

TERMODINÁMICA QUÍMICA

Química 2.º Bach

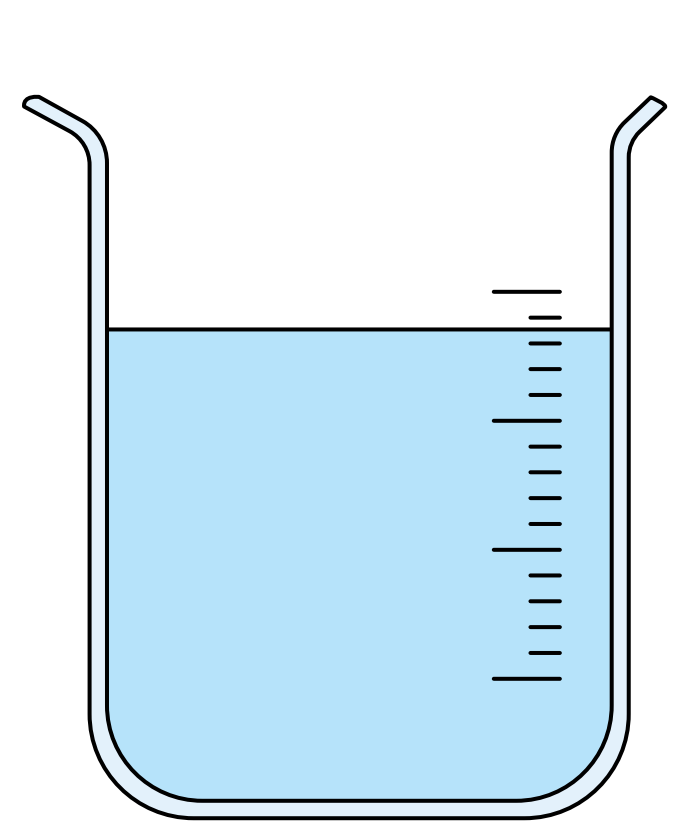
Rodrigo Alcaraz de la Osa, Ángela Alcaraz de la Osa y Alba López Valenzuela



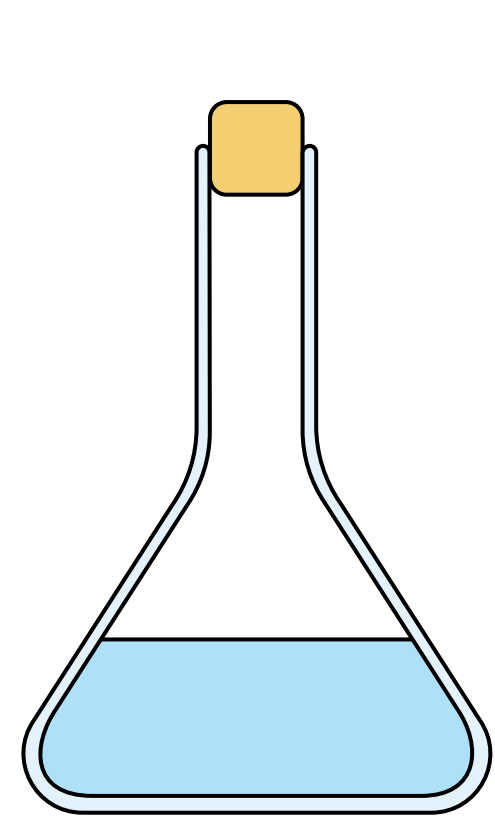
La **TERMODINÁMICA QUÍMICA** es la **ciencia** que **estudia** la **interrelación** entre el **calor** y el **trabajo** con las **reacciones químicas** o con los cambios físicos de estado dentro de los límites de las leyes de la termodinámica.

Sistemas termodinámicos

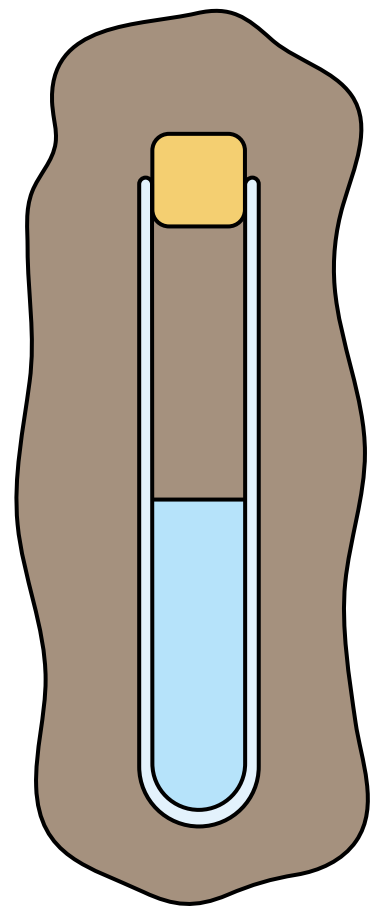
Un **sistema termodinámico** es una porción de materia delimitada para su estudio. En relación con el **entorno**, los sistemas termodinámicos se clasifican en:



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

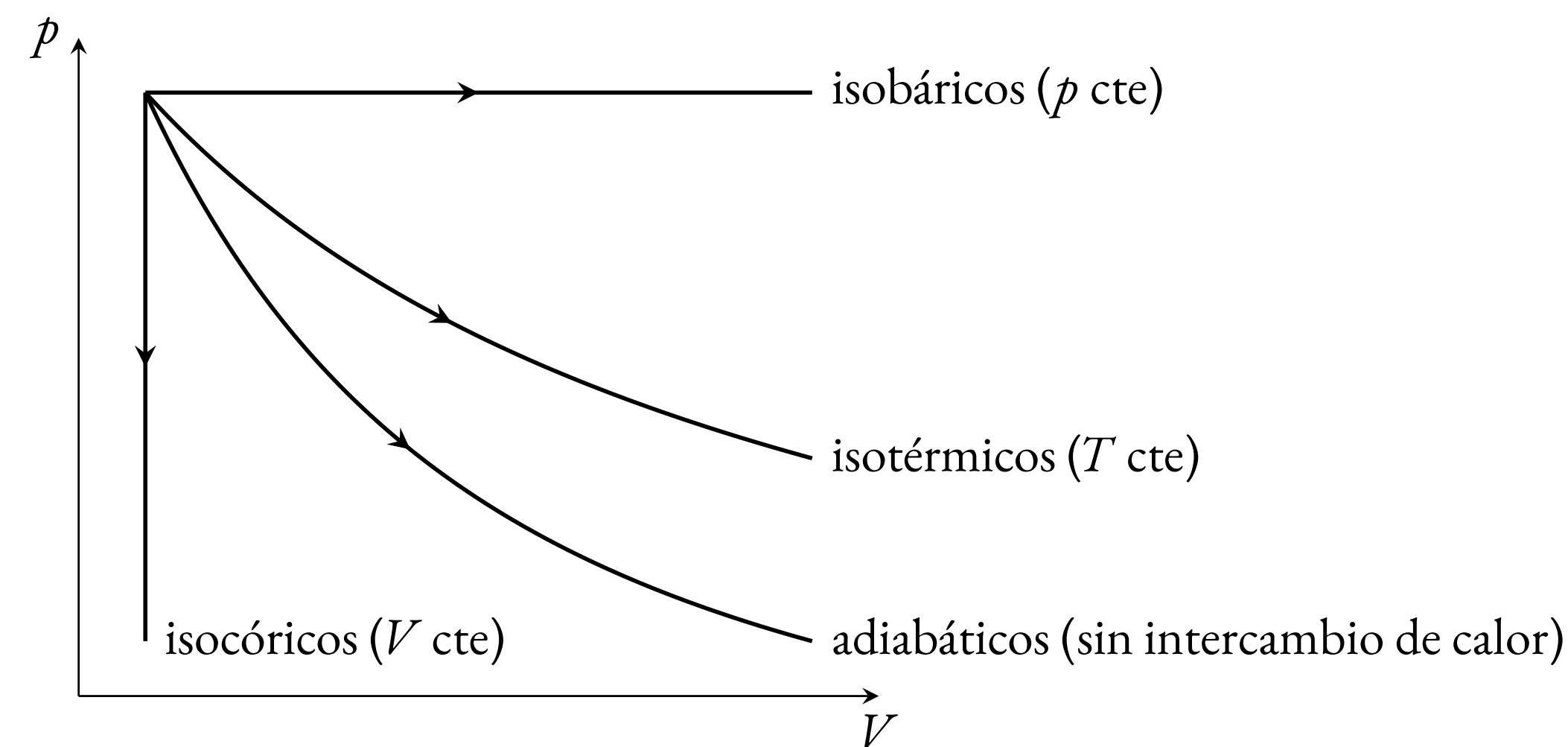
Algunas variables termodinámicas reciben el nombre de **FUNCIONES DE ESTADO** porque su valor depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no del camino seguido para pasar de un estado a otro. Son **FUNCIONES DE ESTADO** el **VOLUMEN**, la **PRESIÓN**, la **TEMPERATURA**, la **ENERGÍA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

