

TEMA 2. TERMODINAMICA QUIMICA I : TERMOQUIMICA

1. Carácter macroscópico y empírico de la termodinámica.

La termodinámica es una parte de la física que estudia el calor, el trabajo y en general los intercambios de energía que se producen entre distintos "objetos" y los cambios que puedan sufrir estos.

Es una ciencia empírica porque sus leyes se obtienen o inducen a partir de datos obtenidos experimentalmente, que después de sistematizados permiten explicar e incluso predecir el comportamiento de los objetos en estudio.

Es una ciencia macroscópica porque no hace ninguna suposición a cerca de la naturaleza de la materia, La única condición que se le pide a un objeto para realizar un estudio termodinámico es que esté constituido por una gran número de partículas. No puede hacerse termodinámica de una sola partícula, A pesar de todo en muchas ocasiones recurriremos a imaginar el sistema constituido por partículas, ya que la interpretación a nivel microscópico de ciertos conceptos como la energía interna o la entropía es mucho mas sencilla e intuitiva. La termodinámica química tiene por objeto hacer un estudio termodinámico de los procesos químicos, que comprenden tres aspectos distintos:

TERMOQUIMICA. Estudia la energía intercambiada en la reacción química. Es decir si ésta se produce con desprendimiento de calor y cuanto, o si lo hace absorbiendo energía.

ESPONTANEIDAD. La termodinámica permite predecir si una reacción tiene lugar o no y en que condiciones.

EQUILIBRIO. La termodinámica estudia sistemas que se encuentran en una situación especial denominada de equilibrio. Las reacciones químicas pueden llegar a alcanzarlo, interesa conocer en que condiciones y como puede modificarse dicho equilibrio.

2. Definiciones básicas en termodinámica.

Sistema. Es la parte del Universo objeto de estudio.

Medio/ ambiente. la parte del universo que puede interaccionar con el sistema. Según sea los intercambios entre sistema y medio se distinguen los siguientes tipos de sistemas:

Sistema aislado. No intercambian con el medio ni materia ni energía.

Sistema cerrado. Intercambia energía con el medio pero no materia.

Sistema abierto. Intercambia materia y energía.

Variables termodinámicas. Magnitudes físicas, medibles experimentalmente, y que determinan la situación o estado del sistema. Por ejemplo: masa, volumen, composición, temperatura, etc. Pueden ser:

Extensivas. Dependen de la cantidad de materia del sistema. Y su valor es igual a la suma de los valores que tome en cada una de las partes del sistema. Por ejemplo la masa y la energía.

Intensivas. Su valor es independiente de la cantidad de materia del sistema. Por ejemplo: temperatura, densidad, concentración.

FASE Cada una de las partes de un sistema en que las magnitudes intensivas toman el mismo valor.

Sistema homogéneo. Constituido por una sola fase.

Sistema heterogéneo. Constituido por dos o más fases.

(Nota: no debe confundirse fase con estado físico, por ejemplo: un sistema constituido por agua y aceite se compone de 2 fases distintas aunque ambas sustancias sean líquidas. En cambio si se mezclan agua y azúcar constituyen un sistema de una sola fase. Para determinar el número de fases de un sistema pueden ser de ayuda las siguientes reglas:

- Si en un sistema se ven a simple vista los componentes que lo integran o se observa alguna irregularidad en su aspecto es un sistema heterogéneo.
- Una mezcla de gases es siempre homogénea.
- Una mezcla de sólidos es heterogénea y está constituida por tantas fases como sólidos.

Estado del sistema. Viene definido por los valores de sus magnitudes termodinámicas. Ejemplo: 15 g. de agua a 20°C y 1 atm., el sistema y la situación en que se encuentra queda perfectamente definida con esos datos, es mas, el resto de las propiedades, como el volumen, quedan determinadas.

Las magnitudes termodinámicas pueden relacionarse entre sí mediante una ecuación matemática llamada **ecuación de estado**.

Proceso. Cualquier cambio en alguna de las magnitudes del sistema que conduce a otro estado distinto del de

partida. Durante estas transformaciones el sistema puede intercambiar energía y/o materia con el medio. Según las condiciones en las que se produzcan los procesos pueden ser:

• **Isobáricos**. Si se producen a presión constante.

• **Isotérmicos**. Si no cambia la temperatura.

• **Adiabáticos**. Si no hay intercambio de calor

• **Isocóricos**. A volumen constante, es decir, si el sistema tiene paredes rígidas

• **Proceso cíclico**. Aquel en que el estado inicial y el final son el mismo.

• **Proceso reversible**. Es aquel en que los valores de las variables termodinámicas no sufren cambios bruscos sino que cambian en cantidades infinitesimales de forma que siempre es posible invertir el proceso y volver el sistema y su entorno a los estados iniciales, un proceso de este tipo es obviamente una idealización.

• **Proceso irreversible**. En él las magnitudes cambian en cantidades finitas, el sistema y el medio no pueden retornar a la situación original

Función de estado. Magnitud termodinámica cuyo valor depende únicamente del estado del sistema y no del camino seguido para alcanzarlo. Por tanto la variación de dicha propiedad en cualquier proceso se define como:

$$\Delta X = X_2 - X_1$$

Siendo X_2 y X_1 los valores que toma la magnitud X en los estados final e inicial respectivamente.

El trabajo no es una función de estado pues el valor del mismo en una transformación depende de cual ha sido el camino seguido.

