

## Tema 10: Termodinámica química

- 10.1 Definiciones básicas de la Termodinámica
- 10.2 Primer Principio de la Termodinámica
  - 10.2.1 Energía interna
  - 10.2.2 Procesos a presión constante: Entalpía
  - 10.2.3 Termoquímica y calores de reacción
  - 10.2.3 Ley de Hess
- 10.3 Segundo Principio de la Termodinámica
- 10.4 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas.

AJ6&7, PHH7&20, S6&20, W15, C6&18

## 10.1 Definiciones básicas de la Termodinámica

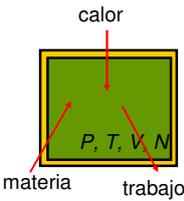
### TERMODINÁMICA:

"Ciencia que estudia las transferencias de energía (calor y trabajo) y de materia asociadas a un cambio de estado en un sistema"

- Generalmente la termodinámica se aplica a sistemas macroscópicos
- La Termodinámica se refiere o toma como referencia estados de equilibrio o procesos entre estados de equilibrio
- No depende del tiempo

Fund. de Química Tema 10

2



**SISTEMA:** parte del universo que diferenciamos del resto para su estudio. Pueden ser abiertos, cerrados y aislados

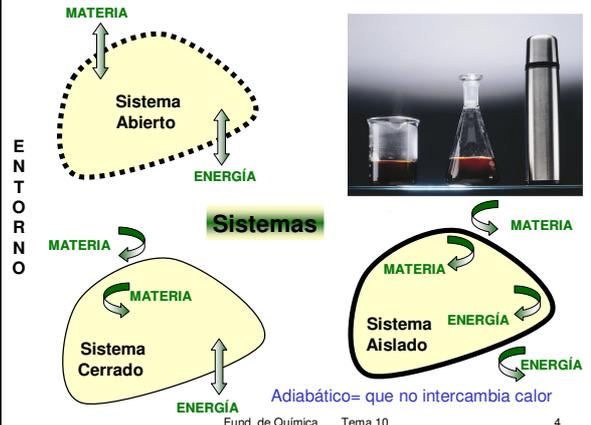
**ESTADO:** situación en la que se encuentra un sistema y que se puede definir de forma inequívoca

**VARIABLES TERMODINÁMICAS:** conjunto de "coordenadas" que determinan el estado de un sistema (por ejemplo:  $P$ ,  $V$  y  $T$ )

**FUNCIÓN DE ESTADO:** función termodinámica que depende únicamente del estado en el que se encuentra un sistema y no del camino seguido para llegar a él

**ESTADO DE EQUILIBRIO:** las variables que lo definen no varían con el tiempo

Fund. de Química Tema 10 3



**Sistemas**

**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.

Adiabático = que no intercambia calor

Fund. de Química Tema 10 4

### Conceptos de calor y trabajo en termodinámica

➤ Tanto el calor como el trabajo son las dos formas en las que la energía pasa de unos sistemas a otros

1. El calor es la forma de energía que produce en su transferencia una variación de temperatura
2. El resto de transferencias de energía son trabajo:

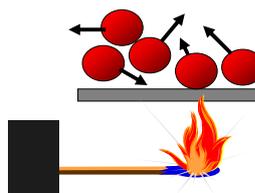
- Trabajo de expansión : variaciones de volumen
- Trabajo eléctrico: corriente eléctrica
- Trabajo de superficie: creación de superficie
- Trabajo químico: reacción química

Fund. de Química Tema 10

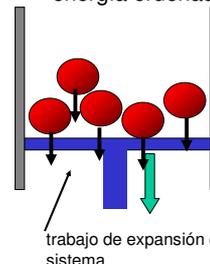
5

### Interpretación molecular (microscópica) de calor y trabajo:

El calor es energía desordenada



El trabajo es energía ordenada



Fund. de Química Tema 10

6

### Cálculo y medida del calor

**Fórmula de la calorimetría:** nos da el calor necesario para incrementar la temperatura de n moles de sustancia:

Calor aportado al sistema  $\rightarrow Q = n c_e \Delta T$

$n$ : Número de moles  
 $c_e$ : Calor específico molar  
 $\Delta T$ : Variación de temperatura  $T_f - T_i$