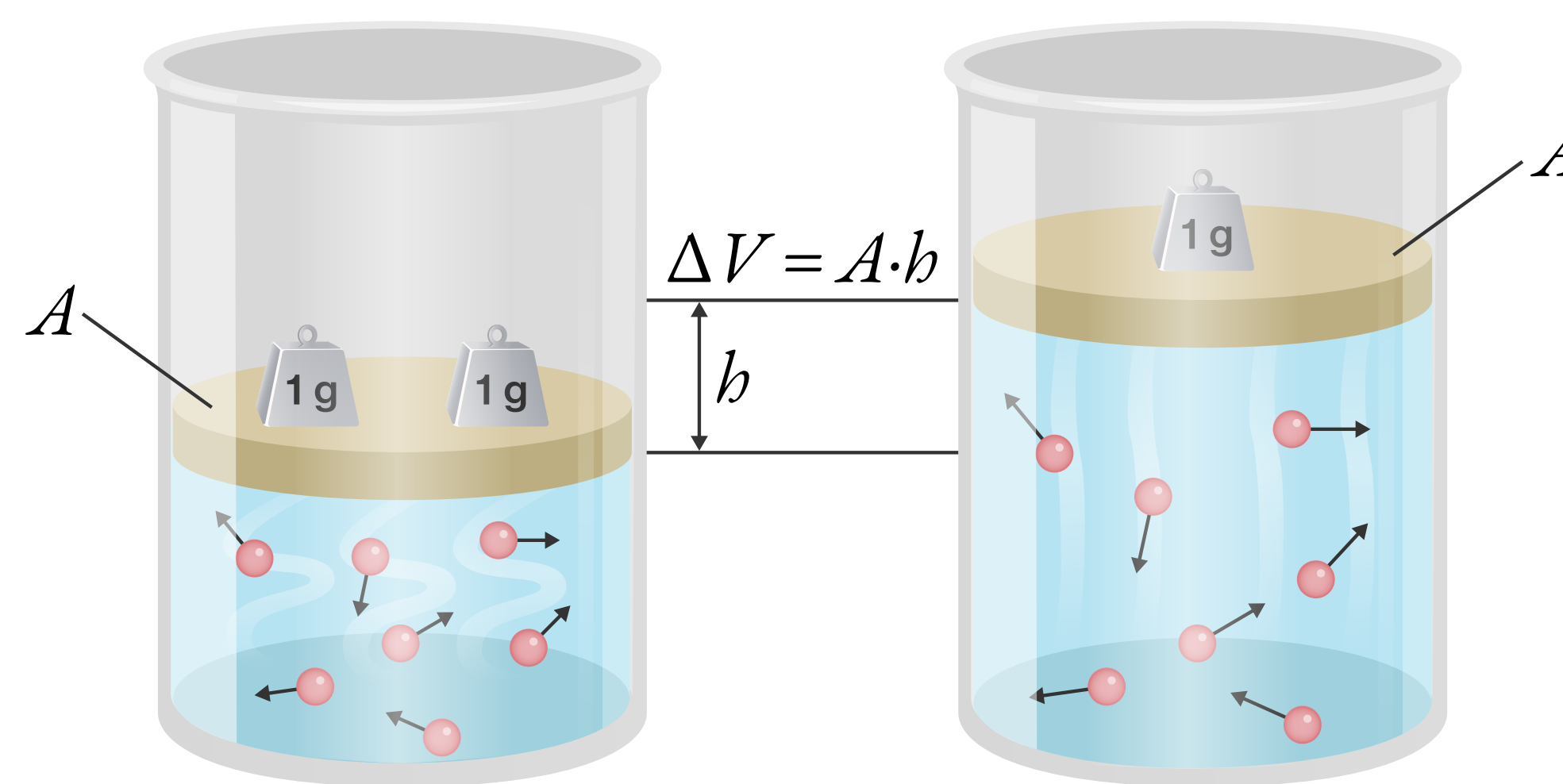
El **CALOR** se transfiere entre dos cuerpos que tienen **DIFERENTE TEMPERATURA** y siempre fluye del cuerpo con mayor temperatura al de menor temperatura, hasta que ambos alcanzan el **EQUILIBRIO TÉRMICO**. La **ECUACIÓN CALORIMÉTRICA** explica cómo varía la temperatura según la masa m , el calor específico c y el calor intercambiado Q :

$$Q = mc\Delta T$$

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:

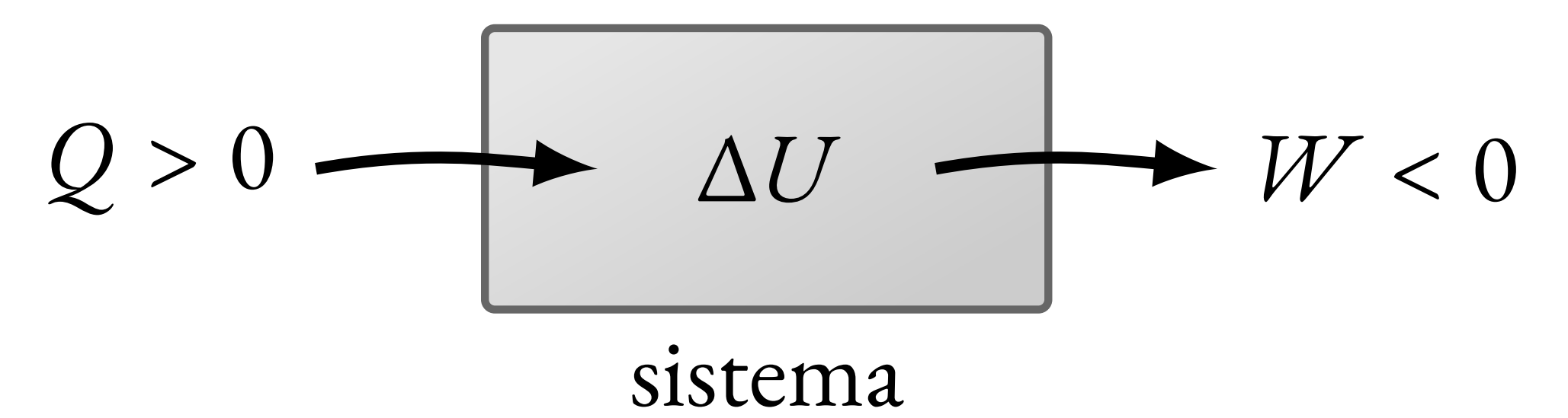
$$W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{r} = -p \cdot A \cdot h = -p \cdot \Delta V$$

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/.

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 isotermo (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:

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

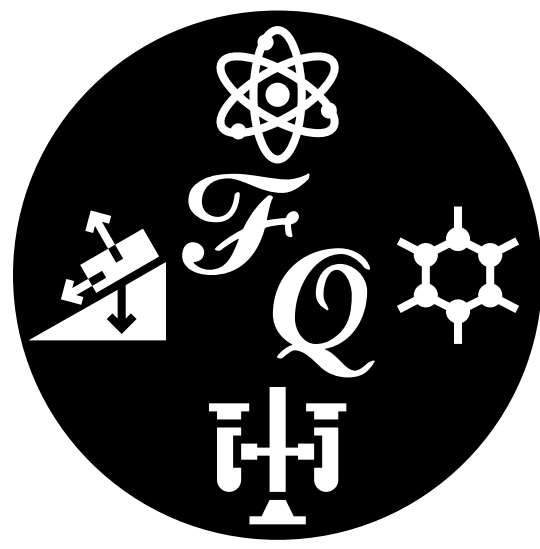
Para un **GAS IDEAL** a **TEMPERATURA CONSTANTE**:

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

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

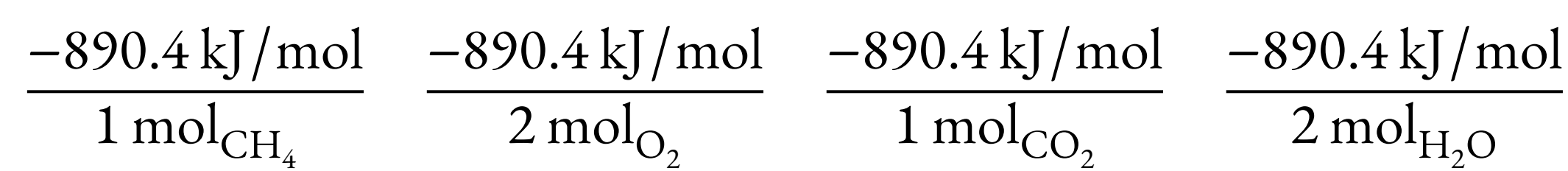
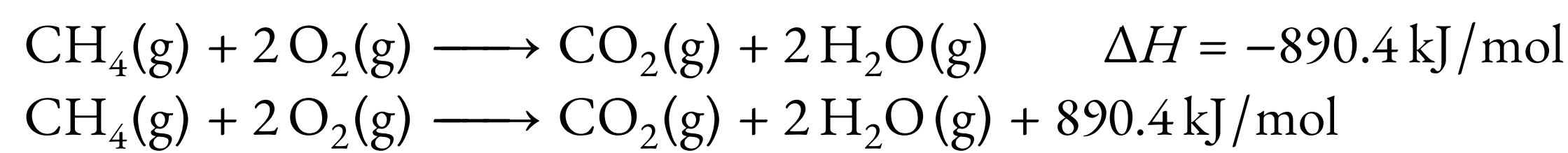
Química 2.º Bach