3. Magnitudes termodinámicas

TEMPERATURA, T

Microscópicamente: Es una medida de la Energía cinética media de las partículas del sistema

Todos los objetos están constituidos por partículas en movimiento

Gases. Las partículas están muy separadas unas de otras, se mueven continuamente y apenas interaccionan entre sí (en un gas ideal la interacción es nula), es un sistema muy desordenado

Líquidos: las partículas están más próximas, y las interacciones son mas intensas pero se mueven.

Sólidos: las partículas ocupan posiciones fijas en una disposición ordenada que no se altera, las partículas no se trasladan, pero vibran en torno a una posición de equilibrio, por tanto su velocidad no es nula, y su energía cinética tiene un valor.

Cuanto mas deprisa se muevan las partículas de un sistema mayor E_c tendrán y por tanto mayor temperatura se registrará.

Macroscopicamente: propiedad de un sistema que se mide con un termómetro.

Unidad del S.I. : °K (grado Kelvin)

Otras unidades: °C, (273 + °C = °K)

En la escala absoluta de temperaturas (escala Kelvin) no hay t negativas, el valor mas bajo de la temperatura corresponde a la situación en que el cuerpo no puede ceder calor, corresponde a -273 °C

Es una magnitud intensiva y es función de estado

CALOR, Q

Forma de transferencia de energía entre dos sistemas a distinta temperatura.

Si dos objetos entran en contacto con T distintas fluye calor desde el que esta a mayor T hacia el de T menor hasta que las temperaturas se igualan: se alcanza entonces el **equilibrio térmico**.

Unidad del S.I. : JULIO

Otras unidades: caloría, Kcaloría

La capacidad de un sistema para absorber o ceder calor se llama **capacidad calorífica, C**, y se defina como la relación entre el calor suministrado al mismo y el aumento de temperatura que sufre, $\Delta T = T_f - T_i$

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{Julios } ^\circ\text{K})$$

La capacidad de una sustancia pura, elemento o compuesto, para absorber o ceder calor es una propiedad característica (siempre tiene el mismo valor para la misma sustancia) se llama **calor específico**, c_e , y se define como el cociente entre el calor absorbido por unidad de masa y el aumento de temperatura que sufre:

$$c_e = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (\text{Julios / Kg} \cdot ^\circ\text{K})$$

También se utiliza el calor específico molar : relación entre el calor absorbido por mol y el aumento de T. Si se conoce la capacidad calorífica de un objeto, o el c_e de una sustancia se puede calcular fácilmente la cantidad de calor absorbida o desprendido.

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Objeto complejo

$$Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$$

Sustancia pura

Si al ST se le suministra calor aumenta su temperatura y Q tiene signo +
Si el ST pierde o cede calor su temperatura disminuye y el Q tiene signo -
Para medidas del calor se utiliza un **calorímetro**, que es un recipiente que se construye con gruesas paredes para minimizar los intercambios de calor entre el interior del mismo y el ambiente.

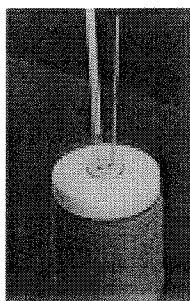
Las sustancias que se mezclan se introducen en el calorímetro y por tanto si no hay pérdidas de calor se cumple:

La cantidad de calor cedido por la sustancia a mayor T es igual a la cantidad de calor absorbido por la sustancia a menor T

$$-Q_{\text{cedido}} = Q_{\text{absorbido}}$$

Como el calorímetro también absorbe o pierde algo de calor y finalmente queda en equilibrio térmico con la mezcla:

$$-Q_{\text{cedido sustancia a mayor } t} = Q_{\text{absorbido sustancia a menor } t} + Q_{\text{absorbido calorímetro}}$$



TRABAJO, W

Forma de transferir energía a un cuerpo ejerciendo una fuerza sobre él que provoca un desplazamiento Δr

$$W = \vec{F} \cdot \Delta \vec{r}$$

Unidad del SI: Julio

Otras unidades: Atm. L.

Los sistemas objeto de estudio en termodinámica no suelen desplazarse por lo que el trabajo efectuado por ellos o sobre ellos es de otro tipo:

1. **Trabajo pv** : debido a un cambio de volumen (trabajo pv), si el sistema tiene una pared móvil (émbolo) este puede desplazarse contra la presión exterior provocando un aumento de volumen expansión o una disminución del mismo, compresión, en estos caso se calcula como.

$$W_{pv} = -p\Delta V$$

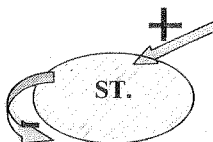
2. **Trabajo eléctrico** debido a un movimiento de electrones (trabajo eléctrico) en un proceso redox. En cuyo caso se calcula como.

$$W_{\text{eléctrico}} = qE = -nFE$$

Criterio de signos

Tanto calor como trabajo son formas de transferencia de energía mas que formas de energía. Antes y después del proceso de transferencia calor y trabajo no existen, de ahí que no tenga sentido afirmar que "un cuerpo tiene trabajo por valor de 15 J." o "un cuerpo posee calor" sino que deben sustituirse por "un cuerpo realiza trabajo por valor de 15 J" o "absorbe calor" etc.

