

FÍSICA 1º DE BACHILLERATO

TEMA 9: TERMODINÁMICA QUÍMICA

1. Introducción.
2. Calor y trabajo.
 - 2.1. Calor. Equivalente mecánico del calor.
 - 2.2. Trabajo.
3. Primer principio de la Termodinámica.
4. Calor de reacción.
5. Entalpía.
 - 5.1. Concepto.
 - 5.2. Entalpía de reacción y ecuación termoquímica.
 - 5.3. Entalpía de cambio de estado.
 - 5.4. Entalpías estándar de reacción, formación y combustión.
6. Ley de Hess. Cálculo de la entalpía de una reacción química.
 - 6.1. Ley de Hess.
 - 6.2. Cálculo de la entalpía de una reacción química.
 - 6.3. Dependencia de la entalpía con la temperatura.
7. Entalpía de enlace.
 - 7.1. Concepto.
 - 7.2. Cálculo de la entalpía de reacción a partir de la de enlace.
8. Procesos espontáneos y no espontáneos.
 - 8.1. Introducción.
 - 8.2. Reversibilidad y espontaneidad.
9. Concepto de entropía. Segundo y tercer principios de la Termodinámica.
 - 9.1. Concepto de entropía.
 - 9.2. Segundo principio de la Termodinámica.
 - 9.3. Tercer principio de la Termodinámica.
 - 9.4. Cálculo de la variación de la entropía en una reacción química.
10. Energía libre de Gibbs.
 - 10.1. Concepto.
 - 10.2. Espontaneidad de una reacción química a presión y temperatura constantes.
 - 10.3. Energía libre y trabajo útil en una reacción química.

Autor: Luis A. Cordón Montón
Catedrático de Física y Química
IES "Sancho III el Mayor" (Tafalla)

1. Introducción

Una porción de materia, sólida, líquida o gaseosa, es un sistema de partículas compuesto por un número muy grande de átomos o moléculas en interacción. Muchos procesos que implican intercambio de energía entre una porción de materia y su entorno se pueden analizar sin conocer explícitamente la estructura atómica o molecular de la materia. El estudio de tales procesos constituye una rama de la Física llamada **Termodinámica**, que fue desarrollada en los siglos XVIII y XIX como una elegante teoría basada en tres principios experimentales.

La Termodinámica es muy importante en las aplicaciones de ingeniería y también en el estudio de las reacciones químicas, que es nuestro objetivo en este curso.

Una porción del universo que se aísla (de forma imaginaria o real) del resto (denominado **entorno**) y que puede intercambiar con él materia y/o energía recibe el nombre de **sistema termodinámico**.

Una definición habitual de **Termodinámica** es la siguiente: *parte de la Física que estudia el intercambio de energía entre los sistemas y su entorno cuando esos cambios involucran una transferencia de energía en forma de calor.*

La termodinámica aplicada al estudio de las reacciones químicas recibe el nombre de **Termoquímica**.

Los sistemas termodinámicos se clasifican en:

- **Abiertos**: pueden intercambiar con el entorno tanto materia como energía. Por ejemplo, la combustión de madera al aire libre.
- **Cerrados**: pueden intercambiar energía con el entorno, pero no materia. Por ejemplo, un recipiente cerrado de vidrio en el que se lleva a cabo una reacción química que desprende calor. El recipiente permite el intercambio de calor, pero no el de materia.
- **Aislados**: no es posible el intercambio ni de materia ni de energía. Por ejemplo, una reacción química en un recipiente cerrado y aislado energéticamente.

La evolución de un sistema termodinámico de un estado a otro se conoce como **proceso termodinámico**. Procesos termodinámicos importantes son:

- **Isobaros**: aquellos en los que la presión del sistema permanece constante.
- **Isocoros**: aquellos en los que el volumen del sistema permanece constante.
- **Adiabáticos**: cuando el sistema no intercambia calor con su entorno.

Variables termodinámicas

Las **variables termodinámicas** son magnitudes que describen el estado del sistema desde un punto de vista macroscópico¹. La presión, el volumen, la energía interna y la temperatura son algunos ejemplos.

Una propiedad importante de las variables termodinámicas de un sistema es que tienen valores definidos para cada estado del mismo. Esto significa que si un sistema evoluciona de un estado *a* a otro *b*, el cambio que sufre una variable termodinámica es igual a la diferencia de valores de la misma entre los estados final e

¹ Que involucra un número muy elevado de partículas.

inicial, pero no del proceso seguido en el cambio. Por ello también se las conoce como **funciones de estado**.

Para probar esta propiedad consideremos un gas que evoluciona desde un estado a en el que ocupa un volumen $V_a = 10\text{ L}$ a otro b donde el volumen es $V_b = 15\text{ L}$. Podemos comprobar que, sea cual sea la evolución seguida por el gas para llegar de a hasta b , la variación del volumen del mismo es,

$$\Delta V = V_b - V_a = 15 - 10 = 5\text{ L}$$

Las variables termodinámicas se clasifican en dos tipos, atendiendo a su dependencia o no de la cantidad total de materia presente en el sistema:

- **Extensivas:** si su valor depende de la cantidad de sistema que se considera, por ejemplo: masa, volumen, número de moles, ...
- **Intensivas:** si su valor no depende de la cantidad de sistema considerado, por ejemplo: temperatura, densidad, presión, concentración de una disolución, ...

Para describir el estado macroscópico de un sistema no es necesario conocer todas las variables termodinámicas, dado que éstas se hallan relacionadas entre sí por ecuaciones matemáticas. Por ejemplo, en los gases ideales se cumple,

$$pV = nRT$$

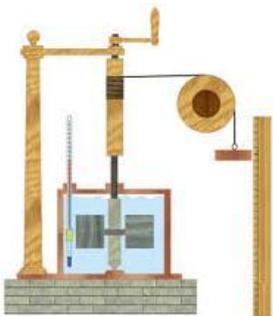
por lo que, conociendo tres de esas variables, podemos hallar la cuarta.

2. Calor y trabajo

2.1. Calor. Equivalente mecánico del calor

Hasta el siglo XVIII se consideraba al calor como un fluido llamado **calórico** que se introducía por los poros de la materia. Se creía que esta sustancia pasaba de los cuerpos de mayor temperatura a los de menor. Aunque nadie logró aislar dicho fluido, se definió su unidad, la **caloría**, como *la cantidad de calor que hay que comunicar a un gramo de agua para aumentar su temperatura en un grado centígrado*.

A mediados del siglo XIX, el científico inglés James Prescott Joule (1818-1889) demostró que la temperatura de un cuerpo también puede elevarse realizando un trabajo sobre él (basta frotarse las manos con rapidez para comprobarlo). Para ello realizó un experimento que fue considerado una proeza de precisión, considerando los medios de la época, en el que determinó que el trabajo necesario para obtener una caloría es $4,18\text{ J}$, que recibe el nombre de **equivalente mecánico del calor**. Este experimento demostró que **el calor es un proceso asociado a la energía y no a la materia**, como sostenía la teoría del calórico. En la figura tienes el esquema del dispositivo empleado por Joule en su experimento.



Como el trabajo es una forma de transferencia de energía y el experimento de Joule prueba que un trabajo puede elevar la temperatura de un cuerpo, se deduce que el **calor** es otra forma de transferir energía.

La temperatura es la manifestación macroscópica de los movimientos aleatorios de traslación y vibración de los átomos y moléculas del sistema. Se trata pues de una energía cinética **desordenada** que se conoce como **energía térmica**.

Cuando dos objetos se encuentran a temperaturas diferentes y en contacto físico,

la experiencia prueba que el más caliente se enfría y el más frío se calienta hasta que ambos alcanzan la misma temperatura. Por lo tanto, el objeto frío gana energía térmica y el caliente la pierde. Además, de acuerdo con el principio de conservación de la energía, la energía que gana el frío al calentarse es la que pierde el caliente al enfriarse. La energía no se ha transferido en forma de trabajo porque, en el sentido macroscópico, no hay fuerza ni desplazamiento. A esta forma de transferencia de energía se la denomina **calor** y se puede definir así:

El calor es la energía transferida entre dos sistemas como consecuencia de la diferencia de temperatura que existe entre ellos.

Es importante tener en cuenta que el **trabajo** y el **calor** son medios de transferencia de energía. Los sistemas no poseen trabajo o calor, sino energía (cinética, potencial, térmica...). Un cuerpo con energía puede realizar trabajo a costa de perder parte o toda su energía; si ésta es térmica, puede transferir una parte de la misma a otro cuerpo más frío en forma de calor.

2.2. Trabajo

Recuerda que el trabajo es una transferencia de energía que se da cuando actúa una fuerza sobre un cuerpo que se desplaza. En este punto **nos vamos a referir solamente al trabajo de expansión y de compresión de los gases.**

En muchas reacciones químicas algunos de los productos son gases que se expanden contra la presión atmosférica, que es constante. Por lo tanto **el trabajo en una expansión (o compresión) isobara de un gas es un proceso muy importante en Química.** Por esta razón y porque es el más sencillo de analizar será el único que estudiaremos.