Capacidad calorífica  $C = n c_e = Q / \Delta T$

Unidades de  $c_e$ :  $J K^{-1} mol^{-1}$

Fund. de Química Tema 10 7

### Criterio de signo

Si la temperatura aumenta  $\rightarrow \Delta T > 0 \rightarrow Q > 0$   
 (el sistema absorbe calor)

Si la temperatura disminuye  $\rightarrow \Delta T < 0 \rightarrow Q < 0$   
 (el sistema desprende calor)

Si el sistema gana calor,  $Q > 0$ ; si pierde calor,  $Q < 0$   
 Nota: usaremos análogo criterio de signos para el trabajo

Fund. de Química Tema 10 8

**Fórmulas de calorimetría:** alternativamente, el calor se puede calcular a partir de la cantidad de masa (normalmente en gramos)

Calor aportado al sistema  $\rightarrow Q = m c_m \Delta T$

$m$ : masa  
 $c_m$ : Calor específico masico  
 $\Delta T$ : Variación de temperatura  $T_{final} - T_{inic.}$

Capacidad calorífica  $C = m c_m = Q / \Delta T$

Unidades de  $c_m$ :  $J K^{-1} gr^{-1}$

Fund. de Química Tema 10 9

### Capacidad calorífica

$C = n c_e = Q / \Delta T$

Análogo de la masa en mecánica, caracteriza la inercia en cambiar de temperatura

La capacidad calorífica es la pendiente de estas rectas

Sistema con **alta** capacidad calorífica  
 Sistema con **baja** capacidad calorífica

Unidad clásica de calor: **caloría**  $\rightarrow$  cantidad necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua, un grado centígrado

El calor específico del agua es  $1 \text{ cal } gr^{-1} K^{-1}$

Fund. de Química Tema 10 10

**Problema 10.1:** Determinar la capacidad calorífica de un calorímetro en equilibrio con 50 ml de agua a  $15^\circ C$  en el que se vierte 100 ml de agua a  $60^\circ C$ . Después de alcanzar el equilibrio, la temperatura es de  $38.6^\circ C$ .

**Calor latente:** es el calor que se consume o se desprende en una transición de fase.

$Q = n L_f$  Calor latente molar  
 $Q = m L_f$  Calor latente masico

Ejemplo: fusión del hielo:  $L_f = 6 \text{ kJ/mol}$   
 Cristalización del agua:  $L_f = -6 \text{ kJ/mol}$   
 Vaporización del agua:  $L_f = +40 \text{ kJ/mol}$

Fund. de Química Tema 10 11

### Trabajo de expansión

Presión externa P

Es el que realiza un sistema al aumentar su volumen.

- Si la fuerza/presión es constante:

$$W = - F \cdot (h_2 - h_1)$$

$$F = P_{ext} \cdot A$$

$$\Delta V = A \cdot (h_2 - h_1)$$

$$W = - P_{ext} \Delta V$$

Si el sistema se expande:  $\Delta V > 0 \rightarrow W < 0$

Fund. de Química Tema 10 12

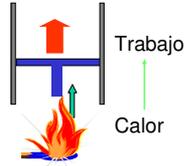
### 10.2 Primer Principio de la Termodinámica

- Es el principio de conservación de la energía, ya sea en forma de trabajo o de calor
- El Primer Principio establece la equivalencia entre trabajo y calor: el calor se puede transformar en trabajo y viceversa:

➡ Equivalente mecánico del calor:

$$1 \text{ caloría} = 4.18 \text{ Julios}$$

(Si trabajo y calor son energía deben poder medirse en las mismas unidades)



El Primer Principio establece que un sistema no puede devolver más energía de la que previamente se le ha dado, ya sea en forma de trabajo como de calor

### Formulación del Primer Principio

Primer Principio: "Existe una función de estado (energía interna) cuya variación en un sistema dado corresponde a la suma del trabajo aplicado sobre el sistema más el calor transferido"

$$\Delta U = Q + W$$

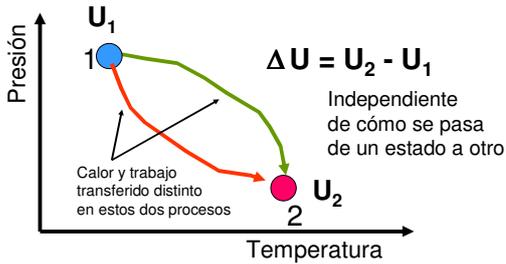
Variación de energía interna

$$\Delta U = U_{\text{FINAL}} - U_{\text{INICIAL}}$$

- Una función de estado depende sólo del estado en el que se encuentra el sistema, no de cómo se ha llegado a él.
- La variación de una función de estado es la diferencia entre su valor final y su valor inicial

