

TERMODINÁMICA QUÍMICA

La **TERMODINÁMICA** es la ciencia que se ocupa del estudio de los diferentes cambios de energía que tienen lugar en un proceso físico o químico. Está regida por varias leyes o principios fundamentales.

La Termodinámica Química tiene por objeto, por tanto, el estudio de las variaciones de energía que tienen lugar en un proceso químico con el fin de establecer la viabilidad y espontaneidad del mismo así como determinar los intercambios energéticos y determinar las condiciones para mejorar el rendimiento de dicho proceso.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Antes de introducir estas leyes fundamentales, es necesario introducir algunos conceptos y términos que se usan frecuentemente en Termodinámica, y que son los siguientes:

- **SISTEMA:** es el conjunto de materia que se separa real o teóricamente del resto del universo para el estudio de un proceso físico o químico que se va a realizar en él.

Según la propiedad que se tenga en cuenta, puede ser:

a) Si se tienen en cuenta los intercambios de materia y energía que puede realizar:

- **Sistema abierto:** cuando puede intercambiar materia y energía con el exterior.

- **Sistema cerrado:** cuando solamente puede intercambiar energía con el exterior, pero no materia.

- **Sistema aislado:** cuando no puede intercambiar ni materia ni energía con el exterior.

b) Si se tiene en cuenta el número de fases que componen dicho sistema:

(Fase es cada parte uniforme física y químicamente que se puede encontrar en un sistema separada de las demás por unas superficies definidas)

- **Sistema homogéneo:** es aquel que consta de una sola fase.

- **Sistema heterogéneo:** es el que consta de varias fases.

- **LIMITES DEL SISTEMA:** Son los puntos o superficies que delimitan al sistema, los cuales pueden ser reales o imaginarios. En los sistemas químicos suelen ser las paredes de los recipientes que los contienen.

- **ALREDEDORES, ENTORNO o MEDIO:** Es aquella parte que rodea al sistema y que puede ejercer alguna influencia sobre él (intercambios de materia y/o energía).

- **PROPIEDAD:** Es cualquier magnitud que se utilice para definir el sistema.

Pueden ser de dos tipos:

- **Intensivas:** son aquellas que no dependen de la cantidad de materia: Presión, Temperatura, etc.

- **Extensivas:** Son aquellas que dependen de la cantidad de materia: Volumen, Masa, etc.

- **ESTADO DE UN SISTEMA:** Es la situación específica de un sistema, caracterizada por todo un conjunto de propiedades, las cuales reciben el nombre de funciones o variables de estado.

- **FUNCIONES O VARIABLES DE ESTADO:** Son aquellas propiedades que definen el estado de un sistema.

Sus variaciones dependen exclusivamente de los estados inicial y final del sistema, no del proceso seguido en esa variación.

En los sistemas químicos son, además de la **CONCENTRACIÓN** y **COMPOSICIÓN DEL SISTEMA**, otras tales como: **PRESIÓN**, **VOLUMEN**, **TEMPERATURA**, **ENERGÍA INTERNA (U)**, **ENTALPÍA (H)**, **ENTROPÍA (S)**, **ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G)**, etc.

- **CAMBIO DE ESTADO:** es cualquier variación de las variables o funciones de estado de ese sistema.

- **ECUACIÓN DE ESTADO:** es toda ecuación matemática, más o menos compleja, que liga las funciones de estado de un sistema.

PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El Primer principio de la termodinámica es, sencillamente la afirmación de que la energía se conserva durante cualquier transformación química. Fue establecido por Clausius en 1.848, y puede enunciarse así: **"En todo proceso, la energía total es siempre la misma. Puede transformarse de una forma a otra, pero nunca se crea ni se destruye"**.