Antes de continuar es conveniente que recordemos el concepto de presión porque aparece siempre en el trabajo en el que interviene un gas.

Sea una fuerza de intensidad F aplicada sobre una superficie de área S , como se ve la figura. Sabemos que la fuerza ejercida por unidad de área es la **presión**.

Si la fuerza se reparte de forma uniforme por la superficie, la fuerza que actúa sobre una unidad de área; es decir, la presión es,

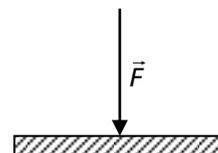
$$p = F/S$$

Como en el SI la fuerza se mide en N y el área en m^2 , la unidad de presión es el N/m^2 que recibe el nombre de *Pascal (Pa)*; esto es, $1 Pa = 1 N/m^2$.

Un pascal es, por lo tanto, la presión que ejerce una fuerza de $1 N$ cuando se aplica a una superficie de $1 m^2$ de área. Una unidad de presión muy usada en Química es la **atmósfera (atm)** que es la presión que ejerce la atmósfera (debido a su peso) en la superficie terrestre a nivel del mar. Su relación con el pascal es,

$$1 atm = 101300 Pa$$

Si tenemos un gas en un recipiente, sus partículas (átomos o moléculas), que están en continuo movimiento, chocan con las paredes del recipiente, ejerciendo fuerzas sobre ellas. Por lo tanto, los gases ejercen una presión sobre el recipiente que los contiene.



Sea un gas ideal encerrado en un recipiente con un émbolo móvil sin rozamiento

sobre el que se ejerce una **fuerza externa constante** de intensidad F_{ext} que equilibra a la fuerza F que ejerce el gas, como se ve en la figura. Entonces, si el área del émbolo es S , la presión p ejercida sobre el gas es,

$$p = F_{ext} / S$$

que es constante por serlo F_{ext} . Puesto que $F = F_{ext}$, la presión que ejerce el gas sobre el émbolo (es decir, la presión del gas) también es p .

Si enfiamos el gas, de acuerdo con la ecuación $pV = nRT$ disminuirá su volumen sin variar la presión del mismo porque $p = cte$, al serlo F_{ext} .

Enfriemos el sistema hasta que el émbolo se desplace una distancia d comprimiendo al gas (ver figura). Como F_{ext} tiene la orientación del movimiento del émbolo, el trabajo que realiza sobre el sistema (el gas) es,

$$\left. \begin{array}{l} W = F_{ext} d \\ p = F_{ext} / S \Rightarrow F_{ext} = pS \end{array} \right\} \Rightarrow W = pSd$$

pero Sd es la diferencia entre los volúmenes inicial (V_i) y final (V_f) del gas, así que,

$$V_i - V_f = Sd$$

Como, por definición, la variación de una magnitud se define como la diferencia entre sus valores final e inicial, la variación del volumen del gas (ΔV) es,

$$\Delta V = V_f - V_i = -(V_i - V_f) = -Sd \Rightarrow -\Delta V = Sd$$

así que el **trabajo realizado sobre el sistema** es,

$$\left. \begin{array}{l} W = pSd \\ -\Delta V = Sd \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{W = -p\Delta V} \quad (1)$$

Observa que en nuestro caso particular $W > 0$ porque $\Delta V = V_f - V_i < 0$ al tratarse de una compresión. Esto significa que **el entorno está transfiriendo energía en forma de trabajo al sistema**.

Si calentamos el gas, la ecuación $pV = nRT$ nos dice que, al ser $p = cte$, el gas se expande. Entonces $V_f > V_i$; así que, $\Delta V = V_f - V_i > 0$.

Designando por W_{sis} el trabajo realizado por el sistema (gas), tenemos (cuando el émbolo se desplaza la distancia d y el gas recupera su volumen inicial) que,

$$W_{sis} = Fd$$

ya que la fuerza que ejerce el gas sobre el émbolo es F . Como $F = F_{ext}$ pero tienen sentidos opuestos,

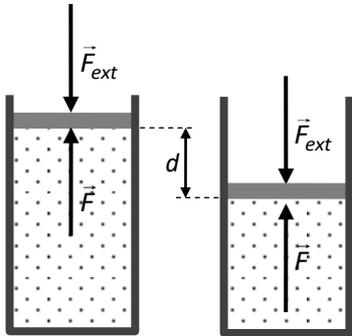
$$W_{sis} = -F_{ext}d = -W \Rightarrow \boxed{W_{sis} = p\Delta V} \quad (2) \quad \text{y} \quad \boxed{W_{sis} = -W}$$

lo que significa que **ahora es el gas el que transfiere esa cantidad de energía al entorno en forma de trabajo a costa de su propia energía interna**.

Nota que en este caso particular $W > 0$, pues es una expansión y $\Delta V = V_f - V_i > 0$.

Observa que,

- Expansión, $V_f > V_i \Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow W_{sis} > 0$.
- Compresión, $V_f < V_i \Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow W > 0$.



Recuerda que las ecuaciones (1) y (2) solo son válidas cuando la expansión o compresión se realiza a presión constante, como puede ser la presión atmosférica.

Vamos probar con un ejemplo particular que el trabajo no es una función de estado, sino que su valor depende del proceso seguido. Consideremos un sistema formado por un gas ideal que se encuentra en un estado p_1, V_1, T_1 y que evoluciona a otro estado p_2, V_2, T_2 . Los diagramas p/V del sistema de la figura muestran dos trayectorias sencillas por las cuales el gas puede cambiar su estado:

- a) El gas se calienta, manteniendo constante la presión, hasta que su volumen aumenta de V_1 a V_2 . A continuación se enfría, manteniendo constante el volumen, hasta que la presión disminuya de p_1 a p_2 . En el paso (1) la presión es constante, por lo que podemos aplicar la ecuación $W_{sis} = p\Delta V$. En el paso (2), al no cambiar el volumen, no hay desplazamiento por lo que el trabajo realizado es cero. Entonces,

$$W_{sis}(a) = W_1 + W_2 = p_1\Delta V + 0 = p_1(V_2 - V_1)$$

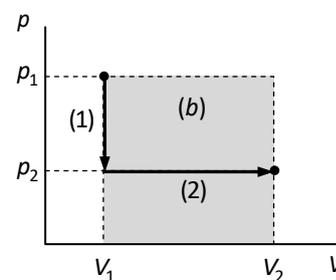
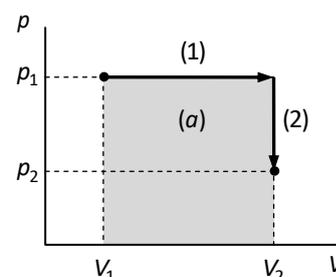
- b) El gas se enfría, manteniendo constante el volumen, hasta que la presión disminuya de p_1 a p_2 . Seguidamente se calienta, manteniendo constante la presión, hasta que el volumen aumente de V_1 a V_2 . En el paso (1) no hay trabajo porque no cambia el volumen y en el paso (2) la presión es constante. Así que,

$$W_{sis}(b) = W_1 + W_2 = 0 + p_2\Delta V = p_2(V_2 - V_1)$$

Como ΔV es el mismo en las dos trayectorias y $p_1 > p_2$, se cumple que,

$$W_{sis}(a) > W_{sis}(b)$$

que prueba que el trabajo depende del camino seguido; es decir, que el trabajo no es una función de estado.



Observa que en ambos casos el trabajo realizado coincide numéricamente con el área encerrada bajo la representación gráfica p/V . Puede probarse que esto se cumple sea cual la gráfica; es decir, para todas las trayectorias posibles.

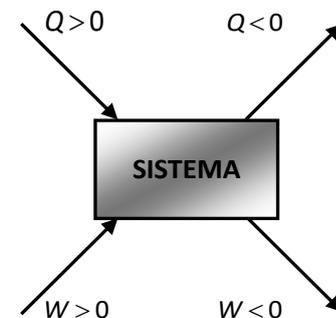
En adelante, mientras no se indique lo contrario, supondremos **que el único trabajo involucrado en las reacciones químicas es de compresión/expansión.**

3. Primer principio de la Termodinámica

Consideremos un sistema S que posee una energía U , que denominaremos **energía interna** y que incluye todas las formas de energía de las partículas que lo forman. El sistema puede intercambiar energía con su entorno y sólo puede hacerlo de dos formas: realizando un trabajo (W) o transfiriendo calor (Q). Como refleja la figura, seguiremos el convenio de considerar como positivos al trabajo realizado sobre el sistema y al calor absorbido por el sistema (porque ambos aumentan la energía interna del mismo).

Recuerda que el principio de conservación de la energía afirma que la energía no se puede crear ni destruir, solo se puede transferir de un sistema a otro. Entonces, de acuerdo con este principio ha de cumplirse que,

$$\Delta U = Q + W$$



donde ΔU es la variación de la energía interna y W recibe el nombre de **trabajo termodinámico**. La ecuación la podemos expresar con palabras como,

La transferencia de energía en forma de trabajo y calor entre un sistema y su entorno es igual a la variación de la energía interna del sistema.

que no es más que el principio de conservación de la energía formulado desde el punto de vista de la Termodinámica y recibe el nombre de **primer principio de la Termodinámica**.