### Energía interna como función de estado

El trabajo y el calor no son funciones de estado (su valor depende del "camino" que sigue el sistema) pero su suma, la energía interna, sí lo es:



### Criterio de signos

$$\Delta U = Q + W$$

El sistema da energía

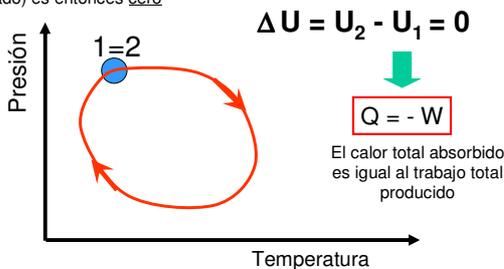


El sistema recibe energía



### Energía interna en un ciclo cerrado

En un ciclo cerrado el punto final y el inicial coinciden. La variación de energía interna (y de cualquier función de estado) es entonces cero



### Procesos a volumen constante

V constante ➡  $W = -P \Delta V = 0$   
(consideramos sólo trabajo de expansión)

El calor intercambiado a volumen constante equivale a la variación de energía interna:

$$\Delta U = W + Q \quad \text{➡} \quad \Delta U = Q_V = C_V \Delta T$$

Capacidad calorífica a volumen constante  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Procesos a presión constante: Entalpía

Consideramos sólo trabajo de expansión:

$$W = - P \Delta V \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q_p - P \Delta V$$

$H = U + P V$

$Q_p = \Delta U + P \Delta V$

Definición de ENTALPÍA del sistema (es función de estado)

$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = Q_p$

El calor transferido a un sistema a presión constante equivale a su variación de entalpía

Fund. de Química Tema 10 19

Termoquímica y calores de reacción

Entalpía de reacción:  
Entalpía (calor a presión constante) asociada a una reacción química:

$$\text{Reactivos} \xrightarrow{\Delta H} \text{Productos}$$

La entalpía es una función de estado. Por tanto

$$\Delta H = H(\text{Productos}) - H(\text{Reactivos})$$

**Problema 10.2** ¿a qué equivaldría el calor de reacción medido a volumen constante?

Fund. de Química Tema 10 20

Medición del calor de reacción

Calorímetro para la medida del calor de una reacción química

Fund. de Química Tema 10 21

Reacciones endotérmicas y exotérmicas

Reacción endotérmica

Se absorbe calor

Reacción exotérmica

Se desprende calor

Fund. de Química Tema 10 22

Ejemplos y manejo de entalpías de reacción:

La combustión del metano en presencia de oxígeno es una reacción exotérmica:

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ}$$

Esta es la ecuación termoquímica. Significa que se desprenden 890 kJ de calor por cada mol de metano que se consume. Si tengo dos moles:

$$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1780 \text{ kJ}$$

Si quiero "regenerar" el metano a partir de los productos de la reacción, entonces tengo que aportar 890 kJ de calor por mol de metano. La reacción inversa es por tanto endotérmica:

$$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +890 \text{ kJ}$$

Fund. de Química Tema 10 23

Entalpía de reacción estándar  $\Delta H^0$

- Es la entalpía de la reacción cuando tanto los reactivos como los productos de la reacción se encuentran en estado estándar (a un bar de presión): sólidos: puros; agua:pura; solutos: 1 mol/l; gases: a una presión parcial de 1 bar cada uno.
- La entalpía de reacción estándar se suele dar, además, a 25°C

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^0 = -890 \text{ kJ}$$

Agua líquida, estado estándar del agua a 25°C

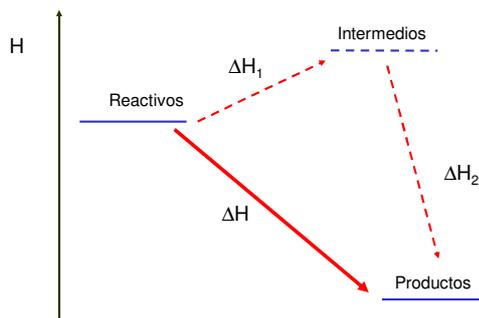
Fund. de Química Tema 10 24

**Ley de Hess**

Es una consecuencia del hecho de ser la entalpía una función de estado = la variación de entalpía sólo depende del estado inicial y final = la variación de entalpía a lo largo de un ciclo cerrado es cero