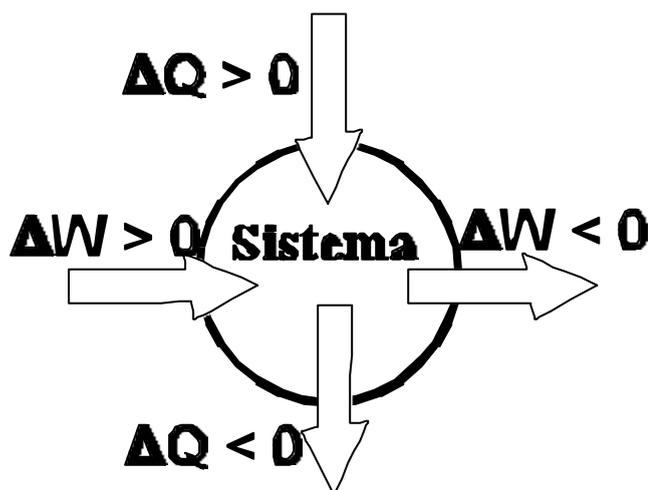
En la mayoría de los procesos, además de los intercambios de calor puede realizarse un trabajo mecánico (debido a las variaciones de volumen y/o presión), eléctrico (movimiento de cargas en campos eléctricos) etc., con lo que variará el contenido energético del sistema (Energía interna = U), por lo que la ecuación matemática que representa a este proceso es:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

es decir, que la variación de la energía interna del sistema (U) es igual al calor absorbido por el sistema (Q) mas el trabajo realizado por el mismo (W).

La energía interna de un sistema (U) está asociada a la composición de las sustancias que lo forman. Depende de la masa del sistema, de los enlaces entre átomos, de la temperatura, etc. Podemos decir que **"Es la energía total almacenada dentro del sistema"**. Es una función de estado, por lo que sus variaciones dependen exclusivamente de los estados inicial y final del sistema. Además, es una variable extensiva, pues depende de la cantidad de materia.

El trabajo (W) y el calor (Q) **NO** son funciones de estado, por lo que sus variaciones van a depender del camino que siga el proceso durante su transformación.



Para aplicar correctamente esta ecuación, hemos de fijar el criterio de signos, que se basa en considerar positivo todo lo que recibe el sistema, sea calor o trabajo, y negativo todo lo que sale del sistema, sea calor o trabajo:

Para el trabajo:

$\Delta W > 0$ (positivo) es el trabajo que se realiza sobre el sistema.

$\Delta W < 0$ (negativo) es el trabajo que realiza el sistema.

Para el calor:

$\Delta Q > 0$ (positivo) es el calor absorbido por el sistema.

$\Delta Q < 0$ (negativo) es el calor cedido por el sistema.

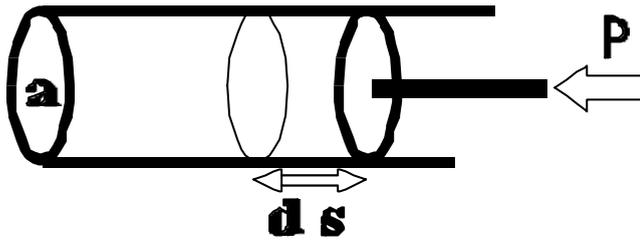
Así, si el sistema evoluciona de tal forma que sus estados inicial y final coinciden (transformación cíclica o cerrada), la variación de energía interna (U) será cero, y así:

$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$, donde $\Delta U = 0$ y así: $0 = \Delta Q + \Delta W$; $\Delta Q = -\Delta W$, es decir que todo el calor se transforma en trabajo o viceversa, o bien que **"es imposible producir un trabajo sin consumir la cantidad equivalente de energía"**, lo cual es, también un enunciado de este primer principio.

TRABAJO REALIZADO POR O SOBRE EL SISTEMA

El trabajo realizado por el gas contenido en el interior del cilindro de la figura cuando se desplaza el pistón cuya superficie es " a " hasta una distancia " ds " en contra de una presión constante " P " que tiene sentido opuesto, será:

$$dW = - F \cdot ds = - P \cdot a \cdot ds = - P \cdot (a \cdot ds) = - P \cdot dV; \quad \text{es decir: } dW = - P \cdot dV$$



Donde vemos que el trabajo realizado por un gas al expandirse venciendo una presión exterior constante, es igual al producto de dicha presión por la variación del volumen.