Observemos que, de acuerdo con este principio, nada impide que un sistema absorba una cantidad de calor Q y la transforme **íntegramente** en trabajo. Para ello es suficiente que la energía interna del sistema no varíe. Esto es

$$W = -Q \text{ si } \Delta U = 0$$

Como el sistema absorbe calor $Q > 0$ y $W < 0$, es el sistema el que realiza trabajo a costa del calor absorbido.

Del primer principio se deduce fácilmente que el calor no es una función de estado. En efecto, supongamos un sistema que evoluciona de un estado a a otro b por el camino (1) y que su energía interna (que es una función de estado) permanece constante; entonces,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q_1 + W_1 \\ \Delta U = U_b - U_a = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow Q_1 = -W_1$$

Si ahora obligamos al sistema a pasar de a hasta b por una trayectoria distinta (2), tenemos que $\Delta U = U_b - U_a = 0$ porque U es una función de estado y, por lo tanto, su variación solo depende de los estados inicial y final, que son los mismos en ambos procesos. Así pues,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q_2 + W_2 \\ \Delta U = U_b - U_a = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow Q_2 = -W_2$$

pero $W_1 \neq W_2$ porque W depende de la trayectoria (no es función de estado), por lo tanto se deduce que $Q_1 \neq Q_2$; es decir, Q depende del camino (no es una función de estado).

El primer principio permite, por ejemplo, que un barco absorba calor del océano y lo transforme en trabajo útil que le permita navegar sin gastar combustible, lo que recibe el nombre de **móvil perpetuo de segunda especie**. Veremos más adelante que esto no es posible porque lo prohíbe el segundo principio.

4. Calor de reacción.

El **calor de reacción** es la cantidad de calor absorbido o desprendido en una reacción química.

Según sea la dirección del flujo del calor, las reacciones químicas se clasifican en:

- **Exotérmicas**, si se produce un desprendimiento de calor.
- **Endotérmicas**, si se produce un absorción de calor.

Calor de reacción a presión constante (Q_p)

Si una reacción química transcurre a presión constante, no hay variación de la pre-

sión, por lo que el trabajo de compresión/expansión realizado sobre el sistema, según la ecuación (1), es,

$$W = -p\Delta V$$

y la expresión del primer principio queda como,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q_p + W \\ W = -p\Delta V \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = Q_p - p\Delta V \Rightarrow \boxed{Q_p = \Delta U + p\Delta V} \quad (3)$$

El calor intercambiado por un sistema en una reacción química a presión constante (es decir, en una transformación isobara) es igual a la variación de la energía interna más el producto de la presión por la variación del volumen del sistema.

Calor de reacción a volumen constante (Q_v)

Cuando una reacción química transcurre a volumen constante no hay variación del volumen, por lo que el trabajo de expansión/compresión es nulo. Así la ecuación del primer principio queda como,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q_v + W \\ W = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{Q_v = \Delta U}$$

El calor intercambiado por un sistema en una reacción química a volumen constante (es decir, en una transformación isocora) es igual a la variación de la energía interna del sistema.

5. Entalpía

5.1. Concepto

En general, las reacciones químicas tienen lugar en recipientes abiertos, por lo que se realizan normalmente a la presión constante de 1 atm. Para tratar los efectos térmicos de las reacciones a presión constante es conveniente definir una nueva función de estado denominada **entalpía** (H) mediante la ecuación,

$$\boxed{H = U + pV}$$

Se trata de una función de estado porque la energía interna U , la presión p y el volumen son funciones de estado. Puesto que U y pV tienen unidades de energía, las unidades de H son también de energía (*julios* en el SI).

Si un sistema evoluciona de un estado 1 a otro estado 2, la variación de la entalpía del sistema es,

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV)$$

En el caso particular de que **las reacciones tengan lugar a presión constante**, se cumple que,

$$p_1 = p_2 = p \Rightarrow \Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = pV_2 - pV_1 = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

así que, al combinar las dos ecuaciones, llegamos a,

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

que al compararla con la ecuación (3), llegamos a,

$$\boxed{\Delta H = Q_p}$$

La variación de la entalpía en una reacción química a presión constante, donde el único trabajo es de compresión/expansión, es igual al calor intercambiado durante la reacción entre el sistema y su entorno.

De acuerdo con el convenio de signos adoptado en el primer principio se deduce,

- Si $\Delta H = Q_p > 0$, el sistema recibe calor de su entorno y la reacción química es endotérmica.
- Si $\Delta H = Q_p < 0$, el sistema cede calor a su entorno y la reacción química es exotérmica.

Combinando la última ecuación con la (3) tenemos, para reacciones a presión constante que,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H = Q_p \\ Q_p = \Delta U + p\Delta V \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta H = \Delta U + p\Delta V} \quad (4)$$

En aquellas transformaciones en las que intervienen solo sólidos y/o líquidos se tiene que,

$$\Delta V = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U$$

es decir, la variación de la entalpía es prácticamente igual al cambio de la energía interna del sistema.

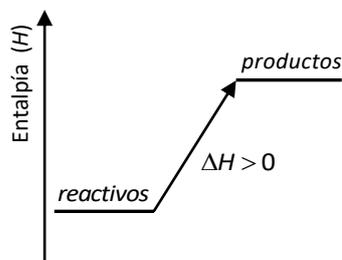
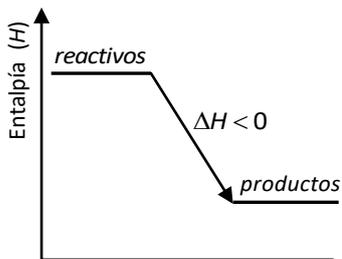
En las reacciones que intervienen gases que se pueden considerar ideales, si la presión y la temperatura son constantes, tenemos que,

$$pV = nRT \Rightarrow \Delta(pV) = \Delta(nRT)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta(pV) = pV_2 - pV_1 = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \\ \Delta(nRT) = n_2RT - n_1RT = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT \end{array} \right\} \Rightarrow p\Delta V = \Delta nRT$$

Insertando este resultado en la ecuación (4) llegamos a,

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + \Delta nRT}$$

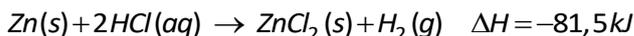


5.2. Entalpía de reacción y ecuación termoquímica

Hemos visto que en las reacciones a presión constante la variación de la entalpía coincide con el calor intercambiado ($\Delta H = Q_p$). Por este motivo el calor de reacción a presión constante suele expresarse como variación de entalpía de reacción. Por otro lado, es habitual que la expresión “variación de entalpía de una reacción” se abrevie a “**entalpía de reacción**”.

Una ecuación química ajustada que incluye el valor de la entalpía de la reacción recibe el nombre de **ecuación termoquímica**.

Por ejemplo, en la reacción del ácido clorhídrico con el cinc,



Las ecuaciones termoquímicas también se representan gráficamente mediante los **diagramas entálpicos**. La figura superior corresponde a una reacción exotérmica y la inferior a una endotérmica.

5.3. Entalpía de cambio de estado

La **entalpía de cambio de estado** (o **calor latente de cambio de estado**) es la va-

riación de entalpía de un mol de sustancia al pasar de un estado de agregación a otro a la presión de 1 atm.

Así por ejemplo, las entalpías de fusión y vaporización del agua son,



5.4. Entalpías estándar de reacción, formación y combustión

Para facilitar la comparación y la tabulación de las medidas de la entalpía de reacción se ha convenido en emplear unas condiciones de referencia denominadas **condiciones estándar**, que son $10^5 \text{ Pa} = 0,986 \text{ atm}$ de presión (que suele redondearse a 1 atm) y una temperatura que, aunque no está normativamente fijada, generalmente se toma a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$. En el caso de disoluciones, la concentración del soluto ha de ser de 1 mol/L .

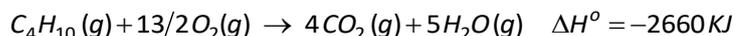
A partir de este convenio, se dice que una sustancia está en **estado estándar** cuando presenta la forma física más estable en dichas condiciones.

Por ejemplo, el oxígeno puede presentarse en dos formas diferentes²: como moléculas de dos átomos (O_2) o como moléculas de tres átomos (O_3), variedad llamada ozono. Como el oxígeno es mucho más estable como O_2 , éste es su estado estándar (a 1 atm y 25°C).

Entalpía estándar de reacción (ΔH°)

Es la variación de la entalpía de una reacción química en la que tanto los reactivos como los productos se encuentran en su estado estándar.

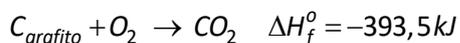
Por ejemplo, la entalpía estándar de reacción de la combustión del butano es,



Entalpía estándar de formación (ΔH_f°)

Es la variación de la entalpía que corresponde al proceso de formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos constituyentes en estado estándar.

