $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ ).

Traducida y adaptada de <https://www.nagwa.com/en/explainers/290161934789/>.

### Entalpía estándar de formación

La ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN,  $\Delta_f H^\circ$ , es la variación de entalpía correspondiente a la formación de UN MOL de sustancia a partir de sus elementos en estado estándar (la entalpía de formación de un elemento químico es nula por definición).

Para el cálculo de la entalpía estándar de reacción,  $\Delta_r H^\circ$ , a partir de las entalpías estándar de formación,  $\Delta_f H^\circ$ :

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ (\text{productos}) - \sum m \Delta_f H^\circ (\text{reactivos}),$$

siendo  $n$  y  $m$  los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

### Entalpía estándar de combustión

La ENTALPÍA ESTÁNDAR DE COMBUSTIÓN,  $\Delta_c H^\circ$ , es la variación de entalpía correspondiente a la combustión de UN MOL de sustancia en estado estándar.

### Energías de enlace

Una reacción química supone la ruptura de los enlaces de los reactivos y la formación de nuevos enlaces para dar lugar a los productos de reacción. Teniendo en cuenta que para romper un enlace hay que suministrar energía, y que al formarse se desprende, podremos calcular la entalpía de una reacción si conocemos el coste energético de cada uno de los enlaces que se rompe y forma, según la ecuación:

$$\Delta H = \sum |E_{\text{enlaces rotos}}| - \sum |E_{\text{enlaces formados}}|$$

## Entropía y segundo principio de la termodinámica

La **entropía**,  $S$ , es una magnitud termodinámica fuertemente relacionada con la **espontaneidad** e **irreversibilidad** de los procesos termodinámicos. Es una **función de estado** que mide el grado de **dispersión** o **desorden** de la **energía** en un sistema. Es una magnitud extensiva y su unidad en el SI es J/K (en química  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). En los procesos espontáneos, la energía tiende a distribuirse entre más microestados accesibles, aumentando  $S$  (ejemplo: la disolución/difusión de tinta en agua). El signo de la variación de entropía,  $\Delta S$ , puede predecirse en función del cambio en el desorden relacionado con  $\Delta n(\text{g})$ .

### Segundo principio de la termodinámica

El SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA es el responsable, entre otras cosas, de que el calor siempre fluya de manera espontánea desde cuerpos calientes a cuerpos fríos, o de la degradación de la energía en cualquier proceso cíclico (no toda la energía puede convertirse en trabajo útil).

*“En todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta, es decir, la energía disponible para realizar trabajo útil disminuye.”*

En un proceso reversible, la entropía total permanece constante.

## Energía de Gibbs y espontaneidad

Para determinar la espontaneidad de un proceso a presión y temperatura constantes, se define la **energía de Gibbs**,  $G$ , como:

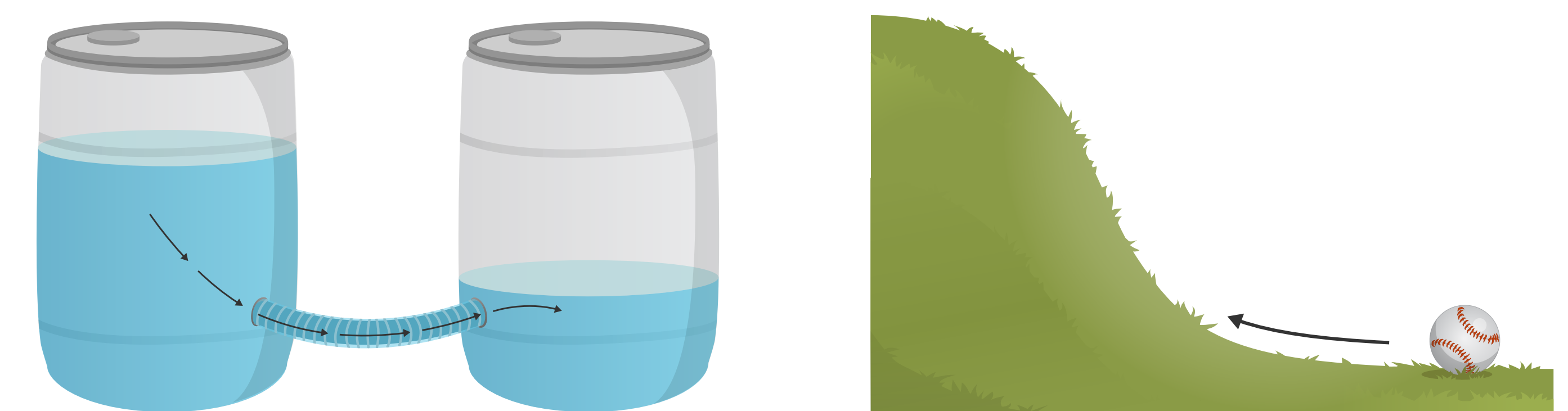
$$G = H - TS$$

donde  $H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $S$  es la entropía.

### Espontaneidad

La variación de la energía de Gibbs,  $\Delta G$ , determina la ESPONTANEIDAD:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \begin{cases} \Delta G < 0 & \text{PROCESO ESPONTÁNEO} \\ \Delta G = 0 & \text{EQUILIBRIO} \\ \Delta G > 0 & \text{PROCESO NO ESPONTÁNEO} \end{cases}$$



Un PROCESO ESPONTÁNEO no necesita un aporte de energía externa.

Un PROCESO NO ESPONTÁNEO requiere un aporte de energía externa.

Fuente: <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/what-is-thermodynamics/>.

$\Delta H$	$\Delta S$	Tendencia de $\Delta G$	Ejemplo de reacción/proceso
+	+	Espontáneo subiendo $T$	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ / fusión del hielo a $25^\circ\text{C}$
+	-	No espontáneo a cualquier $T$	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$ / compresión espontánea de un gas
-	+	Espontáneo a cualquier $T$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ / combustión
-	-	Espontáneo bajando $T$	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ / solidificación del agua a $-20^\circ\text{C}$