

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.

SEGUNDO PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA

INTRODUCCIÓN

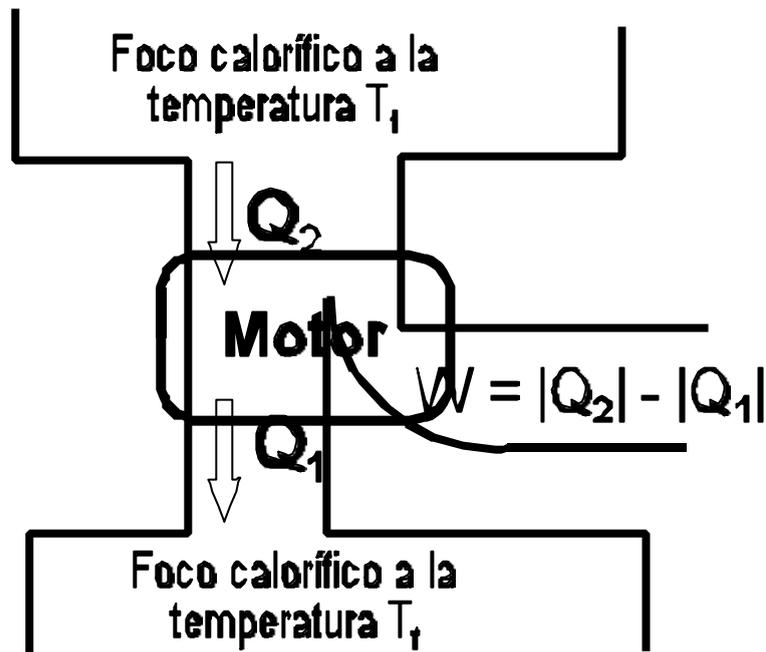
La sociedad industrial necesita utilizar energía, la cual es necesario buscar en todas las fuentes posibles para transformarla en un tipo de energía directamente utilizable que por lo general es energía mecánica.

Solamente la energía hidráulica permite utilizar directamente su potencia mecánica, el resto de las fuentes de energía son fundamentalmente combustibles fósiles que almacenan gran cantidad de energía en forma de energía interna, la cual es preciso liberar. Esta liberación es, esencialmente, una transformación de la energía interna en otros tipos de energía, sobre todo energía calorífica la cual posteriormente se transformará en energía mecánica.

ENERGÍA INTERNA , ENERGÍA CALORÍFICA O ELÉCTRICA , ENERGÍA MECÁNICA

La primera transformación presenta pocas dificultades ya que en la mayoría de los casos se trata de combustiones.

Mayores dificultades entraña la segunda transformación: de energía calorífica o eléctrica en energía mecánica ya que requiere siempre un tipo de motor: máquina de vapor, motor de gasolina, eléctrico, etc. el cual debe tener siempre el mayor rendimiento posible. La realidad demuestra sin embargo que solamente se aprovecha entre el 5 y el 30% de la energía. Las mayores pérdidas se producen en forma de calor a través del escape, pérdidas que siempre existen y que por ello es imposible que todo el calor se transforme en trabajo mecánico pues siempre se pierde algo por el escape.



El segundo principio de la termodinámica establece esta imposibilidad de transformar íntegramente todo el calor en trabajo mecánico.

El primer principio de la termodinámica imponía exclusivamente la relación entre el trabajo mecánico y el calor estableciendo que cualquier trabajo mecánico se realizaría siempre por el consumo de calor. Además, este principio no impide pensar en la posibilidad de ciertos procesos termodinámicos en los que aunque se conserva la energía en la realidad no ocurren: un río que se hiele en verano al proporcionar calor al medio ambiente, un cuerpo frío que ceda calor a otro más caliente con el que ponga en contacto, etc.

El segundo principio de la termodinámica es mucho más restrictivo que el primero ya que establece la imposibilidad de transformar íntegramente el calor en energía mecánica. Este principio se ocupa también de estos procesos que no pueden ocurrir en la naturaleza, aunque cumplan el primer principio.

ENUNCIADO DEL SEGUNDO PRINCIPIO

El segundo principio se enuncia de diferentes formas, las cuales en esencia indican la misma cosa.