La tabla muestra las entalpías de formación estándar de algunas sustancias importantes. Por ejemplo, la ecuación termoquímica de la reacción de formación del dióxido de carbono, a partir de sus elementos en estado estándar, es,

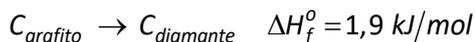


Naturalmente, **la entalpía estándar de formación de los elementos puros en su forma más estable es cero**, pero no lo son las correspondientes a la formación de las formas menos estables. Por ejemplo, el carbono se puede presentar en dos formas diferentes: el grafito y el diamante. La forma más estable es el grafito, por lo que éste es su estado estándar,



Entalpía estándar de formación (ΔH_f°)	
Sustancia	kJ/mol
C (diam.)	1,90
CO (g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
HCl (g)	-93,3
H ₂ O (g)	-241,8
H ₂ O (l)	-285,8
NH ₃ (g)	-46,1
SO ₂ (g)	-296,8
SO ₃ (g)	-395,7
CH ₄ (g)	-74,8
C ₂ H ₂ (g)	226,7
C ₂ H ₄ (g)	52,6
C ₂ H ₆ (g)	-84,7
C ₄ H ₁₀ (g)	-125,6
C ₆ H ₆ (g)	49,0
CH ₃ OH (l)	-238,7
C ₂ H ₅ OH (l)	-278,0

²Las distintas formas en las que se pueden presentar una sustancia reciben el nombre de **formas alotrópicas**.

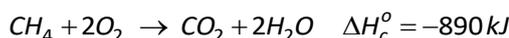


Entalpía estándar de combustión (ΔH_c°)	
Sustancia	kJ/mol
C (grafito)	-394
CH ₄ (g)	-890
C ₄ H ₁₀ (g)	-2875
C ₂ H ₅ OH (l)	-1368
H ₂ (g)	-286

Entalpía estándar de combustión (ΔH_c°)

Es la variación de la entalpía que corresponde al proceso de combustión de un mol de una sustancia en su estado estándar.

La tabla muestra las entalpías de combustión estándar de algunas sustancias importantes. Por ejemplo, la ecuación termoquímica de la reacción de combustión del metano es,



6. Ley de Hess. Cálculo de la entalpía de una reacción química

6.1. Ley de Hess

Para la mayoría de las reacciones químicas la determinación experimental de la variación de la entalpía resulta muy difícil o imposible por diversas razones: la reacción transcurre muy lentamente o es incompleta, se producen reacciones secundarias, ...

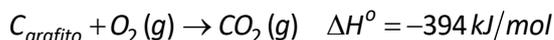
La entalpía es una función de estado y, por lo tanto, su valor depende de los estados inicial y final, pero no del camino seguido. Así, el valor de la entalpía de una reacción puede hallarse indirectamente, siguiendo un camino conveniente. En 1840 el químico Germain Henri Hess (1802-1850) llegó a esta misma conclusión y enunció la ley que lleva su nombre, que no es más que una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado:

Si una reacción química puede transcurrir en varias etapas, aunque solo sea hipotéticamente, la variación de la entalpía de la misma es igual a la suma de las variaciones de entalpía de cada etapa.

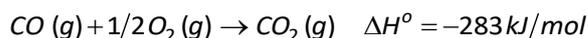
La ley de Hess permite combinar algebraicamente ecuaciones termoquímicas de entalpía de reacción conocida para obtener la entalpía de la reacción que nos interesa.

6.2. Cálculo de la entalpía de una reacción química

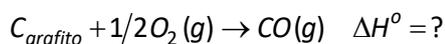
Lo vamos a ilustrar con un ejemplo práctico. La entalpía estándar de combustión del carbón (en su forma más estable, grafito) a dióxido de carbono se puede medir experimentalmente sin ningún problema,



lo mismo ocurre con la de la combustión del monóxido de carbono,



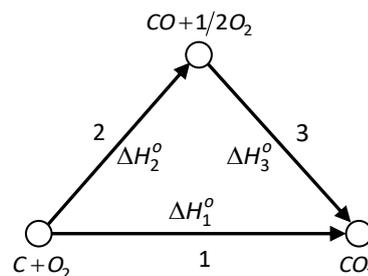
Sin embargo, la combustión del carbón a monóxido de carbono,



es difícil de llevar a cabo cuantitativamente. A menos que se use exceso de oxígeno, la combustión es incompleta, pero si hay exceso de oxígeno, se obtiene también dióxido de carbono. Sin embargo, podemos utilizar la ley de Hess para

determinar su entalpía estándar de combustión.

Para hacer esto hay que comprender que existen varios caminos que se pueden utilizar para transformar el grafito y el oxígeno en dióxido de carbono, como se ilustra en la figura. De acuerdo con la ley de Hess, la variación de la entalpía de combustión del grafito a dióxido de carbono tiene que ser la misma si se sigue el camino (1) o si se utilizan los caminos (2) y (3), pues los estados inicial y final son los mismos; entonces,

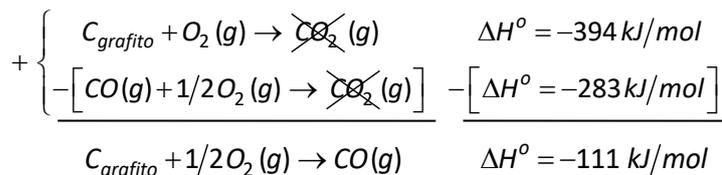


$$\Delta H^\circ(1) = \Delta H^\circ(2) + \Delta H^\circ(3) \Rightarrow \Delta H^\circ(2) = \Delta H^\circ(1) - \Delta H^\circ(3) = -394 - (-283) = -111 \text{ kJ/mol}$$

es la entalpía estándar de combustión del monóxido de carbono.

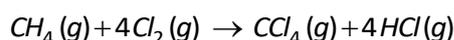
Observa que a pesar de que las reacciones del ejemplo son de combustión, se ha utilizado la notación ΔH° en lugar de ΔH_c° . Se ha hecho así para indicar que el proceso se cumple para cualquier reacción, no solo en las de combustión.

El procedimiento utilizado en el ejemplo es equivalente a tratar las ecuaciones termoquímicas como si fueran ecuaciones algebraicas. Se combinan las ecuaciones químicas cuyas entalpías se conocen, a fin de obtener la ecuación deseada y su entalpía,



La ley de Hess permite calcular la variación de la entalpía de muchas reacciones químicas que sería difícil obtener por métodos experimentales. Una forma especialmente eficiente de obtener entalpías de reacción es mediante el uso de las entalpías molares de formación de los compuestos.

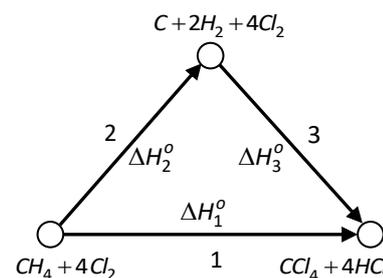
Veamos un ejemplo práctico. El metano (CH_4) reacciona con el cloro (Cl_2) para dar tetracloruro de carbono (CCl_4) y cloruro de hidrógeno (HCl); la ecuación es,



Podemos imaginar que la reacción discurre por un camino en el que primero los reactivos se descomponen en sus elementos (en su estado estándar y en la forma más estable, cuyas entalpías conocemos). Estos elementos se utilizan después para formar los productos de la reacción, como se ilustra en la figura.

Como la variación de la entalpía es independiente de la trayectoria, se tiene,

$$\Delta H^\circ(1) = \Delta H^\circ(2) + \Delta H^\circ(3)$$



pero $\Delta H^\circ(3)$ es la suma de las entalpías de formación de 1 mol de CCl_4 y de 4 moles de HCl ,

$$\Delta H^\circ(3) = \Delta H_f^\circ(CCl_4) + 4 \Delta H_f^\circ(HCl)$$

Además $\Delta H^\circ(2)$ es la entalpía de formación del CH_4 , pero con signo contrario porque el paso 2 es justamente la **inversa** de la formación del CH_4 a partir de sus elementos; entonces,

$$\Delta H^\circ(2) = -\Delta H_f^\circ(CH_4)$$

Observa que no se ha incluido la entalpía de formación del $Cl_2(g)$ porque este elemento se encuentra en su estado estándar y, por lo tanto, su entalpía de formación, de acuerdo con el punto 5.4, es cero.

Combinando los resultados obtenidos llegamos a que la entalpía de la reacción es,

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ(1) &= \Delta H^\circ(3) + \Delta H^\circ(2) = \Delta H_f^\circ(CCl_4) + 4\Delta H_f^\circ(HCl) - \Delta H_f^\circ(CH_4) = \\ &= -102,9 + 4 \times (-92,3) - (-74,8) = 397,3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Observa en la ecuación que los términos del segundo miembro son las entalpías estándar de formación de reactivos y productos multiplicadas por sus correspondientes coeficientes estequiométricos. Las entalpías de los productos llevan signo positivo y negativo las de los reactivos. No aparece el $Cl_2(g)$ porque, como ya hemos mencionado, su entalpía estándar de formación es cero.

En este ejemplo se ve que la entalpía estándar de una reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de reactivos y productos. La expresión general de la ecuación, válida para toda reacción química, es,

$$\Delta H^\circ = \sum (n \cdot \Delta H_f^\circ)_{\text{productos}} - \sum (n \cdot \Delta H_f^\circ)_{\text{reactivos}}$$

donde n son los coeficientes estequiométricos³ correspondientes a reactivos y productos en la ecuación química ajustada.

