

## Transformaciones termodinámicas.

### Conceptos básicos de termodinámica.

#### Termodinámica

La termodinámica es la ciencia que estudia los cambios de energía que se producen en los procesos físicos y químicos.

#### Sistema termodinámico

Un sistema termodinámico es una parte del universo que consideramos separada del resto para su estudio. Puede ser abierto (permite intercambio de materia y energía), cerrado (sólo permite intercambio de energía) o aislado (no puede realizar ningún intercambio).

#### VARIABLES TERMODINÁMICAS

Las variables termodinámicas son las magnitudes que definen el estado del sistema. Son variables termodinámicas la temperatura, el volumen, la presión, la masa, etc.

#### Procesos termodinámicos

Los procesos termodinámicos son transformaciones del sistema con intercambio de energía con su entorno. En un proceso termodinámico el sistema pasa de un estado inicial a un estado final. Pueden ser:

- Isotérmicos: tienen lugar a temperatura constante ( $\Delta T = 0$ ).
- Adiabáticos: tienen lugar sin intercambio de calor ( $Q = 0$ ).
- Isócoros: tienen lugar sin variación de volumen ( $\Delta V = 0$ ).
- Isobáricos: tienen lugar sin variación de presión ( $\Delta p = 0$ ).
- Exotérmicos: desprenden calor.
- Endotérmicos: absorben calor.

#### Funciones de estado

Las funciones de estado son variables termodinámicas cuyo valor sólo depende de los estados inicial y final del sistema y no dependen del proceso seguido para pasar de un estado a otro. Las principales funciones de estado son el volumen  $V$ , la presión  $p$ , la temperatura  $T$ , la energía interna  $U$ , la entalpía  $H$ , la entropía  $S$  y la energía libre de Gibbs  $G$ .

El calor  $Q$  y el trabajo  $W$  no son funciones de estado.

## Principios fundamentales de la termodinámica.

### • Primer principio de la termodinámica

La variación de energía interna de un sistema es igual a la suma del calor  $Q$  intercambiado entre el sistema y su entorno, y el trabajo  $W$  realizado por el sistema o sobre el sistema.

$$\Delta U = Q + W$$

Por ser  $U$  función de estado se cumple que  $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$ .

#### Calor ( $Q$ , en J)

El calor es una forma de intercambio de energía. Se calcula con la siguiente expresión matemática:  $m$ : masa en kg

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} m: \text{ masa en kg} \\ c: \text{ calor específico en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta T: \text{ variación de temperatura } (T - T_0) \text{ en K} \end{array} \right.$$

Si el calor produce un cambio de estado, se calcula:

$$Q = m \cdot \lambda \quad \lambda: \text{ calor latente de cambio de estado en } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

También pueden utilizarse el calor específico molar (con unidades  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y el calor latente molar (con unidades  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). En ese caso, la masa de sustancia debe expresarse en moles. En el SI, la unidad de calor es el joule (J). También se utiliza la caloría (cal):  $1 \text{ J} = 4,18 \text{ cal}$ . Por convenio de signos, si el sistema absorbe calor del entorno:  $Q > 0$ ; y si desprende calor:  $Q < 0$ .

## Trabajo (W, en J)

Se consideran procesos donde interviene trabajo mecánico como la expansión o la compresión de un gas.

$$W = -p \cdot \Delta V \quad \left\{ \begin{array}{l} p: \text{ presión exterior en Pa} \\ \Delta V: \text{ variación del volumen en m}^3 \end{array} \right.$$

En el SI, la unidad de trabajo es el joule ( $1\text{J} = 1\text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ ). También se utiliza la caloría (cal). Por convenio de signos, si el sistema realiza trabajo (expansión):  $W < 0$ ; y si se realiza trabajo sobre el sistema (compresión):  $W > 0$ .