Enunciado de Clausius: *Para que el calor se transforme en energía mecánica realizando un trabajo es necesario un desnivel térmico, es decir, un foco caliente y otro frío. O bien: Es imposible la existencia de un móvil perpetuo de segunda especie. (Un móvil de segunda especie es cualquier máquina capaz de transformar el calor en trabajo sin que exista una diferencia de temperatura entre sus focos).*

Enunciado de Kelvin: No existe una máquina capaz de producir trabajo a partir del calor extraído de una sola fuente. O bien, no existe una máquina que transforme íntegramente el calor en energía mecánica.

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Máquina térmica: Es cualquier dispositivo que transforme el calor en energía mecánica.

Rendimiento de una máquina térmica: Es el trabajo mecánico obtenido por cada unidad de calor absorbido por la máquina.

$$R = \frac{Q_{\text{ganado}} - Q_{\text{cedido}}}{Q_{\text{ganado}}}$$

Transformaciones isobáricas: Son aquellas que tienen lugar a presión constante.

Vienen regidas por la ecuación siguiente:

$$\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$$

Transformaciones isotérmicas: son aquellas que se realizan a temperatura constante.

Vienen regidas por la ecuación siguiente:

$$P \cdot V = P' \cdot V'$$

Transformaciones isocóricas: Son aquellas que tienen lugar a volumen constante:

Vienen regidas por la ecuación siguiente:

$$\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'}$$

Transformaciones adiabáticas: Son aquellas que se realizan sin que exista intercambio de calor con el exterior.

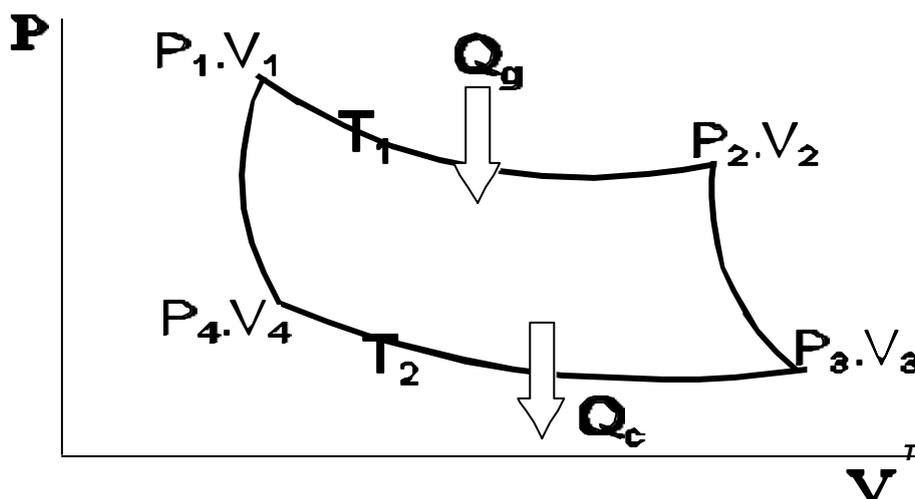
Transformaciones espontáneas: Son aquellas que se producen en un sistema sin que actúe ningún agente exterior.

Transformaciones no espontáneas: Son aquellas que para que tengan lugar es necesario que sobre el sistema actúe algún agente exterior al sistema.

Transformaciones reversibles: Son aquellas que se realizan de tal forma que en cualquier momento puede cambiarse el sentido de la transformación sin más que variar infinitamente poco las condiciones exteriores. Son transformaciones ideales.

Transformaciones irreversibles: Son todas las demás transformaciones. Son todas las que tienen lugar en la naturaleza.

EL CICLO DE CARNOT



Sadi Carnot (1796 - 1832) estudió las máquinas térmicas prescindiendo de los detalles del funcionamiento mecánico de las mismas y centrandó su atención en el funcionamiento teórico de las mismas.

El motor o máquina

térmica coge una determinada cantidad de calor (Q_{ganado}) del foco caliente y le cede una cantidad de calor (Q_{cedido}) al foco frío.