6.3. Dependencia de la entalpía con la temperatura

Hasta aquí se ha tratado los valores de ΔH de las reacciones que se realizan a la temperatura estándar $T_0 = 298K$ (25 °C) y a presión constante; sin embargo, es razonable pensar que ΔH dependa de la temperatura. En este punto vamos a ver cómo el hecho de que ΔH sea independiente del camino proporciona un método para obtener la dependencia de ΔH con la temperatura.

Sea una sustancia cuya entalpía estándar de formación es ΔH_f° de la que queremos conocer su entalpía de formación a la temperatura T . Como la entalpía es una función de estado,

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f^\circ + \Delta H(T_0 \rightarrow T)$$

donde $\Delta H_f(T)$ y $\Delta H(T_0 \rightarrow T)$ son, respectivamente, la entalpía de formación a la temperatura T y la variación de entalpía cuando la sustancia modifica su temperatura en $\Delta T = T - T_0$. La ecuación permite hallar $\Delta H_f(T)$ en función de la temperatura si se conoce ΔH_f° y $\Delta H(T_0 \rightarrow T)$.

7. Entalpía de enlace

7.1. Concepto

La entalpía de enlace (ΔH_e°) es la energía necesaria para romper un mol de enlace covalente de una sustancia, estando ésta en su estado estándar.

³Recuerda que los coeficientes estequiométricos expresan el número de moles de cada sustancia (reactivos y productos) que intervienen en la reacción.

En el caso particular de moléculas diatómicas con un solo enlace (H_2 , O_2 , ...) se corresponde con la energía necesaria para disociar 1 mol de dicha sustancia en su estado estándar en sus átomos, también es sus estados estándar.

Muchas veces no es posible dar un valor único a la energía de un enlace particular porque el resto de los átomos que forman la molécula influyen en ella. Por ejemplo, las energías del enlace oxígeno-hidrógeno ($O-H$) en el agua ($H-O-H$) y en el metano son, respectivamente, 499 y 437 kJ/mol. Como no puede darse un valor único se estima un valor de **entalpía media de enlace** calculado con las entalpías de enlace de muchos compuestos con ese enlace.

La tabla refleja las entalpías de distintos enlaces. Las correspondientes a moléculas diatómicas son valores exactos ($H-H$; $H-F$ y $H-Cl$), mientras que el resto son valores medios.

Entalpía media de enlace (ΔH_e^0 ; kJ/mol)	
Enlace	Enlace
H-H (436)	C-Cl (339)
H-C (414)	C=C (611)
H-N (389)	C=O (736)
H-O (464)	C≡C (837)
H-S (368)	C≡N (891)
H-F (565)	N≡N (946)
H-Cl (431)	O-O (142)
C-C (347)	O=O (498)
C-O (360)	F-F (159)
C-N (305)	Cl-Cl (243)

7.2. Cálculo de la entalpía estándar de reacción a partir de la de enlace

En toda reacción química se rompen unos enlaces (proceso endotérmico) y se forman otros (proceso exotérmico). La diferencia entre la energía requerida en la ruptura de enlaces de los reactivos y la desprendida en la formación de los enlaces de los productos será **aproximadamente** la variación de la entalpía de la reacción:

$$\Delta H^0 = \sum (n \Delta H_e^0)_{\text{rotos}} - \sum (n \Delta H_e^0)_{\text{formados}}$$

donde n son los coeficientes estequiométricos correspondientes a reactivos y productos en la ecuación química ajustada.

Esta técnica tiene dos limitaciones importantes. La primera es que el resultado obtenido es solo aproximado y la segunda es que solo puede aplicarse a compuestos covalentes gaseosos y poco polares.

8. Procesos espontáneos y no espontáneos

8.1. Introducción

Lo primero es entender claramente que se entiende por procesos espontáneos, no espontáneos, reversibles e irreversibles.

Un proceso es **espontáneo** cuando tiene una tendencia natural a producirse, sin la intervención de ninguna influencia externa. En caso contrario el proceso es **no espontáneo**

Un proceso es **irreversible** cuando no es posible que el sistema y/o su entorno⁴ regresen a su estado inicial. Los procesos irreversibles siempre tienen lugar en un sentido, pero no en el opuesto.

Un proceso es **reversible** cuando una pequeña variación de las condiciones externas permite que el sistema evolucione en un sentido o en el contrario. En un proceso reversible siempre es posible que el sistema y su entorno regresen a su estado inicial.

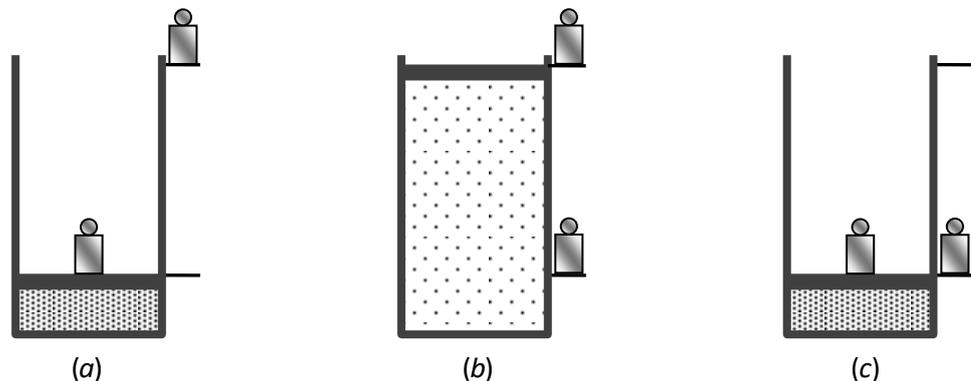
⁴ Todo aquello que puede intercambiar energía con el sistema.

A partir de la primera ley de la Termodinámica se han deducido varias relaciones que ayudan a utilizar eficientemente los datos calorimétricos. Sin embargo, no se ha conseguido el propósito principal: predecir cuándo una reacción tendrá lugar de forma espontánea y cuando no. Es cierto que podemos calcular la variación de entalpía de las reacciones químicas y que la mayoría de las reacciones exotérmicas son espontáneas. No obstante, es un hecho experimental que algunas reacciones endotérmicas también son espontáneas.

Existen también muchos procesos físicos que se producen de forma espontánea en una dirección determinada que no se puede explicar por la primera ley de la Termodinámica. Por ejemplo, el calor fluye siempre desde los cuerpos calientes a los fríos, los gases se expanden hasta ocupar todo el volumen del recipiente que los contiene. En los dos ejemplos expuestos, el proceso inverso (calor que fluye de un cuerpo frío a otro caliente, gas que comprime) no se da nunca, aunque no violan el primer principio de la Termodinámica porque obedecen la ley de conservación de la energía.

8.2. Reversibilidad y espontaneidad

Consideremos un gas confinado en un recipiente con un émbolo móvil y una pesa que equilibra la presión del gas, como ilustra la figura (a). Si retiramos la pesa a la plataforma lateral, el gas se expande de **forma espontánea** hasta que la presión del émbolo (que ahora es menor) equilibra a la del gas (figura b).

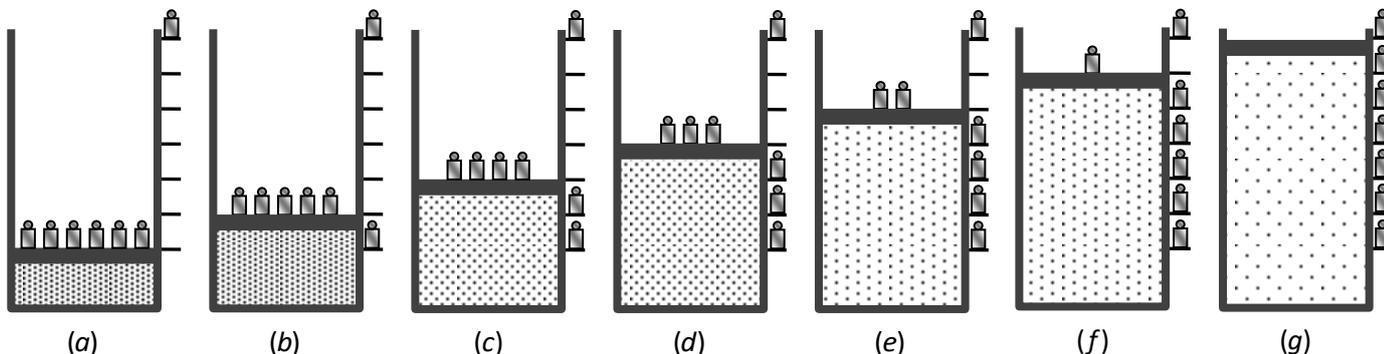


Observa que el gas se ha expandido rápidamente porque, al retirar la pesa, la diferencia entre la presión que ejerce el gas y la del émbolo es grande. Durante el pequeño tiempo que ha durado la expansión, variables termodinámicas como la presión o la temperatura no están bien definidas.