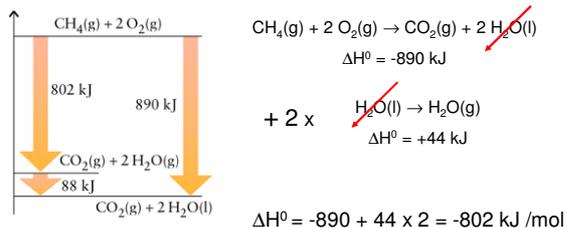


“La entalpía de una reacción es la suma de la entalpías de los pasos intermedios en los que se puede considerar dividida dicha reacción, incluso si la reacción no transcurre en la realidad a través de dichos pasos” (Ley de Hess)



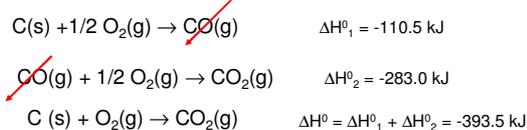
$$-\Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \text{ó} \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

**Problema 10.3:** si la entalpía de vaporización del agua es 44 kJ/mol, cuál sería la entalpía de la siguiente reacción:



**Problema 10.4:** formación de monóxido y dióxido de carbono

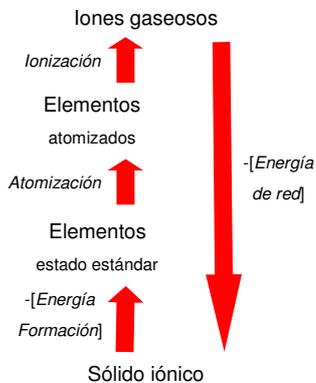
Conforme a la ley de Hess las entalpías de reacción se suman de la misma forma que las reacciones a las que están asociadas:



**Ejemplo: Ciclo de Born-Haber**

$$-\Delta H_f - \Delta H_L + \Delta H_{at} + EI + AE = 0$$

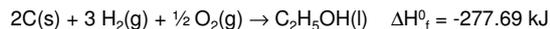
Por ser la energía (o la entalpía) una función de estado



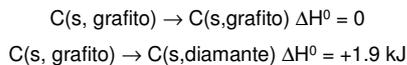
**Entalpías de formación**

La entalpía de formación de un compuesto se define como la entalpía de la reacción de formación de ese compuesto en estado estándar a partir de sus elementos en estado estándar

Ejemplo: entalpía de formación del etanol:



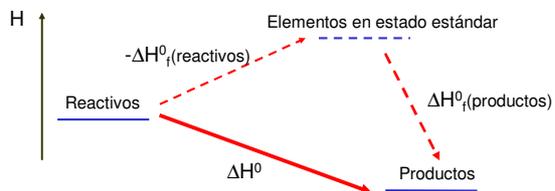
Por definición, la entalpía de formación de un elemento puro en estado estándar es cero



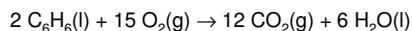
Obtención de entalpías de reacción a partir de entalpías de formación

Por virtud de la Ley de Hess:

$$\Delta H^0 = \sum n_i \Delta H_{f,i}^0(\text{productos}) - \sum n_i \Delta H_{f,i}^0(\text{reactivos})$$



Ejemplo: Entalpía de la reacción de combustión del benceno



$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = +49.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\sum n_i \Delta H_{f,i}^0(\text{productos}) = 12 \text{ mol} \times (-393.51 \text{ kJ/mol}) + 6 \text{ mol} \times (-285.83 \text{ kJ/mol}) = -6437.10 \text{ kJ}$$

$$\sum n_i \Delta H_{f,i}^0(\text{reactivos}) = 2 \text{ mol} \times (49.0 \text{ kJ/mol}) + 15 \text{ mol} \times 0 = +98.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0 = (-6437.10 \text{ kJ}) - (+98.0 \text{ kJ}) = -6535.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_c^0 = -6535.1 \text{ kJ} / (2 \text{ mol}) = -3267.6 \text{ kJ/mol}$$