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:

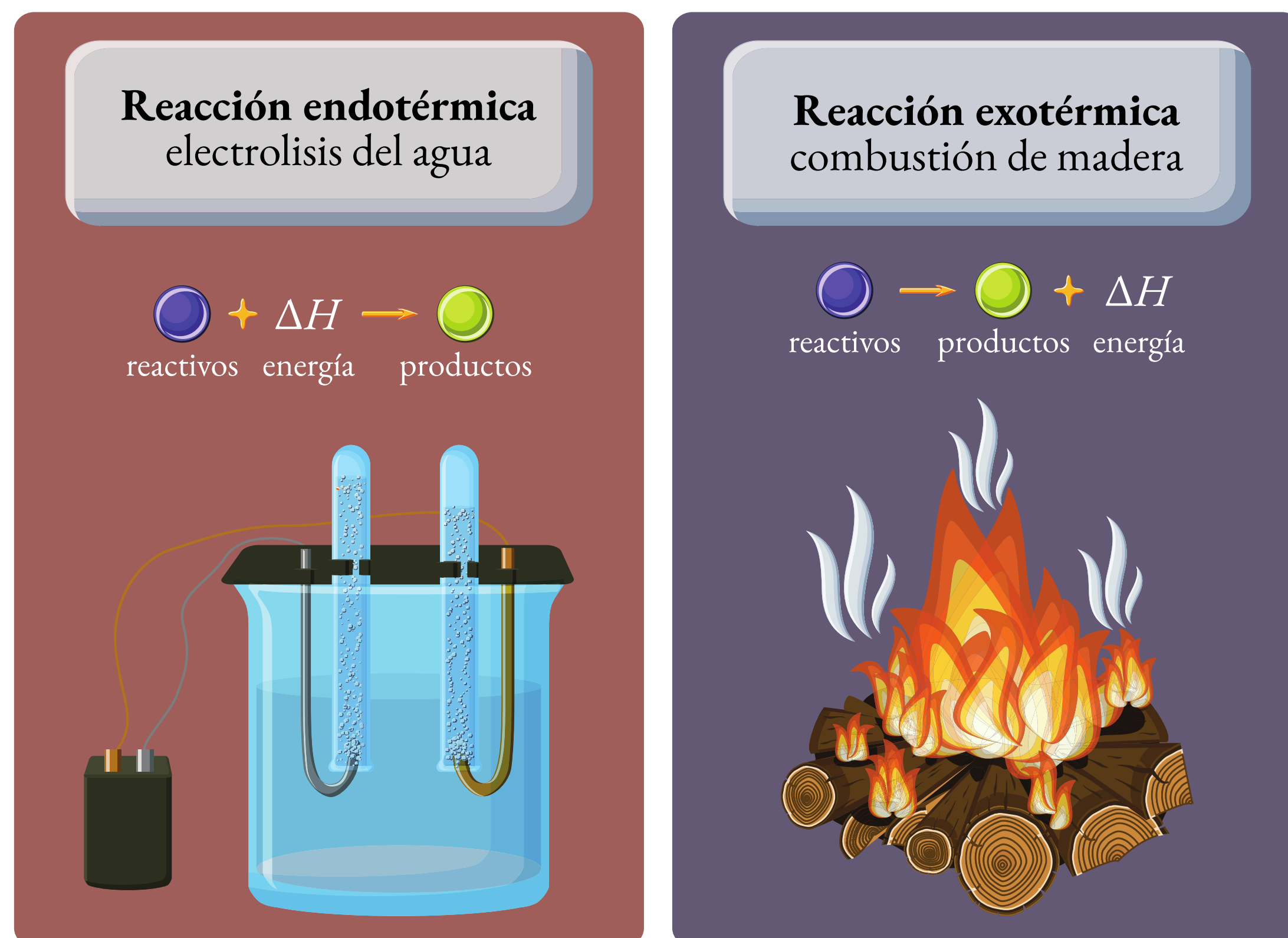


Entalpía estándar de reacción

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 ($p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ y $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$). 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