## Aplicaciones del primer principio

	Características	$\Delta U = Q + W$	Conclusión
Procesos isotérmicos	$\Delta T = 0$ $\Delta U = 0$	$0 = Q + W$	$Q = -W$
Procesos adiabáticos	$Q = 0$	$\Delta U = 0 + W$	$\Delta U = W$
Procesos isocóros	$\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$	$\Delta U = Q_v + 0$	$\Delta U = Q_v$
Procesos isobáricos	$\Delta p = 0 \Rightarrow W = -p \cdot \Delta V$	$\Delta U = Q_p - p \Delta V$	$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$

El calor intercambiado en un proceso a presión constante  $Q_p$  coincide con la variación de una variable llamada entalpía (H, en joules), que se define como:

$$H = U + p \cdot V \quad \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Por ser H función de estado, en una reacción química se cumple que:  $\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$

Si  $H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$   $\Delta H > 0$ , la reacción es endotérmica (absorbe calor).

Si  $H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$   $\Delta H < 0$ , la reacción es exotérmica (desprende calor).

## Relación entre $Q_p$ y $Q_v$

Sustituyendo  $Q_v = \Delta U$  y  $Q_p = \Delta H$  en la expresión de  $\Delta H$  obtenemos:

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V$$

Considerando que la variación de volumen es debida a los gases:

$$p \cdot \Delta V = \Delta n R T \quad (\Delta n = n_{\text{total productos gaseosos}} - n_{\text{total reactivos gaseosos}})$$
$$Q_p = Q_v + \Delta n R T \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

## Entalpía estándar de reacción ( $\Delta H^\circ$ , en J)

La entalpía estándar de reacción  $\Delta H^\circ$  es la variación de entalpía en una reacción en la que los reactivos y los productos se encuentran en su estado estándar. El estado estándar de una sustancia es la forma pura más estable a 1 atm y 25 °C.

## Entalpía estándar de formación ( $\Delta H^\circ_f$ )

La entalpía estándar de formación  $\Delta H^\circ_f$  es la variación de entalpía en la reacción de formación de un mol de sustancia en estado estándar a partir de sus elementos también en estado estándar. Por definición, la entalpía de formación de los elementos en estado estándar es cero.

## Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^\circ_{f(\text{productos})} - \sum n_r \Delta H^\circ_{f(\text{reactivos})}$$

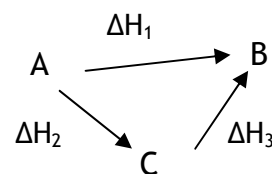
donde  $n_p$  y  $n_r$  son los coeficientes estequiométricos de cada reactivo y cada producto.

## Cálculo de la entalpía de reacción a partir de las energías de enlace

### Ley de Hess

La variación de entalpía de una reacción química es la misma tanto si la reacción  $\Delta H$ , tiene lugar directamente en una sola etapa como si se realiza en varias etapas:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



## Entropía (S, en J/mol.K)

La entropía es una función de estado que mide el grado de desorden molecular. La entropía aumenta cuando el sistema se desordena, y disminuye cuando aumenta el orden molecular del sistema. En una reacción química:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_r \Delta S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

### • Segundo principio de la termodinámica

El universo tiende al estado de máximo desorden. Por tanto, la entropía del universo, en un proceso espontáneo, siempre aumenta.

### • Tercer principio de la termodinámica

Una sustancia sólida cristalina pura perfectamente ordenada y a la temperatura de 0 K tiene entropía cero.

## Entalpía libre o energía libre de Gibbs (G°, en J)

La entalpía libre o energía libre de Gibbs es una función de estado que se define:

$$G = H - T.S$$

$\Delta G^{\circ}$  de una reacción puede calcularse de dos formas:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p G^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_r G^{\circ}_{\text{reactivos}} \quad \text{o} \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

Para una reacción, el valor de  $\Delta G$  es un criterio de espontaneidad:

- Si  $\Delta G < 0$ , la reacción es espontánea.
- Si  $\Delta G = 0$ , la reacción está en equilibrio.
- Si  $\Delta G > 0$ , la reacción no es espontánea. Por lo tanto, la reacción inversa sí será espontánea.