- Si el ST gana energía, ya sea en forma de calor o porque el medio realiza trabajo sobre él, se le da signo +
- Si el ST pierde energía, en forma de calor, o realiza trabajo sobre el medio se le asigna signo -



ENERGÍA INTERNA. U

Microscópicamente definimos la energía interna como la contribución de la energía (cinética, potencial gravitatoria, eléctrica, de interacción, relativista,) de todas las partículas que constituyen el sistema. Macroscópicamente se define a través de la PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA :

Para un sistema cerrado (en reposo y en ausencia de campos) existe una función de estado extensiva llamada Energía Interna, U, cuya variación en un proceso se calcula como la contribución del calor y el trabajo intercambiados durante el mismo:

$$\Delta U = q + w$$

Como U es una función de estado ΔU solo depende de los estados inicial y final, no de los procesos intermedios, y es por tanto igual a $U_2 - U_1$.

Por esa razón solo se puede calcular la variación de U, no el valor de la misma en un estado concreto. Calor y trabajo no son funciones de estado, sus valores si depende del camino seguido en la transformación. Para el caso en que el w sea solo de expansión o compresión puede expresarse la primera ley como:

$$\Delta U = q - p \Delta v$$

Si se trata de un proceso a v constante el calor intercambiado se designa por q_v y el w de expansión compresión es nulo por lo que

$$\Delta U = q_v$$

ENTALPIA, H

Se define una función de estado llamada entalpía, H, como $U + p v$.

Si un proceso se produce a p constante le calor intercambiado se designa como q_p y el primer principio se puede escribir como

$$Q_p = \Delta U + p(v_2 - v_1) = U_2 - U_1 + p v_2 - p v_1 = U_2 + p v_2 - (U_1 + p v_1)$$

$$U_2 + p v_2 = H_2$$

$$U_1 + p v_1 = H_1 \quad \text{y entonces: } q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La variación de entalpía es el calor intercambiado con el medio cuando tiene lugar a p constante.

Según el signo de la variación de entalpía los procesos se clasifican como:

- ENDOTERMICOS** : si el ST absorbe calor del medio $q > 0$ y $\Delta H > 0 \implies H_2 > H_1$, es decir, el nivel de entalpía del estado final es mayor que el inicial
- EXOTERMICOS** : Si EL ST desprende calor, $q < 0$ y $\Delta H < 0 \implies H_2 < H_1$, el nivel de entalpía del estado final es menor que el de los reactivos.

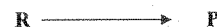
Estudio termodinámico de las R Químicas

En termoquímica los objetos de estudio serán preferentemente las reacciones químicas, en ellas :

El estado inicial corresponde a los Reactivos, R, y el estado final a los Productos de la reacción, P.

Estado 1

Estado 2

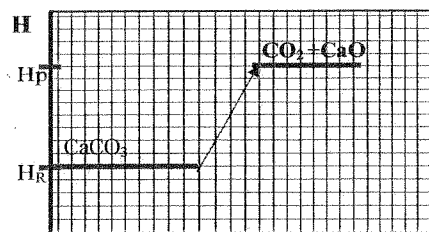


Luego, la variación de energía interna y de entalpía para una reacción química cualquiera:

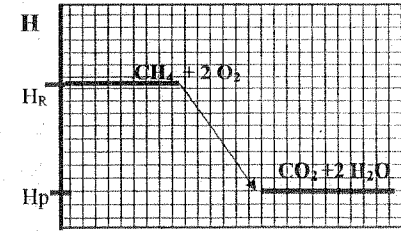
$$\Delta U_{\text{Reacción}} = U_P - U_R = q_v$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = H_P - H_R = q_p$$

Reacción endotérmica $\Delta H > 0 \quad H_P > H_R$



Reacción exotérmica $\Delta H < 0 \quad H_P < H_R$



Y el término trabajo de expansión : $w = -p \Delta v = -p (V_{\text{productos}} - V_{\text{reactivos}})$.

Para evaluar el volumen ocupado por productos o reactivos hay que tener en cuenta que 1 mol de un gas ocupa un volumen mucho mayor (24,4 litros a 25 °C y 1 atm) que 1 mol de un líquido o de un sólido y por tanto el de esas sustancias se considera despreciable frente al volumen de los gases.

Volumen molar a 25°C y 1 atm.					
SÓLIDOS			LÍQUIDOS		
	d (g/cc)	v		d (g/cc)	v
C	3,51	3,42 cc	Agua	1,00	18,0 cc
Al	2,70	5,81 cc	Etanol	0,79	58,4 cc
Fe	7,86	7,11 cc	CCl ₄	1,59	96,7 cc
Pb	11,34	18,27 cc	1-hexeno	0,67	125,1 cc

y dado que para estos el volumen depende del nº de moles según la ecuación de estado
 $p v = n R T$

$$\begin{aligned} p V_{\text{Reactivos}} &= n_{\text{Reactivos}} R T \\ p V_{\text{Productos}} &= n_{\text{Productos}} R T \\ p (V_{\text{Productos}} - V_{\text{Reactivos}}) &= (n_{\text{Productos}} - n_{\text{Reactivos}}) R T \end{aligned}$$

El término trabajo en una reacción química toma la forma : $w = -\Delta n R T$
 donde $\Delta n = n^\circ$ de moles de productos gaseosos - n° de moles de reactivos gaseosos.

Relación entre ΔH y ΔU .

Teniendo en cuenta el primer principio: $\Delta U = q + w$ y que $\Delta H = q_p$

Para un proceso a p cte. y con solo trabajo pv: $\Delta U = q_p - p \Delta v = \Delta H - p \Delta v$

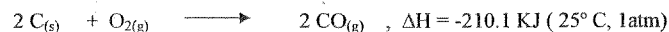
$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta n R T \\ q_v &= q_p - \Delta n R T \end{aligned}$$

El calor a volumen constante y el calor a presión constante en una reacción química solo coinciden cuando no hay cambio de volumen y por tanto el trabajo es nulo, es decir:

- Si únicamente participan líquidos y/o sólidos
- Si el nº de moles en estado gas en reactivos es el mismo que en productos

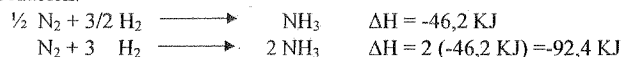
Ecuación termoquímica.