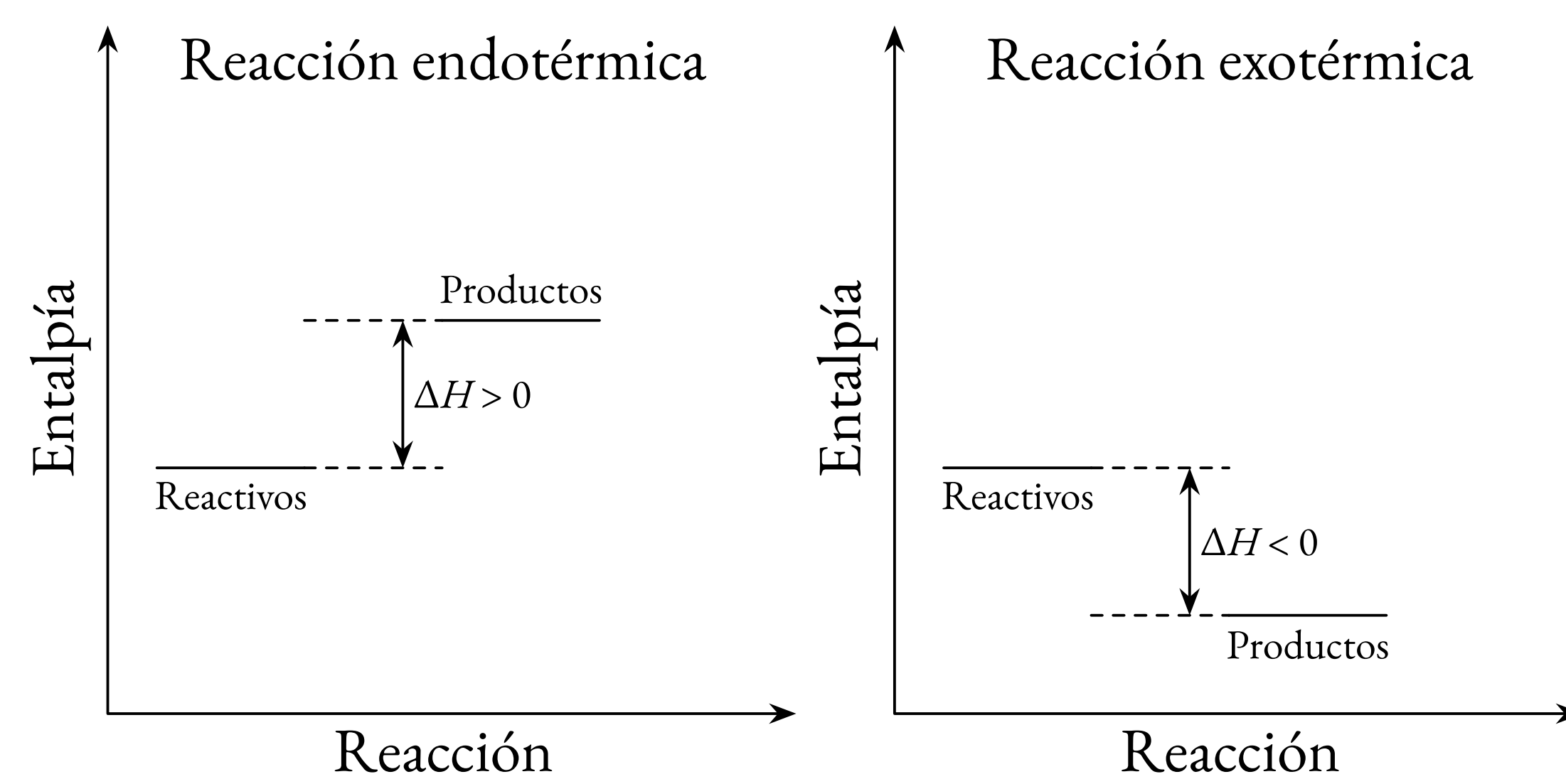
Atendiendo al calor puesto en juego en el proceso, las reacciones químicas pueden ser:



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/znnz8-87801288>.