El desprendimiento de energía ( $\Delta H < 0$ ) y el aumento de desorden ( $\Delta S > 0$ ) favorecen la espontaneidad de una reacción. Si los signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son diferentes, la temperatura no influye en la espontaneidad.

$\Delta H$	$\Delta S$	Temperatura	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	Espontaneidad
< 0 exotérmica	> 0 produce desorden	Cualquiera	< 0	Sí
> 0 endotérmica	< 0 produce orden	Cualquiera	> 0	No

Cuando  $\Delta H$  y  $\Delta S$  tienen el mismo signo, la temperatura es decisiva.

$\Delta H$	$\Delta S$	Temperatura	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	Espontaneidad
< 0 exotérmica	< 0 produce orden	Baja	$ \Delta H  >  T \cdot \Delta S $	Sí
		Alta	$ \Delta H  <  T \cdot \Delta S $	No
> 0 endotérmica	> 0 produce desorden	Baja	$ \Delta H  >  T \cdot \Delta S $	No
		Alta	$ \Delta H  <  T \cdot \Delta S $	Sí

## ¿Cómo resolver un problema de...?

1.- Leer atentamente el enunciado y extraer los datos:

2.- Escribir y ajustar la reacción química correspondiente.

3.- Identificar a qué tipo de problema pertenece,

a) Problemas de energía de reacción:

- Relación  $Q_p / Q_v$  (relación  $\Delta H / \Delta U$ )  $\Rightarrow Q_p = Q_v + \Delta n R T$  o  $\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$

- Ley de Hess  $\Rightarrow$  Buscar combinación de reacciones equivalente a la reacción que nos interesa.

- Relación  $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} / \Delta H^{\circ}_{\text{formación}}$ ,  $\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^{\circ}_{f(\text{productos})} - \sum n_r \Delta H^{\circ}_{f(\text{reactivos})}$

- Relación  $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} / \Delta H^{\circ}_{\text{enlace}}$   $\Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^{\circ}_{\text{enlaces rotos}} - \sum n_r \Delta H^{\circ}_{\text{enlaces formados}}$

b) Problemas de entropía o entalpía libre:

- Cálculo de  $\Delta S \Rightarrow \Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_r \Delta S^{\circ}_{\text{reactivos}}$

- Cálculo de  $\Delta G \Rightarrow \Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p G^{\circ}_{\text{productos}} - \sum n_r G^{\circ}_{\text{reactivos}}$  o  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$

- Espontaneidad  $\Rightarrow$  Analizar las posibles combinaciones de signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  y valores que hacen  $\Delta G < 0$ .

4.- Realizar los cálculos.

5.- Revisar las unidades y la coherencia del resultado

### ¡Ojo, no falles!

- Al sustituir los valores en las fórmulas, no se puede operar con unas magnitudes en kJ y otras en J. Este error es frecuente al sustituir en la fórmula  $\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$ . La entalpía es un dato que frecuentemente se da en kJ, mientras que la constante de los gases que utilizamos es  $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

- Las entalpías estándar de formación de los elementos son cero.

- Las reacciones de formación siempre debes ajustarse para formar 1 mol de sustancia.

- La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos y ésta, mayor que la de los sólidos.

- Al utilizar la expresión  $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n_p \Delta H^{\circ}_{\text{enlaces rotos}} - \sum n_r \Delta H^{\circ}_{\text{enlaces formados}}$  hay que multiplicar las  $\Delta H_{\text{enlace}}$  por los coeficientes estequiométricos también por el número de enlaces que hay en la sustancia.

- Para calcular  $\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}}$  a partir de las energías de enlace  $\Delta H_{\text{enlace}}$ , si intervienen sustancias sólidas o líquidas, hay que tener en cuenta la energía de sublimación o de vaporización, respectivamente, que representan la energía necesaria para romper las uniones entre los átomos.

- Al aplicar la expresión  $\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$ , hay que tener en atenta que  $\Delta n$  se refiere solamente a sustancias gaseosas. En las reacciones de combustión en condiciones estándar ( $25^{\circ}\text{C}$ ), hay que recordar que el agua es líquida.