El signo “-“ que se introduce se debe al criterio de signos elegido, ya que si se realiza una fuerza o presión sobre el sistema, el trabajo deberá ser positivo pero dado que el volumen disminuye, ΔV es negativo, así como el trabajo ($\Delta W = P \cdot \Delta V$), por lo que hay que introducir el signo “-“ para que así ($\Delta W = - P \cdot \Delta V$) sea positivo, al igual que el

trabajo que realiza el sistema, el cual como el volumen aumenta, $\Delta V > 0$ y también lo hará el trabajo, y dado el criterio de signos elegido, para que este trabajo sea negativo debe introducirse también el signo “-“: ($\Delta W = - P \cdot \Delta V$)

$$\Delta W = \int_1^2 -P \cdot dV \Rightarrow \Delta W = -P \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow \Delta W = P \cdot V_1 - P \cdot V_2$$

CALOR ABSORBIDO O CEDIDO POR EL SISTEMA

Como se recordará, $dQ = m \cdot c_e \cdot dT \Rightarrow \Delta Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$; por lo que cualquier variación de la temperatura de un sistema será consecuencia de los intercambios de calor que realice dicho sistema.

En ocasiones, los intercambios de calor también pueden producir cambios de estado físico de agregación, en cuyo caso la expresión que nos regula estos intercambios es:

$$dQ = dm \cdot c_{\text{latente}} \Rightarrow \Delta Q = \Delta m \cdot c_{\text{latente}}$$

Con las dos expresiones de intercambios de calor y trabajo, la expresión matemática del primer principio quedará:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \Rightarrow \Delta U = m \cdot c_e \cdot \Delta T - P \cdot \Delta V, \text{ y así: } (U_2 - U_1) = m \cdot c_e \cdot (T_2 - T_1) - P \cdot (V_2 - V_1)$$

PROCESOS A PRESIÓN CONSTANTE. LA ENTALPÍA: H

Si el proceso tiene lugar a presión constante $dU = dQ + dW$ (si se tiene en cuenta solamente el trabajo de expansión $dW = -P \cdot dV$) siendo Q_p el calor intercambiado a presión constante

$$dU = dQ_p - P \cdot dV \Rightarrow \text{expresado como incrementos es: } \Delta U = \Delta Q_p - P \cdot \Delta V,$$

donde al integrar entre los estados 1 y 2:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ_p - \int_1^2 P \cdot dV$$

$$(U_2 - U_1) = \Delta Q_p - P \cdot (V_2 - V_1) \Rightarrow \Delta Q_p = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1;$$

$$\Delta Q_p = U_2 + P \cdot V_2 - U_1 - P \cdot V_1 \Rightarrow \Delta Q = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

donde, para simplificar introducimos una nueva función termodinámica, la ENTALPÍA:

$H = U + P \cdot V$, que se define, por tanto, como **“La cantidad de calor que intercambia un sistema a presión constante”**. Es también una función de estado, ya que depende de U, P y V, que son todas ellas funciones de estado, y dado que U, y V son magnitudes extensivas, H también lo será. Tiene gran importancia en Química ya que muchos procesos se realizan a presión constante, la mayoría de ellos a la presión atmosférica.

Como consecuencia de la introducción del concepto de entalpía, el calor intercambiado por un proceso será:

$$\left. \begin{array}{l} H_1 = U_1 + P \cdot V_1 \\ H_2 = U_2 + P \cdot V_2 \end{array} \right\} \text{ y así: } \Delta Q_p = H_2 - H_1$$

es decir, que la variación del calor en un proceso que tiene lugar a presión constante es igual a la variación de

entalpía, y es, por tanto una función de estado que dependerá solo de los estados inicial y final del sistema.

La introducción de esta nueva función termodinámica es de gran importancia en Química, ya que en los procesos químicos que tengan lugar a presión constante (la mayoría de ellos) el intercambio de calor que tenga lugar en ellos va a depender exclusivamente de los estados inicial y final de los mismos, y no del camino seguido en ese proceso.

Si aplicamos esto a una reacción química, diremos que "**El calor intercambiado en cualquier reacción que se realice a presión constante es el mismo tanto si la reacción se realiza directamente como si lo hace en varias etapas**", o bien "**El calor total intercambiado en cualquier reacción química es igual a la suma de los calores intercambiados en todos los procesos intermedios**". Estos enunciados se conocen con el nombre de **LEY DE HESS**, la cual fue enunciada a partir de datos experimentales antes de que fuera establecido el primer principio de la termodinámica.