Para llevar al gas a su estado inicial tenemos que colocar la pesa superior (idéntica a la inferior) sobre el émbolo. Cuando se hace, el gas retorna rápidamente a su estado de equilibrio inicial (figura c) y parece que *todo* se encuentra como al principio. Sin embargo no es así, ha ocurrido un cambio en el entorno: el peso situado inicialmente en la plataforma superior está ahora en la inferior. Por lo tanto el proceso, además de ser espontáneo, es también **irreversible** porque ha habido un cambio **definitivo** en el entorno.

Hemos probado que la expansión de un gas es un proceso espontáneo e irreversible. La experiencia demuestra que este resultado es de validez general; es decir, **todo proceso espontáneo es irreversible**.

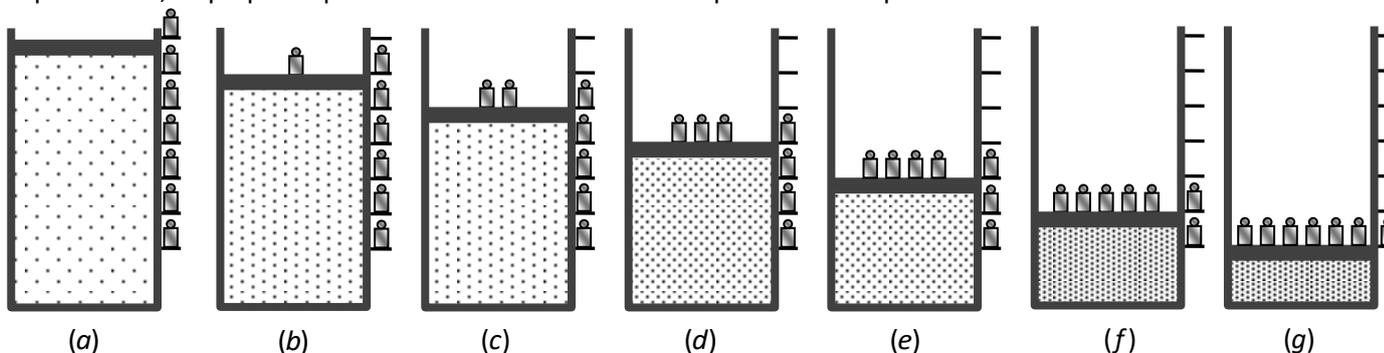
Repitamos el experimento de forma que transcurra más lentamente. Una forma de hacerlo es utilizar varias pesas pequeñas en lugar de una grande. En la figura (a) se han colocado seis pesas pequeñas (cuya masa es equivalente a la de la pesa grande anterior) sobre el émbolo y, además, otra pesa pequeña adicional en la



plataforma superior. A continuación vamos retirando las pesas, una a una, a las plataformas como muestran las figuras siguientes. En principio el resultado es el mismo que en el experimento anterior: se ha quitado el mismo peso del émbolo y la expansión del gas ha sido idéntica.

Observa, sin embargo, que ahora las pesas son mucho más pequeñas, lo que significa que, cada vez que retiramos una de ellas, la diferencia entre la presión que ejercen el émbolo y el gas es menor, lo que hace que la expansión del gas sea más lenta. El proceso sigue siendo espontáneo, pero en menor proporción.

Para llevar el gas a su estado inicial, vamos colocando, las pesas, una a una, sobre el émbolo, como muestra la figura inferior. Al final, como sucedía en el primer experimento, la pequeña pesa situada inicialmente en la plataforma superior se



encuentra ahora en la inferior. Ha ocurrido un cambio en el entorno, por lo que el proceso es también irreversible; sin embargo, hay una diferencia con el primer experimento: la pesa que ha pasado de la plataforma superior a la inferior es ahora mucho más pequeña. Esto significa que, aunque el proceso es irreversible, lo es en mucha menor proporción.

Es evidente que a medida que el número de pesas aumenta (siempre que su masa sea equivalente a la de la grande del primer experimento), el proceso es menos espontáneo, menos irreversible y más lento. Cuando el número de pesas tiende a infinito (y por lo tanto, la masa de cada una tiende a cero), el proceso tiende a ser no espontáneo (pues se hace extremadamente lento) y reversible (pues la masa que ha pasado de la plataforma superior a la inferior tiende a cero).

En el límite se obtiene un proceso espontáneo y reversible. En estas condiciones

una variación infinitesimal de las condiciones externas (en nuestro caso, de la presión al poner o quitar una pesa) hace que el sistema pueda evolucionar en un sentido o en el opuesto, sin cambios en el entorno. Si no se producen cambios en las condiciones externas, el sistema no progresa en ningún sentido y decimos que se encuentra en **equilibrio**.

Este resultado es también de validez general; esto es, **todo proceso reversible es no espontáneo. Los procesos reversibles se conocen con el nombre de cuasiestáticos**.

Como ya te habrás dado cuenta, los procesos cuasiestáticos son ideales; es decir, no se pueden reproducir. Sin embargo, un proceso lo suficientemente lento se puede considerar en la práctica como cuasiestático.

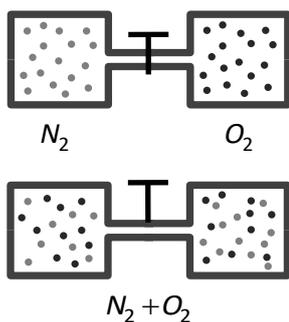
En todo proceso cuasiestático hay variables termodinámicas del sistema y de su entorno que solo difieren en una cantidad infinitesimal. En el caso de la expansión reversible de un gas son la presión y la temperatura.

9. Concepto de entropía. Segundo principio de la Termodinámica

9.1. Concepto de entropía

Consideremos un sistema aislado⁵ formado por dos recipientes comunicados entre sí mediante una llave de paso. El recipiente de la izquierda contiene gas nitrógeno y el de la derecha oxígeno. A pesar de que las moléculas de los dos gases se mueven desordenadamente en el interior de cada recipiente, el sistema mantiene un orden porque todas las moléculas de cada gas están en el mismo recipiente (figura superior).

Cuando se abre la llave de paso, cada gas se difunde espontáneamente de un recipiente a otro. Al cabo de poco tiempo tendremos en ambos matraces una mezcla homogénea de ambos gases (figura inferior). Por lo tanto, **el sistema ha evolucionado espontáneamente de un estado más ordenado a otro menos ordenado**.



Nada impide que, en un momento dado, todo el nitrógeno se encuentre en un recipiente y todo el oxígeno en el otro. Dado que el número de moléculas es tan elevado, la probabilidad de que esto ocurra es tan pequeña que nunca lo llegaremos a observar. La evolución espontánea de un estado ordenado a otro desordenado es una cuestión de pura y simple probabilidad: ocurre porque la probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado desordenado es mucho más elevada de que lo esté en uno ordenado.

Para medir el estado de desorden (a nivel atómico y/o molecular) de un sistema, el físico Rudolf Clausius (1822-1888) introdujo el concepto de **entropía (S)**, cuyo valor aumenta a medida que aumenta el desorden del sistema.

Los resultados experimentales revelan que toda transformación (física o química) que se produce de forma espontánea en un sistema aislado conlleva un aumento del desorden del mismo a nivel atómico y/o molecular; es decir, un aumento de la

⁵Recuerda que en un sistema aislado no puede entrar ni salir energía.

entropía del sistema.

A partir de la definición de **entropía** se puede demostrar que **es una función de estado** y que para cualquier **transformación reversible a temperatura T constante** en la que el sistema intercambia una cantidad de calor Q_{rev} , la variación de la entropía (ΔS) es,

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{si } T = cte \quad (5)$$

De la ecuación se deduce que la unidad de entropía en el SI es el J/K o $J/K \cdot mol$ si se hace referencia a un mol de sustancia.

De la ecuación surgen inmediatamente dos preguntas:

- **¿Cómo se calcula la variación de entropía en un proceso irreversible?**

La entropía es una función de estado, lo que significa que su variación no depende de si el proceso es reversible o no, sino de los estados inicial y final del sistema. Lo único que tenemos que hacer para hallar la variación de entropía en un proceso irreversible es encontrar un proceso reversible alternativo que lleve al sistema al mismo estado final.

- **¿Cómo se calcula la variación de entropía en un proceso con temperatura no constante?**

A partir de la definición de entropía se llega a una expresión general que permite hallar su variación en procesos en los que la temperatura varía. No vamos a ver la ecuación porque utiliza la técnica matemática de la integral, que es un concepto que todavía no se estudiado en Matemáticas.

9.2. Segundo principio de la Termodinámica

El segundo principio de la Termodinámica, que como el primero es una generalización de resultados experimentales, se puede enunciar de varias formas distintas que son totalmente equivalentes. Cuando se estudia la Termodinámica dentro de la Física suele hacerse a través de la relación trabajo/calor; sin embargo, en Química es más útil hacer uso del concepto de entropía.

Enunciado del segundo principio en función de la relación trabajo/calor:

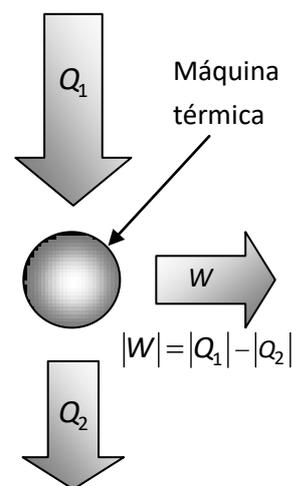
No puede existir ningún sistema que de forma cíclica transforme el calor extraído de una fuente totalmente en trabajo sin producir ningún otro efecto.