Se designa así a aquella ecuación química que se escribe con su correspondiente balance energético (ΔH o ΔU según tenga lugar a p o v cte.) referido a las cantidades de sustancia especificadas en el ajuste estequiométrico, y acompañada de las condiciones en que se produce, (T, p) indicando además el estado físico de cada sustancia. Ejemplo:



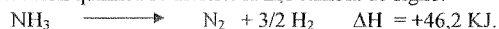
Significa que cuando se queman completamente 2 moles de carbono con oxígeno a 25° C y 1 atm. se desprenden 210,1 KJ en forma de calor.

1. Si una ecuación química se multiplica por un factor la ΔH correspondiente también. Así si para la ecuación:



Dado que de ΔH es una magnitud extensiva y depende de la cantidad de sustancia.

2. Si una reacción química se invierte la ΔH cambia de signo.



Lo cual se justifica en base a que los productos, estado final, son ahora reactivos, estado inicial, y los reactivos son ahora productos.

Se definen a continuación algunos términos muy utilizados en termoquímica:

Entalpía o calor de combustión de una sustancia es el calor desprendido cuando 1 mol de la misma arde

completamente.

Entalpía o calor de disociación de una sustancia es la energía necesaria para descomponer 1 mol de la misma en los átomos que la constituyen en estado gaseoso.

Entalpía de cambio de estado (o calor latente) es la energía intercambiada por 1 mol de una sustancia, a la T correspondiente, cuando sufre un cambio de estado de agregación a p cte.

Entalpía o calor de disolución es la energía intercambiada por 1 mol de una sustancia cuando se disuelve por completo en suficiente cantidad de disolvente (de forma que si después se diluye no se produzca ningún intercambio de calor)

Estado normal Una sustancia pura se dice que se encuentra en su estado normal si está a $p = 1 \text{ atm.}$ y T que se especifique (los datos disponibles para la mayoría de las magnitudes termodinámicas estudiadas corresponden a $T = 25^\circ\text{C}$, por lo que tomaremos esta temperatura a menos que se indique lo contrario) Este estado se simboliza mediante un superíndice °

4. CALCULO DE ΔH DE REACCION

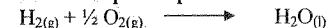
1. A PARTIR DE LAS DATOS DE LAS TABLAS DE ΔH_f°

Puesto que no es posible obtener los valores absolutos de las energías internas y entalpías se construye una tabla de entalpías convencionales o relativas fijando unas sustancias de referencia a las que se le asigna un valor determinado de la entalpía y a partir de ellos se calculan las de las demás sustancias.

1." La entalpía de un elemento químico en su forma estable a 1 atm y 25 °C es 0."

2." La entalpía normal de formación de un compuesto químico, ΔH_f° , es la ΔH correspondiente al proceso en el que se forma 1 mol de dicha sustancia en su estado normal a partir de los elementos que la constituyen también en su estado normal"

Por ejemplo. la $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}$ es la variación de entalpía del proceso:



Para una reacción química cualquiera, dado que la H es una variable extensiva y función de estado



$$\Delta H_R^\circ = H_P^\circ - H_R^\circ = c \Delta H_{fC}^\circ + d \Delta H_{fD}^\circ - (a \Delta H_{fA}^\circ + b \Delta H_{fB}^\circ)$$

Calores de formación de iones en disolución.

Muchas reacciones químicas tienen lugar en disolución acuosa, muchas sustancias al disolverse se disocian, es decir, se rompen dando lugar a iones que permanecen disueltos. Para calcular las ΔH de esos procesos necesitamos conocer los valores de las ΔH_f° de los iones, para resolver esto se toma también una sustancia y un estado de referencia:

" En disolución acuosa la ΔH_f° del ion H en condiciones normales es 0 "

2. A PARTIR DE LA LEY DE HESS

"El valor de ΔH de una reacción es el mismo si ésta transcurre directamente o por etapas".

Es decir, si una ecuación puede expresarse como suma de dos o más entonces la ΔH de la global es la suma de las ΔH de las reacciones parciales.

Ejemplo: la obtención de SnCl_4 , a partir de Sn y Cloro puede realizarse en un paso o en dos etapas sucesivas:



Como la ecuación III. es la suma de I y II la ΔH de la misma vale $\Delta H_I + \Delta H_{II}$

La justificación de esta reside de en el carácter de función de estado de la entalpía, cuyo valor no depende de los pasos intermedios sino de cuales eran los estados inicial y final.

3. EXPERIMENTALMENTE POR MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

Q desprendido en la R. $Q = Q$ absorbido por el agua + Q absorbido por el calorímetro

Para calcular esos términos debemos conocer:

m = masa de agua del baño.

t_i = temperatura inicial del sistema (reactivos, baño y calorímetro)

t_f = temperatura final del sistema una vez termine la reacción.