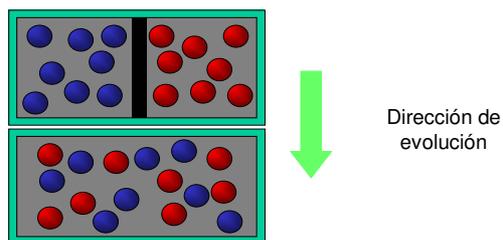
10.3 Segundo Principio de la Termodinámica

Motivación: en la naturaleza se observa que los sistemas, de manera espontánea, siempre evolucionan en una determinada dirección:

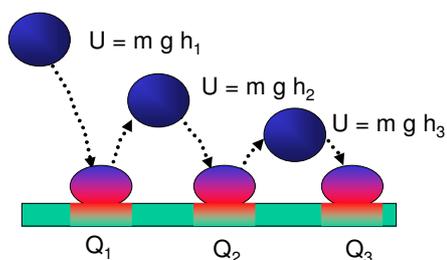
Ejemplo 1: Dos sistemas a distinta temperatura y puestos en contacto a través de una pared diatérmica, evolucionan de tal manera que el calor pasa del cuerpo caliente al frío



Ejemplo 2: Dos gases separados inicialmente por una pared siempre se mezclan espontáneamente al eliminar la pared



Ejemplo 3: Una pelota dejada caer desde cierta altura no bota indefinidamente sino que pierde energía potencial de manera paulatina. La energía potencial se disipa en forma de calor



Introducción al Segundo Principio

➤ En todos los ejemplos anteriores la dirección de evolución viene marcada por la experiencia. (Nunca se ha visto que, de manera espontánea, el calor pase de los cuerpos fríos a los calientes, que los componentes de una mezcla se separen "solos", o que una pelota recoja la energía del suelo y se ponga a dar botes sin intervención externa)

➤ Sin embargo, la energía total es la misma tanto en el proceso espontáneo como en el proceso opuesto



El Primer Principio no nos dice nada sobre la dirección de evolución

### Formulación del Segundo Principio

**Segundo Principio:** "Existe una función de estado llamada entropía que, para un sistema aislado, siempre aumenta o se mantiene constante"

$\Delta S_{\text{aislado}} \geq 0$  En un proceso espontáneo

→ La dirección de evolución viene marcada por la dirección en la que se incrementa la entropía

**Definición de entropía:** La variación infinitesimal de entropía en un sistema es el calor transferido en el correspondiente proceso reversible dividido por la temperatura del sistema

$dS = \delta Q_{\text{rev.}} / T$

Fund. de Química Tema 10 37

**Ejemplo:** Supongamos un tiempo muy pequeño (infinitesimal) en el que la temperatura de los dos sistemas varía de manera despreciable:

Pierde calor:  $\delta Q < 0$     Gana calor:  $\delta Q > 0$

Variación total de entropía del sistema:  $dS = -\delta Q/T_c + \delta Q/T_f$  Como  $T_c > T_f$   $dS > 0$

**Problema 10.5** Comprueba que si el calor pasara del cuerpo frío al caliente, la entropía disminuiría

Fund. de Química Tema 10 38

### Consecuencias del Segundo Principio

El hecho de que la entropía de los sistemas aislados nunca disminuya, y que la entropía es calor / temperatura implica que en los procesos espontáneos siempre se tienda a convertir trabajo en calor, pero no al revés. En definitiva es mucho más fácil convertir orden en desorden que al contrario.

DIFÍCIL (El trabajo es energía ordenada) → FÁCIL (El calor es energía desordenada)

Fund. de Química Tema 10 39

### Entropía y equilibrio

Según el Segundo Principio: La entropía de un sistema aislado aumenta hasta que ya no puede subir más: equilibrio

$\Delta S \geq 0$  no equilibrio  $\Delta S > 0$  Entropía equilibrio  $\Delta S = 0$

Fund. de Química Tema 10 40

### 10.4 Energía libre y espontaneidad de las reacciones químicas

→ La mayoría de los procesos de interés, incluyendo las reacciones químicas, ocurren en sistemas no aislados

• En un sistema no aislado hay que considerar la variación de entropía total = el sistema + los alrededores (sistema + alrededores = universo, y el universo es un sistema aislado)

¿Es esta reacción química espontánea?