A pesar de esta limitación, el proceso de conversión de calor en trabajo es muy importante en nuestra sociedad actual, debido a la gran utilidad de las **máquinas térmicas** (dispositivos capaces de transformar de forma continua calor en trabajo). Son máquinas térmicas los motores de explosión y la máquina de vapor.

Toda máquina térmica, de acuerdo con el segundo principio, trabaja de un modo cíclico como indica la figura:

1. Toma una cantidad de calor Q_1 de una fuente a alta temperatura T_1 .
2. Convierte en trabajo W parte de este calor.
3. Cede una cantidad de calor menor Q_2 a un foco a baja temperatura T_2 .
4. Se repite el paso 1 completando el ciclo.

El sistema de la máquina térmica que transfiere calor y realiza trabajo es normal-



mente un gas. El gas vuelve a su estado inicial cada vez que la máquina completa un ciclo (es decir, igual volumen, presión y temperatura); por lo que su energía interna permanece constante en cada ciclo, pues ésta depende del estado del gas.

Enunciado del segundo principio en función de la entropía:

En todo proceso (físico o químico) la entropía del universo⁶ aumenta si el proceso es irreversible y permanece constante si es reversible.

Teniendo en cuenta que el universo lo forman el sistema que estamos estudiando y su entorno, podemos expresarlo matemáticamente como,

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$$

Nota que el segundo principio no prohíbe que en un proceso disminuya la entropía del sistema o la de su entorno. Lo único que debe cumplirse es que la suma de ambas aumente si el proceso es irreversible y que permanezca constante si es reversible.

Predicción cualitativa de ΔS en algunas transformaciones

- El aumento de la temperatura incrementa la energía cinética media de los átomos y/o moléculas⁷, lo que incrementa el desorden y, por lo tanto, la entropía.
- Los cambios de estado directos *sólido* → *líquido* → *gas*, en los que se pasa de un estado más ordenado a otro que lo es menos, producirán un aumento de entropía.
- Los cambios de estado inversos (*gas* → *líquido* → *sólido*) generarán una disminución de entropía. Sin embargo, como la entropía del Universo tiene que aumentar, ha de cumplirse que,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0 \\ \Delta S_{\text{sis}} < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S_{\text{ent}} > \Delta S_{\text{univ}} > 0$$

- Foco térmico. Es un sistema ideal que entrega o recibe calor manteniendo su temperatura T constante. Su estado queda determinado solo por su energía interna y por su temperatura.

Puesto que estamos suponiendo que el volumen del foco permanece constante, no hay trabajo de expansión/compresión sobre él; entonces, si el foco absorbe o cede una cantidad de calor Q , tenemos que,

$$\Delta U = Q$$

Si el foco intercambia **reversiblemente** una cantidad de calor Q_{rev} , tenemos,

$$\left. \begin{array}{l} Q_{\text{rev}} = \Delta U \\ \Delta S_{\text{foco}} = Q_{\text{rev}}/T \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S_{\text{foco}} = \frac{\Delta U}{T}$$

Si el foco intercambia la misma cantidad de calor Q **irreversiblemente**,

$$Q = Q_{\text{rev}} = \Delta U$$

pero como U es una función de estado, el foco evoluciona entre los mismos es-

⁶El conjunto formado por el sistema y su entorno se conoce como **universo** del sistema y aceptamos de forma implícita que es un sistema aislado.

⁷Recuerda que la energía cinética de átomos y moléculas es desordenada.

tados sea el calor intercambiado reversible o no; por lo tanto,

$$\Delta S_{foco} = \frac{Q}{T}$$

donde Q representa el calor intercambiado por el foco.

9.3. Tercer principio de la Termodinámica

Las sustancias sólidas cristalizadas tienen sus átomos ordenados formando una **red cristalina**. Por esa razón, aunque los cristales nunca son perfectos, los sólidos cristalizados son las sustancias con menor entropía. Por otro lado, se sabe que al aumentar la temperatura de un sólido, aumenta el movimiento de vibración de los átomos en torno a su posición de equilibrio

dentro del cristal, lo que aumenta el desorden y, por lo tanto la entropía. Es razonable pensar el estado de entropía mínimo es el de un sólido que forma un cristal perfecto a la temperatura del cero absoluto ($-273,16$ °C).

El **tercer principio de la Termodinámica** afirma que *la entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos es cero a la temperatura del cero absoluto*.

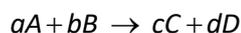
Se define la **entropía estándar** de una sustancia (S°) como la entropía de 1 mol de dicha sustancia en condiciones estándar (1 atm y 25 °C).

La tabla de la figura da las entropías estándar de algunas sustancias puras.

Entropía estándar (J/K·mol)			
Sustancia	S°	Sustancia	
C(gra.)	5,7	CO(g)	197,9
Cu (s)	33,3	CO ₂ (g)	213,8
Na(s)	51,2	HCl (g)	186,9
Fe(s)	27,3	H ₂ O (g)	188,8
F ₂ (g)	202,8	H ₂ O (l)	69,9
Cl ₂ (g)	223,0	NH ₃ (g)	192,5
Br ₂ (g)	244,5	SO ₂ (g)	248,2
Br ₂ (l)	152,2	SO ₃ (g)	256,8
I ₂ (g)	260,7	CH ₃ OH(g)	239,8
I ₂ (s)	116,1	CH ₃ OH (l)	126,8
N ₂ (g)	191,6	N ₂ O ₄ (g)	304,3
H ₂ (g)	130,6	NaCl(s)	72,1
O ₂ (g)	205,1	NaF(s)	50,2
NO(g)	210,8	PCl ₃ (g)	311,7

9.4. Cálculo de la variación de la entropía en una reacción química

Consideremos la ecuación química ajustada general siguiente,



Si las entropías estándar de reactivos y productos son S_A° , S_B° , S_C° y S_D° , puesto que se trata de una función de estado, las entropías totales de reactivos y productos (a 1 atm y a 25 °C) serán,

$$S_{\text{reactivos}}^\circ = aS_A^\circ + bS_B^\circ \quad \text{y} \quad S_{\text{productos}}^\circ = cS_C^\circ + dS_D^\circ$$

pues las entropías molares se refieren a un mol y a , b , c y d son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos. Como en la reacción, desaparecen los reactivos y aparecen los productos, la variación de la entropía estándar es,

$$\Delta S^\circ = (cS_C^\circ + dS_D^\circ) - (aS_A^\circ + bS_B^\circ)$$

que podemos expresar de una forma más general como,

$$\Delta S^\circ = \sum (nS^\circ)_{\text{productos}} - \sum (nS^\circ)_{\text{reactivos}}$$

donde n son los coeficientes estequiométricos correspondientes a reactivos y productos en la ecuación química ajustada.

Como sucedía con la entalpía, la entropía de las sustancias varía con la temperatura. Es así porque al aumentar la temperatura, también aumenta la energía cinética media de los átomos y/o moléculas y, por lo tanto, aumenta el desorden; es decir, la entropía.

10. Energía libre de Gibbs

10.1. Concepto

Si un proceso (y en particular, una reacción química) se realiza abierto a la atmósfera, dicho proceso tiene lugar a presión y temperatura constantes. La atmósfera es el entorno del proceso y se comporta como un foco térmico.

Hemos visto que el criterio para saber si un proceso (incluida una reacción química) es espontáneo es que,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent} > 0$$

lo que tiene una gran importancia en Química. Sin embargo, el criterio de espontaneidad se expresa en función del sistema y de su entorno, lo que hace que su uso no sea sencillo en la mayoría de las ocasiones.

Si el criterio de espontaneidad se expresara solo en función de las propiedades del sistema, sería mucho más fácil de utilizar con fines químicos. Para lograr este objetivo, en el caso particular de procesos a T y p constantes, se introduce una nueva función de estado llamada **energía libre de Gibbs** (G) que se define como,

$$G = H - TS$$

que es una función de estado porque H , T , y S lo son. Observa que H , T , y S se refieren al sistema.

Si un sistema evoluciona de un estado 1 a otro estado 2, la variación de la energía libre del sistema es,

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

y si el proceso tiene lugar a **presión y temperatura constantes**⁸, tenemos que,

$$\Delta(TS) = T S_2 - T S_1 = T(S_2 - S_1) = T \Delta S$$

por lo tanto, la variación de la energía libre es igual a,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

donde ΔS es la variación de la entropía del sistema.

Además, si el único **trabajo realizado es de compresión/expansión**, vimos en el punto 5.1 que $\Delta H = Q_p$.

Es importante tener en cuenta que G es una función de estado. Esto significa que cuando un sistema evoluciona de un estado a otro, ΔG no depende del camino seguido ni tampoco de si el proceso ha sido reversible o irreversible.