C = capacidad calorífica del calorímetro. O su equivalente en agua

Ejemplo: Se disuelve 1g. de $KClO_3$ en 50g. de agua en un calorímetro cuya $C = 35$ J/K. La temperatura desciende de 25 a 23,5 C. Calcula ΔH para el proceso:



Q perdido por al agua = $m \cdot c \cdot t = 0,051 \text{ Kg} \cdot 4180 \text{ J/Kg K} \cdot (23,5 - 25) = -319,77 \text{ J}$

Q perdido por el calorímetro = $C \cdot t = 35 \text{ J/K} \cdot (23,5 - 25) = -52,50 \text{ J}$

Entonces el calor absorbido al disolver 1g de clorato potásico = $319,77 \text{ J} + 52,5 \text{ J} = 372,27 \text{ J}$

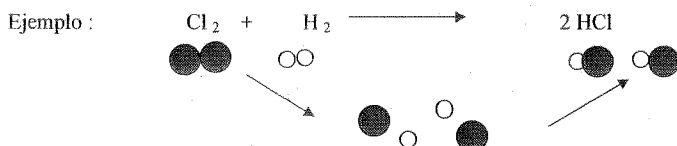
Para calcular ΔH debe recordarse que hay que expresarlo por mol de $KClO_3$

es decir, 1 mol de clorato absorbería : $372,27 \text{ J/g} \cdot 122,6 \text{ g/mol} = 45640 \text{ J}$

Luego : $\Delta H = 45,64 \text{ KJ}$

5. Las energías de los enlaces y su relación con el calor de reacción.

Desde el punto de vista microscópico una reacción se produce cuando se rompen los enlaces de los reactivos y los átomos se recombinan formando unos enlaces distintos dando lugar a otras sustancias, los productos.



El primer proceso requiere aporte de energía mientras que en la formación de los nuevos enlaces se desprende energía, el balance entre estas dos cantidades es la energía puesta en juego en la reacción, que se mide experimentalmente, y que si tiene lugar a p cte. es la ΔH de la reacción.

A la cantidad de energía necesaria para romper 1 mol de moléculas A-B y disociarlas en los átomos separados A y B se le llama **energía de disociación del enlace A-B**, y es la ΔH correspondiente al proceso



En los libros aparecen tablas de energías de disociación de distintos enlaces, puede observarse que estas son siempre positivas, es decir, para romper un enlace hay que aportar energía, por el contrario, cuando se forma un enlace entre átomos en estado gaseoso se desprende energía.

Haciendo uso de esos datos se pueden calcular las ΔH de muchas reacciones, por ejemplo para la reacción señalada arriba: Para obtener el producto es preciso romper 1 mol de enlaces Cl-Cl y 1 mol de enlaces H-H y formar 2 moles de enlaces H-Cl.

E necesaria para romper los enlaces de reactivos

$E_{Cl-Cl} = 242 \text{ KJ/mol}$

$E_{H-H} = 436 \text{ KJ/mol}$

678 KJ

E desprendida al formar los enlaces de productos

$E_{H-Cl} = 431 \text{ KJ/mol}$

$E_{H-Cl} = 431 \text{ KJ/mol}$

862 KJ

Balance de energía = $+678 - 862 = -184 \text{ KJ}$, luego $\Delta H = -184 \text{ KJ}$

En general podemos escribir: $\Delta H = E \text{ de los enlaces rotos} - E \text{ de los enlaces formados}$

Para aplicar esta ecuación es conveniente escribir las fórmulas de todas las sustancias que intervienen en la reacción en forma desarrollada para contabilizar todos los enlaces, sobre todo si son compuestos orgánicos. (nótese además que las energías de los enlaces no son las mismas si estos son sencillos, dobles o triples)

6. Espontaneidad de los procesos químicos. Desorden del sistema.

1. ESPONTANEIDAD.

Si un sistema evoluciona a otro estado sin intervención exterior se dice que lo hace **ESPONTÁNEAMENTE**.

Por ejemplo:

Un objeto que se abandona a cierta altura cae hasta alcanzar un obstáculo.

El agua contenida en un recipiente a 20 C se evapora sin necesidad de calentarla.

Dos gases inicialmente separados se mezclan espontáneamente al situarlos en un mismo recipiente.

Un trozo de hierro o de plomo se oxida en HCl 1 M.

El HCl se neutraliza con NaOH dando lugar a NaCl y agua.

En cambio hay otros procesos que no se producirán nunca si el sistema se abandona a sí mismo, y solo tendrán lugar si se aporta una "ayuda" desde el exterior:

Subida de un objeto a cierta altura.

Separar las bolas de colores distintos que se encuentran en una caja.

Oxidación del oro en HCl 1 M.

Obtención de HCl y NaOH a partir de NaCl y agua.

Del estudio de estos procesos se observó que muchos de ellos son **EXOTÉRMICOS**, es decir, se producen con desprendimiento de energía lo que llevó a anunciar la llamada **regala de Berthelot**: "siempre que sean posibles varias reacciones químicas se producirá aquella que de lugar a un mayor desprendimiento de energía". Sin embargo no puede obviarse que muchos procesos espontáneos, tanto físicos como químicos, son **endotérmicos**, y que hay procesos que son espontáneos a determinadas temperaturas y no lo son a otras. Todo ello nos lleva a la conclusión que el criterio **entálpico** no es suficiente para decidir la evolución de un proceso y que se **necesita** alguna otra magnitud que permita determinar la espontaneidad de forma inequívoca.

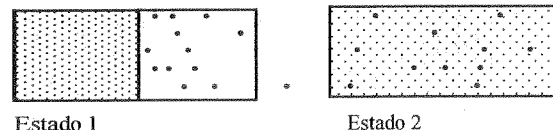
2. DESORDEN DEL SISTEMA.