Fund. de Química Tema 10 41

$$S_{\text{rev}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

**Problema 10.6:** Se calientan 100 cm<sup>3</sup> de agua inicialmente en estado líquido a 15 °C hasta convertirlos en vapor a 300°C a una presión constante de 1 atm. a) ¿Cuál es la variación de entalpía del sistema?. ¿Y la variación de entalpía estándar? b) ¿Cuál es la variación de entropía?

Datos: Capacidad calorífica a presión constante:  
 Agua líquida  $C_p = 75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; Vapor de agua:  $C_p = 37.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 Entalpía de vaporización del agua:  $\Delta H_v = 40.5 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 Densidad del agua líquida a 15 °C: 1.0 g/cm<sup>3</sup>  
 Temperatura de ebullición normal del agua: 100 °C

Fund. de Química Tema 10 42

El segundo principio a presión constante:  
Energía libre de Gibbs

Se define la función de estado:

$$G = H - TS$$

Energía libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta S \geq 0, \Delta H \leq 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$$

Medida del trabajo (de no expansión) realizable por el sistema: es LA magnitud de interés en bioenergética

Fund. de Química Tema 10 43

Procesos espontáneos hacia el equilibrio

Fund. de Química Tema 10 44

Espontaneidad de un proceso en función de la temperatura

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Calor del proceso      Desorden

Fund. de Química Tema 10 45

Ejemplo: cambios de fase en sistemas puros

Fund. de Química Tema 10 46

Cambios de fase en sistemas puros(II)

- Energía interna de los estados de agregación:  
 En general: **gas > líquido > sólido** ver Tema 9  
 (la energía cinética es más grande en los gases y en los líquidos y por tanto mayor es la energía interna)
- Entropía de los estados de agregación:  
 En general: **gas > líquido > sólido**  
 (los gases están más "desordenados" que los líquidos y éstos más que los sólidos)

Fund. de Química Tema 10 47

Cambios de fase en sistemas puros(III)

- Energía libre del cambio de fase:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Para que el proceso de cambio de fase sea espontáneo la energía libre ha de disminuir (Segundo Principio)

1. A temperaturas bajas predomina  $\Delta H$   
 Los gases condensan  
 Los líquidos solidifican
2. A temperaturas altas predomina  $T \Delta S$   
 Los líquidos se vaporizan  
 Los sólidos se funden

Fund. de Química Tema 10 48

Manejo de energías libres de reacción

Por ser la energía libre una función de estado como la entalpía, cumple la Ley de Hess, y por tanto

$$\Delta G_r^0 = \sum n_i \Delta G_{f,i}^0(\text{productos}) - \sum n_i \Delta G_{f,i}^0(\text{reactivos})$$

Energías libres de formación estándar (se definen de manera análoga a las entalpías de formación estándar)

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

$$\Delta S_r^0 = \sum n_i S_i^0(\text{productos}) - \sum n_i S_i^0(\text{reactivos})$$

Nota: las entropías estándar de los elementos no son cero

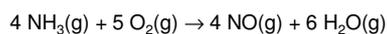
Por definición, la energía libre de formación de un elemento puro en estado estándar es cero

Hay una diferencia importante en la manera de definir la energía libre de Gibbs y magnitudes derivadas de ellas en biología/bioquímica frente a la definición adoptada por los químicos (la que usamos en esta asignatura).

El estado de referencia bioquímico es a pH=7  $\rightarrow$   $[H^+]=10^{-7}$  mol/l

El estado de referencia en química es, como visto anteriormente,  $[H^+]=1$  mol/l  $\rightarrow$  pH=0

Ejemplo: energía libre de la oxidación del amoníaco:



$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \{4 \Delta G_{f,i}^0(\text{NO,g}) + 6 \Delta G_{f,i}^0(\text{H}_2\text{O,g})\} \\ &\quad - \{4 \Delta G_{f,i}^0(\text{NH}_3,\text{g}) + 5 \Delta G_{f,i}^0(\text{O}_2,\text{g})\} = \\ &= \{4 \times 86.55 + 6 \times (-228.57)\} \\ &\quad - \{4 \times (-16.45) + 0\} \text{ kJ/mol} \\ &= -959.42 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La reacción es espontánea

La energía libre de formación del oxígeno es cero por definición