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

Ley de Hess

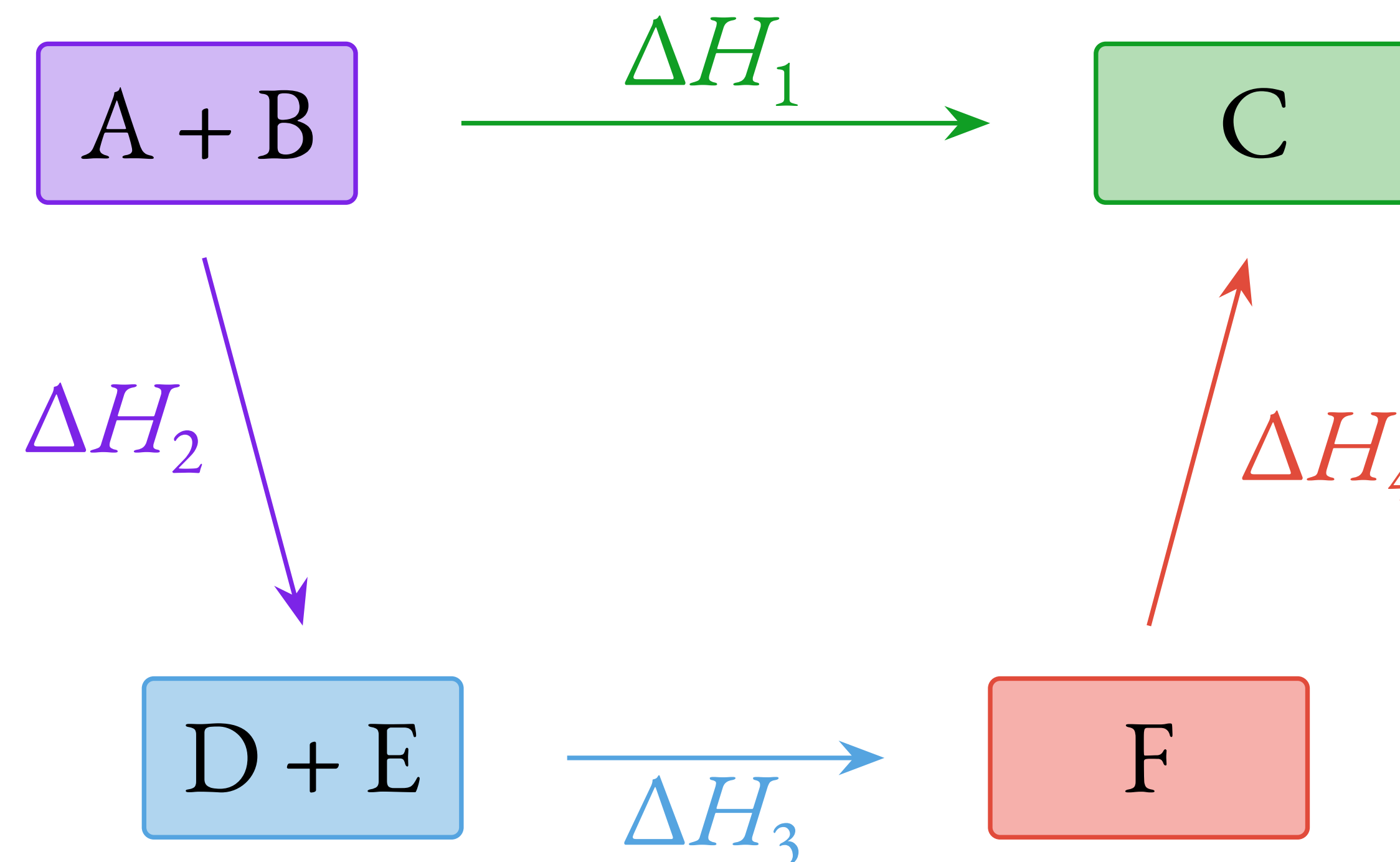
Dado que la **entalpía** es **función de estado**:

“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

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, ΔS , 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:

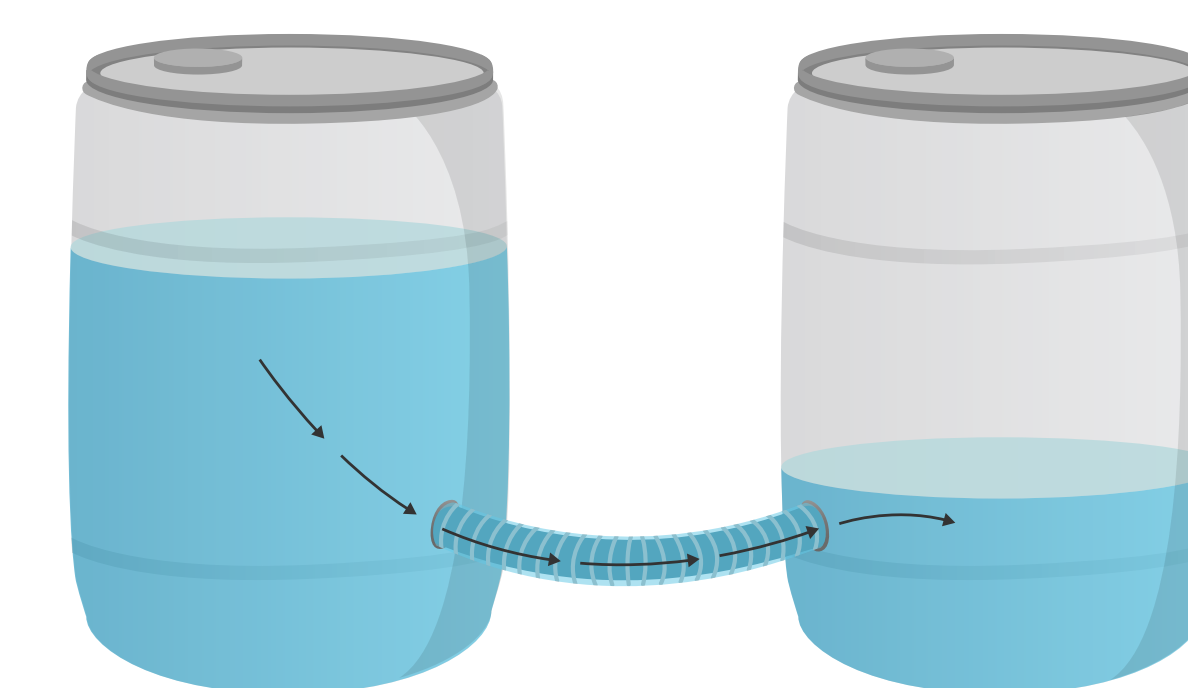
$$G = H - TS$$

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

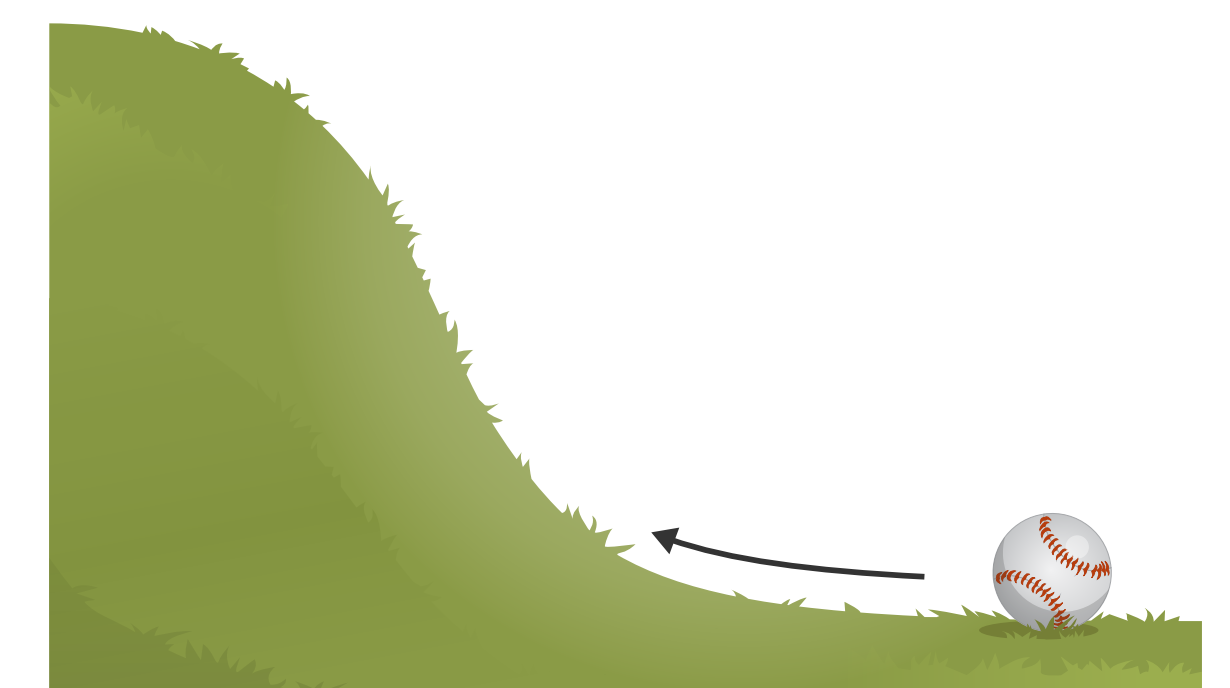
Espontaneidad

La variación de la energía de Gibbs, ΔG , 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/>.

| ΔH | ΔS | Tendencia de ΔG | 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°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°C |