En lugar de observar y calcular la energía desprendida en un proceso que transcurre espontáneamente se

puede analizar el grado de desorden del mismo este a su vez se mide en términos de probabilidad, es decir,

cuanto mas probable sea un estado mas desordenado.

Ejemplo Sean dos gases A y B encerrados en un recipiente y separados por un tabique, si este se elimina los gases se **mezclan**, la probabilidad de regresar al estado inicial en que todas las moléculas de A se encuentren a la derecha y todos las de B a la izquierda es bajísima, este estado es pues muy ordenado, mientras que el otro es mucho mas probable y desordenado.



Puede observarse además que los procesos que llevan de estados ordenados, muy poco probables, a estados desordenados, muy probables, son los que se producen espontáneamente: obtener las cartas desordenadas al barajar, **mezcla** de gases en un recipiente, rotura de un cristal en varios trozos. Y en cambio los procesos inversos no se dan si se abandona el sistema a sí mismo: no se obtiene la secuencia ordenada al barajar, los gases **mezclados** en un recipiente nunca se separan espontáneamente ni los trozos de vidrio se sitúan adecuadamente para reconstruir el cristal al agitarlos.

Estos y otros ejemplos nos llevan a inducir que los procesos que se producen espontáneamente conducen a un estado **mas desordenado**. Este criterio de espontaneidad no presenta excepciones para sistemas aislados, al menos no se han observado nunca.

Podemos preguntarnos ¿se puede medir cuantitativamente ese grado de desorden del sistema o la tendencia del mismo a evolucionar hacia otro estado? La respuesta a esta pregunta lleva a la definición de una nueva magnitud física, **la entropía**.

7. Concepto de entropía. Segundo y tercer principio de la Termodinámica.

1. ENTROPIA

Microscópicamente la entropía es una medida del grado de desorden del sistema, de forma que un sistema tiene mayor entropía cuanto mas desordenado esté, mas concretamente, cuanto mayor sea el número de estados microscópicos compatibles con un mismo estado macroscópico, es decir, cuanto mas probable sea dicho estado.

Macroscópicamente se define una función de estado llamada ENTROPIA, S, tal que su variación en un proceso reversible es igual al cociente entre el calor intercambiado por el sistema y la temperatura.

$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T \quad (\text{proceso reversible}) \quad \text{Sus unidades son J/K}$$

"Para un sistema aislado la variación de entropía solo puede tomar dos tipos de valores: $\Delta S = 0$ si el proceso es reversible o $\Delta S > 0$ si el proceso es irreversible". (2º principio)

En la práctica consideramos el sistema aislado constituido por el sistema en estudio mas el ambiente que pueda interactuar con él durante el proceso, por lo que $\Delta S = \Delta S_{\text{ST}} + \Delta S_{\text{medio}}$, esto significa que un proceso reversible la entropía del sistema puede disminuir pero entonces la entropía del medio debe aumentar en la misma cantidad par que su suma sea 0.

Según el 2º Principio la entropía de un sistema aislado puede aumentar o permanecer constante, según el tipo de proceso, nunca disminuir. Esto significa que, a diferencia de la energía, la entropía puede crearse pero no destruirse. Dado que el Universo es un sistema aislado y que todos los procesos reales son irreversibles podemos afirmar que: *"La entropía del Universo crece constantemente con el tiempo"*.

Lo cual implica que:

1. El Universo evoluciona hacia estados cada vez más desordenados.
2. Que la 2 Ley no es simétrica respecto al tiempo, sino que selecciona la dirección en la que el tiempo aumenta por eso se dice que la entropía es la flecha indicadora del curso del tiempo
3. El 2º principio de la termodinámica es una ley estadística, no es absoluta, es decir no establece la imposibilidad de ciertos sucesos sino que es altamente improbable observarlos.

2. ENTROPIAS ABSOLUTAS.

Al igual que ocurría con ΔH o ΔU solo se pueden calcular variaciones de entropía no los valores absolutos en un estado. Como en la práctica resulta más útil disponer de valores de S se toma como sustancias de referencia los elementos o compuestos puros y como estado de referencia $T = 0^\circ \text{K}$, y se le asigna el valor 0 de entropía:

$$S_{\text{elemento}} = 0, \text{ a } 0^\circ \text{K}$$

$$S_{\text{compuesto}} = 0, \text{ a } 0^\circ \text{K}$$

Tercera Ley de la Termodinámica

A partir de ahí se puede calcular la S de una sustancia para otras condiciones de P y T. En las tablas suelen encontrarse los valores de S para los estados normales: a 1 atm y 25°C : S° .

Del análisis de los datos tabulados se puede concluir que:

- Los valores de S son todos positivos.
- Las S de los gases tienden a ser mayores que las de los líquidos
- Las S de líquidos son mayores que las de sólidos
- Para sustancias en el mismo estado la entropía es mayor cuanto mayor sea el número de átomos que integran las moléculas.
- La S de una sustancia aumenta con la temperatura

Estos hechos son fácilmente justificables recurriendo a la interpretación microscópica de la entropía y la estructura interna de las sustancias, así:

GASES: las partículas están muy alejadas unas de otras y se mueven a gran velocidad, cuanto mayor sea ésta mayor será la temperatura del gas. Se trata de un caso de sistema muy desordenado por lo que su entropía debe ser alta.

LIQUIDOS. Las partículas están más próximas pero todavía poseen libertad de movimiento. Es un sistema mas ordenado que el gas luego su entropía será menor.