10.2. Espontaneidad de una reacción química a p y T constantes

Analicemos la ecuación,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{ent} \quad (8)$$

donde $\Delta S = \Delta S_{sis}$. Como el entorno se comporta como un foco térmico, si el calor absorbido o cedido por el mismo es Q_{ent} se cumple que,

⁸ Como ya hemos mencionado anteriormente, estos procesos son los que más interesan y los únicos que vamos a considerar. La razón de que sean tan importantes es porque la mayor parte de las reacciones químicas se realizan en estas condiciones (abiertas a la atmósfera).

$$\Delta S_{ent} = Q_{ent} / T$$

El calor lo intercambia el entorno con el sistema; esto es, lo que cede uno lo absorbe el otro. Además, como el calor absorbido se considera positivo y el cedido negativo, si Q_p es el calor intercambiado por el sistema, tenemos que,

$$Q_p = -Q_{ent} \Rightarrow \Delta S_{ent} = -\frac{Q_p}{T} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9), y teniendo en cuenta que $\Delta H = Q_p$,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S - \frac{Q_p}{T} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S$$

y si multiplicamos los dos miembros de la ecuación por la temperatura T del sistema (que es la misma que la del foco) y los cambiamos de signo, tenemos,

$$-T \Delta S_{univ} = \Delta H - T \Delta S \quad (10)$$

Al comparar las ecuaciones (7) y (10) vemos que los segundos miembros son iguales, por lo tanto, para p y T constantes, tenemos que,

$$\Delta G = -T \Delta S_{univ}$$

Como en todo proceso espontáneo la entropía del universo aumenta ($\Delta S_{univ} > 0$), concluimos que *en toda transformación espontánea (física o química) a presión y temperatura constantes la variación de energía libre del sistema es negativa; o sea, disminuye.*

Las posibilidades son las siguientes en el caso particular de reacciones químicas a presión y temperatura constantes:

- Si $\Delta G < 0$, se trata de una reacción espontánea.
- Si $\Delta G > 0$, se trata de una reacción no espontánea, pero la reacción inversa sí sería espontánea.
- Si $\Delta G = 0$, se trata de un equilibrio químico.

Es importante destacar que el hecho de que una reacción química cumpla que $\Delta G < 0$ no significa necesariamente que se produzca. Puede ocurrir que la velocidad de la reacción sea tan pequeña que en la práctica no se dé. O que la reacción necesite de una energía inicial para su ejecución, como le ocurre a la gasolina cuando reacciona con el oxígeno.

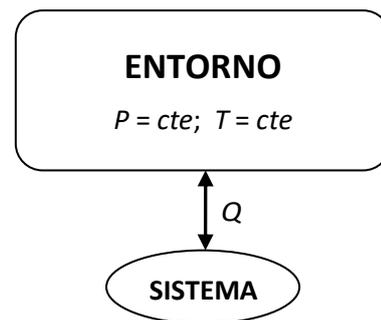
De la ecuación (7) se deduce que si ΔH y ΔS tienen el mismo signo, el signo de ΔG depende de la temperatura. El valor de ésta que hace que $\Delta G = 0$ se llama **temperatura de equilibrio** (T_{eq}); entonces,

$$\Delta G = \Delta H - T_{eq} \Delta S = 0 \Rightarrow T_{eq} = \Delta H / \Delta S$$

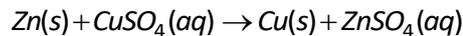
Nota que al alcanzarse la temperatura de equilibrio, al ser $\Delta G = 0$, la reacción se mantiene en equilibrio; es decir, no evoluciona en ninguno de los dos sentidos.

10.3. Energía libre y trabajo útil en una reacción química

En las reacciones químicas se pueden dar otros tipos de trabajo además del correspondiente al de compresión/expansión. El más importante es el trabajo eléctrico, que se puede obtener a partir de una reacción de oxidación reducción.



En una reacción de oxidación reducción hay transferencia de electrones de una sustancia a otra. La sustancia que pierde electrones se **oxida** y la que los gana se **reduce**. Una reacción es este tipo es la siguiente,



Al reaccionar el cinc con el sulfato de cobre se produce una transferencia de dos electrones (por átomo) del *Zn* al *Cu*; es decir, el *Zn* se oxida y el *Cu* se reduce. Esta reacción es espontánea porque la variación de su energía libre es negativa.

Es posible realizar esta reacción en una **celda electroquímica**, lo que permite que la transferencia de electrones $\text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$ se lleve a cabo a través de un conductor eléctrico. Esto genera una corriente eléctrica que transforma la energía química en eléctrica; esto es, se obtiene un trabajo eléctrico.

Para una **reacción química que transcurre espontáneamente a presión p y temperatura T constantes**, según las ecuaciones 4 y 7, tenemos,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \Delta H = \Delta U + p\Delta V \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (11)$$

y, de acuerdo con el primer principio de la Termodinámica, se cumple,

$$\Delta U = Q_p + W$$

donde W representa el trabajo hecho sobre el sistema; designando por W_{sis} al trabajo realizado por el sistema, tenemos que $W_{\text{sis}} = -W$. Si el sistema realiza cualquier otro trabajo (W_{neto}) además del de compresión/expansión (W_{pv}),

$$W_{\text{sis}} = W_{\text{pv}} + W_{\text{neto}}$$

De las tres últimas ecuaciones se deduce que,

$$\Delta U = Q_p - W_{\text{sis}} = Q_p - (W_{\text{pv}} + W_{\text{neto}})$$

y combinando esta ecuación con la (11), teniendo en cuenta que a presión constante $W_{\text{pv}} = p\Delta V$, llegamos a,

$$\Delta G = Q_p - (\cancel{p\Delta V} + W_{\text{neto}}) + \cancel{p\Delta V} - T\Delta S = Q_p - W_{\text{neto}} - T\Delta S \quad (12)$$

Si hacemos que la reacción transcurra muy lentamente, el proceso se puede considerar reversible; entonces, como la temperatura T , se mantiene constante,

$$\left. \begin{array}{l} Q_p = Q_{\text{rev}} \\ \Delta S = Q_{\text{rev}}/T \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q_p}{T}$$

por lo que tenemos que,

$$\Delta G = Q_p - W_{\text{neto}} - \cancel{\frac{Q_p}{T}} = \cancel{Q_p} - W_{\text{neto}} - \cancel{Q_p} \Rightarrow \Delta G = -W_{\text{neto}} \Rightarrow \boxed{W_{\text{neto}} = -\Delta G}$$

que afirma que *para una reacción que transcurre muy lentamente, de modo que se puede considerar reversible, el trabajo neto (al margen del de expansión) que puede realizar el sistema es igual al negativo de la variación de la energía libre del proceso.*

Si W_{neto} es exclusivamente trabajo eléctrico (W_{ele}), que es lo que ocurre en todos los generadores de energía eléctrica de origen químico (pilas), entonces,

$$W_{ele} = -\Delta G \quad (13)$$

Si la reacción no transcurre lentamente (proceso irreversible), el trabajo neto que se puede obtener de la reacción disminuye. En efecto, para una reacción irreversible en la que el único trabajo es de compresión/expansión, tenemos que,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S < 0$$

$$\text{Como } \Delta S = Q_{rev}/T \Rightarrow \Delta G = Q_p - T(Q_{rev}/T) = Q_p - Q_{rev} < 0 \Rightarrow Q_{rev} > Q_p$$

es decir, el calor transferido (Q_p) es menor que el que se transferiría si la reacción tuviera lugar reversiblemente.

Si la reacción es irreversible y hay otros tipos de trabajo además del de compresión/expansión, al aplicar la ecuación (12),

$$\Delta G = Q_p - W'_{neto} - T\Delta S$$

$$\text{como, } \Delta S = Q_{rev}/T \Rightarrow \Delta G = Q_p - W'_{neto} - Q_{rev} \Rightarrow W'_{neto} = -\Delta G + (Q_p - Q_{rev})$$

Así pues tenemos,

- Reacción reversible, $W_{neto} = -\Delta G$
- Reacción irreversible, $W'_{neto} = -\Delta G + (Q_p - Q_{rev})$

Puesto que $\Delta G < 0$ y $Q_{rev} > Q_p$ se deduce que,

$$W_{neto} > W'_{neto}$$

es decir, el trabajo neto, independientemente del de expansión, que se puede obtener de una reacción química es máximo cuando ésta evoluciona muy lentamente, de modo que la podamos considerar reversible.

Es importante darse cuenta de que son las reacciones espontáneas ($\Delta G < 0$) las únicas de las que se puede obtener trabajo. Ahora bien, si a una reacción química espontánea la obligamos a que transcurra muy lentamente, el proceso se aproxima mucho a la reversibilidad y, en estas condiciones, el trabajo que se puede obtener es máximo.

Recuerda que el 2º principio de la Termodinámica afirma que en toda máquina térmica una parte del calor absorbido por el motor es desaprovechado; lo que implica que el rendimiento teórico máximo de una máquina térmica no puede ser del 100 %. Sin embargo, el trabajo eléctrico obtenido en una celda electroquímica no está limitado por el segundo principio porque no se trata de una máquina térmica; esto significa que el rendimiento teórico máximo es mayor que el de las máquinas térmicas.