SÓLIDOS. Las partículas de los mismos se disponen según una estructura espacial muy concreta y ordenada que difícilmente puede alterarse, no pueden trasladarse pero si vibran en torno a su posición de equilibrio, la temperatura en un sólido es entonces una medida de esa vibración, si la Temperatura desciende progresivamente la vibración también, cuando todas las partículas se encuentren en reposo su $v = 0$, su $E_c = 0$, macroscópicamente registraríamos una $T = 0^\circ \text{K}$, es el estado mas ordenado posible de ahí que se le asigne el valor 0 de entropía.

En el caso de dos gases diferentes el que posee más átomos por molécula tiene más grados de libertad, es de puede alcanzar mayor grado de desorden

3. ENTROPIA DE REACCIÓN. CÁLCULO A PARTIR DE DATOS TABULADOS.

Por ser S una función de estado la ΔS de una reacción en estado normal: $\Delta S = S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}}$

Para una reacción química cualquiera $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

$$\Delta S^\circ_{\text{Reacción}} = c S^\circ_C + d S^\circ_D - (a S^\circ_A + b S^\circ_B)$$

Donde los valores de las S° se encuentran recogidos en tablas.

8. CRITERIO DE ESPONTANEIDAD EN UN SISTEMA CERRADO: ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. EQUILIBRIO.

1. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

El 2º principio recoge el criterio de espontaneidad para los procesos que ocurren en un sistema aislado. Pero la práctica la mayoría de los sistemas no están aislados, sino que intercambian energía con el exterior, son sistemas cerrados por tanto debe tenerse en cuenta que: $\Delta S = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} \geq 0$, lo que nos obliga a calcular además de la ΔS del sistema la ΔS del medio.

Si se produce un proceso en el cual el sistema intercambia con el medio una cantidad de calor a p cte: $Q_{\text{medio}} = -Q_{\text{ST}} = -\Delta H$

Como para el medio el proceso siempre puede ser reversible: $\Delta S_{\text{medio}} = Q_{\text{medio}} / T$

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio}} \geq 0$$

$$T \Delta S_{\text{sistema}} + T \Delta S_{\text{medio}} \geq 0 \Rightarrow$$

$$T \Delta S_{\text{sistema}} + Q_{\text{medio}} \geq 0$$

$$T \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}} \geq 0 \quad (*)$$

Se define una nueva magnitud energética: la energía libre de Gibbs, G, como $G = H - TS$

Tiene unidades de energía (Julios) y dado que H, T y S son funciones de estado G también lo es.

A P constantes: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, por lo que, sustituyendo en (*):

$$(-\Delta G_{\text{sistema}}) \geq 0$$

$$\text{O lo que es lo mismo: } \Delta G_{\text{sistema}} \leq 0$$

Es decir, hemos expresado el criterio que rige la evolución del sistema en función de magnitudes del propio sistema.

$$\Delta G \leq 0$$

El caso de $\Delta G = 0$ corresponde al proceso reversible.

El caso de $\Delta G < 0$ corresponde al proceso irreversible.

Entonces la energía libre, G, es la magnitud que nos permite predecir la espontaneidad de un sistema cerrado T y P constantes, condiciones en las que se producen un gran número de reacciones químicas.

Para la variación de G de una reacción $\Delta G_{\text{Reacción}}$, pueden darse los siguientes casos.

- Si $\Delta G < 0$ la reacción evoluciona espontáneamente de reactivos a productos
- Si $\Delta G = 0$ el sistema puede evolucionar en cualquier sentido, se dice que dicho sistema se encuentra en EQUILIBRIO.
- Si $\Delta G > 0$ el paso de reactivos a productos no es espontaneo pero si lo será el proceso inverso de

productos a reactivos.

2. ANÁLISIS DE LA ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO SEGÚN LOS SIGNOS DE ΔH Y ΔS .

Sea una reacción química cualquiera de la cual se conocen los valores de ΔH y ΔS . Pueden presentarse los siguientes casos:

Tipo de reacción	ΔH	ΔS	$\Delta H - T \Delta S$	Signo de ΔG	¿Espontánea?
Exotérmica Con aumento del desorden	<0	>0	(-) - T (+)	<0	ESPONTANEA a cualquier T
Exotérmica con aumento del orden	<0	<0	(-) - T (-)	>0 Si $ \Delta H < T \Delta S $ <0 Si $ \Delta H > T \Delta S $	No espontánea a T altas Espontánea T bajas
Endotérmica Con aumento del desorden	>0	>0	(+) - T (+)	<0 Si $ \Delta H < T \Delta S $ >0 Si $ \Delta H > T \Delta S $	Espontánea a T altas No espontánea a T bajas
Endotérmica con aumento del orden	>0	<0	(+) - T (-)	>0	NO ESPONTANEA A ninguna T

Del análisis anterior se puede deducir que en la espontaneidad influyen dos factores:

- o La energía, medida aquí por ΔH , de forma que el desprendimiento de calor favorece el proceso.
- o El desorden, medido por la entropía: el aumento del desorden favorece el proceso.

En el caso 1. el proceso es espontáneo a cualquier temperatura pues ambos factores son favorables.

El caso 4 es el opuesto, el proceso está desfavorecido en ambos aspectos: es preciso comunicarle calor y el desorden disminuye por lo que no es espontáneo nunca.

Los casos 2 y 3. son aquellos en que uno de los factores juega a favor del proceso y el otro en contra y en ellos es la temperatura a la que tiene lugar el proceso la que finalmente determina la espontaneidad.

- Así si la reacción es endotérmica pero el desorden aumenta (caso 3) el proceso no es espontáneo a bajas temperaturas, solo si la T es lo bastante alta el producto $T \Delta S$ supera el valor de la variación de entalpía y el proceso es espontáneo.
- Si la reacción es exotérmica y el desorden disminuye: a bajas temperaturas el proceso es espontáneo pues el valor de ΔH supera al producto de $T \Delta S$, al subir la temperatura este término aumenta y el proceso se vuelve no espontáneo.

Para estos casos se puede calcular fácilmente cual es la temperatura a partir de la cual la reacción deja de ser espontánea (o bien pasa a serlo)

Teniendo en cuenta que $\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R$ y suponiendo que los valores de $\Delta H_{Reacción}$ y $\Delta S_{Reacción}$ son los mismos a cualquier T (que no es estrictamente cierto pero se puede comprobar experimentalmente que varían muy poco) : la T buscada es la que corresponde a un $\Delta G = 0$, es decir, el paso de positivo a negativo o viceversa. Para ese valor de la temperatura el proceso se encuentra en equilibrio y la reacción puede evolucionar en cualquier sentido.

$$T_{eq} = \Delta H / \Delta S$$

Debe recordarse que esta temperatura solo puede calcularse cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo (casos 2 y 3), para los otros casos en que los dos términos son ambos favorables o ambos desfavorables no existirá ninguna temperatura para la cual el proceso se encuentre en equilibrio y la reacción será espontánea para cualquier valor de la temperatura o no espontánea a todas las temperaturas.

4. CÁLCULO DE LA ΔG DE UNA REACCIÓN A PARTIR DE DATOS TABULADOS

Como ya se hizo para entalpía y entropía en la práctica se definen unas sustancias y estados de referencia a los que se le asigna el valor 0 para poder calcular a partir de ellos las ΔG de reacciones químicas.

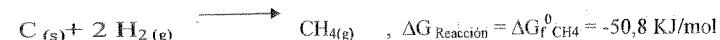
“ La energía libre normal, ΔG^0 , es aquella variación de energía libre que se produce cuando el proceso tiene lugar en condiciones normales (1 atm , 25 C)”

“La energía libre normal de formación, ΔG_f^0 , es la ΔG de una reacción de formación en condiciones normales”

“ La ΔG_f^0 de un elemento químico en su estado normal es 0 “.

El valor de la ΔG_f^0 de un compuesto permite predecir la estabilidad del mismo respecto a sus elementos.

Por ejemplo: para el metano:



Lo cual nos indica que a partir de carbono e hidrógeno, en estado normal, se obtiene metano espontáneamente, es decir, el metano es más estable que el C y H_2 por separado.

Cuanto más negativo sea el valor de ΔG_f^0 de un compuesto mas estable será éste, por el contrario si es positivo la sustancia es menos estable que los elementos por separado, ya que la formación de la misma no será espontánea y por ello tendrá tendencia a descomponerse.

Por ser G una función de estado, para una reacción química:



$$\Delta G_R^0 = G_P^0 - G_R^0 = c \Delta G_f^0 C + d \Delta G_f^0 D - (a \Delta G_f^0 A + b \Delta G_f^0 B)$$

APÉNDICE: SIGNIFICADO FÍSICO DE LA G **NO**

Si un Sistema solo puede realizar trabajo de expansión -contracción, trabajo pv, $DU = q + w = q - pDv$ pero si además puede realizar algún otro trabajo , w_{otro} , (como por ejemplo trabajo eléctrico en una pila) entonces el primer Principio sería:

$$\Delta U = q + w = q - p\Delta v + w_{otro} \quad , y$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta v = q - p\Delta v + w_{otro} + p\Delta v = q + w_{otro}$$

Según el 2º Principio.

$$\left(\begin{array}{l} \Delta S_{ST} + \Delta S_{medio} \end{array} \right) \geq 0$$
$$T \Delta S - q \geq 0$$

Si el proceso es REVERSIBLE $T \Delta S = q_{rev}$

$$T \Delta S = \Delta H - w_{otro}$$

$$W_{otro} = \Delta H - T \Delta S = \Delta G$$

Si es IRREVERSIBLE $T \Delta S > q_{ir}$.

$$T \Delta S > \Delta H - w_{otro}$$

$$-W_{otro} > \Delta H - T \Delta S = \Delta G$$

- Para un sistema que evoluciona de forma reversible la variación de energía libre del sistema es igual al trabajo útil que este puede realizar de modo que:

Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea, y w_{otro} sería negativo, el sistema realiza una cantidad de trabajo igual a la variación de G. Este es el proceso que tiene lugar en una pila, producción de trabajo eléctrico a partir de una reacción química.

Si $\Delta G = 0$ el sistema se encuentra en equilibrio y el trabajo útil es nulo

Si $\Delta G > 0$ la reacción no tiene lugar y no realiza trabajo, se puede intervenir en ella y realizar un trabajo positivo por valor de la ΔG y se produciría la reacción. Es lo que ocurre en la electrolisis.

- Para un proceso irreversible ΔG es negativo, y $w_{otro} > \Delta G$, es decir el sistema realiza una cantidad de trabajo menor que en el caso reversible ya que la G es una función de estado y no depende del tipo de proceso, solo de los estados inicial y final. Por ejemplo si para una reacción la $\Delta G = -50 \text{ KJ}$. Si se lleva cabo reversiblemente el valor del trabajo útil es de 50 KJ. Si tiene lugar de forma irreversible $w > -50 \text{ KJ}$. Por ejemplo -40 KJ, por lo que la cantidad de trabajo útil, 40 KJ es menor que en el caso reversible.