La diferencia entre el calor absorbido por el motor y el cedido al foco frío corresponde a la cantidad de calor que ese motor transforma en trabajo: $W = |Q_{\text{ganado}}| - |Q_{\text{cedido}}|$ y así, el rendimiento de este motor será, por

tanto: $R = \frac{W}{Q_{\text{ganado}}} = \frac{Q_{\text{ganado}} - Q_{\text{cedido}}}{Q_{\text{ganado}}}$

donde, teniendo en cuenta el criterio de signos: positivo para el calor absorbido o ganado y negativo para el calor

perdido o cedido por el sistema, nos quedará: $R = \frac{|Q_{\text{GANADO}}| - |Q_{\text{CEDIDO}}|}{|Q_{\text{GANADO}}|}$

y por tanto, el motor óptimo será aquel que ceda la menor cantidad posible de calor al foco frío.

El ciclo de Carnot no es más que la representación esquemática del funcionamiento de un motor ideal:

El rendimiento de este motor depende exclusivamente de las temperaturas de los focos caliente y frío, y viene

dado por la expresión: $R = \frac{Q_{\text{GANADO}} + Q_{\text{CEDIDO}}}{Q_{\text{GANADO}}} = \frac{T_{\text{CALIENTE}} - T_{\text{FRIO}}}{T_{\text{CALIENTE}}}$ de donde: $-\frac{T_{\text{FRIO}}}{T_{\text{CALIENTE}}} = \frac{Q_{\text{CEDIDO}}}{Q_{\text{GANADO}}}$

por lo que: $\frac{Q_{\text{GANADO}}}{T_{\text{CALIENTE}}} = -\frac{Q_{\text{CEDIDO}}}{T_{\text{FRIO}}}$ y así: $\frac{Q_{\text{GANADO}}}{T_{\text{CALIENTE}}} + \frac{Q_{\text{CEDIDO}}}{T_{\text{FRIO}}} = 0$

Es decir, que para el cálculo teórico: $\dot{a} \frac{Q}{T} = 0$

pero teniendo en cuenta que en cualquier proceso siempre van a existir otras pérdidas de calor y/o energía, resultará que el calor total cedido al foco frío más las pérdidas será mayor que el calor teórico que resulta del ciclo de Carnot, por lo que la cantidad de calor transformado en trabajo debe ser menor que en ciclo teórico, y así el cociente entre los calores antes expuesto será menor que el correspondiente a las temperaturas, y así:

$$\frac{Q_{\text{ganado}} - Q_{\text{cedido}}}{Q_{\text{ganado}}} \neq \frac{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}}} \quad \text{de donde} \quad \frac{Q_{\text{cedido}}}{Q_{\text{ganado}}} \neq \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}}}$$

y de ahí: $\frac{Q_{\text{cedido}}}{T_{\text{frío}}} \neq \frac{Q_{\text{ganado}}}{T_{\text{caliente}}} \quad \text{Y} \quad \frac{Q_{\text{ganado}}}{T_{\text{caliente}}} + \frac{Q_{\text{cedido}}}{T_{\text{frío}}} \neq 0$ es decir, que para cualquier

ciclo no ideal se cumple que: $\sum \frac{Q}{T} \neq 0$

ESCALA ABSOLUTA DE TEMPERATURAS

Cómo se ha visto, el rendimiento de cualquier motor que opere según el ciclo de Carnot entre dos temperaturas dadas tiene siempre el mismo rendimiento y este hecho fue utilizado por Kelvin para definir la escala de temperaturas independientemente de cualquier sustancia.

Así, para el ciclo de Carnot teníamos que:
$$\frac{Q_{cedido}}{Q_{ganado}} = \frac{T_{frío}}{T_{caliente}}$$

por lo que midiendo las cantidades de calor que el sistema gana y cede, pueden determinarse las temperaturas.

Si tenemos un motor de Carnot que trabaje entre las temperaturas de congelación y ebullición del agua: $T_{caliente} - T_{fría} = 100^\circ \text{C}$ se ha determinado experimentalmente que por cada 1000 calorías que el sistema toma del foco caliente cede 732 al foco frío (al ser calor cedido son -732), y por tanto

$$\frac{732}{1000} = \frac{T_{frío}}{T_{caliente}} \quad \text{pero como: } T_{caliente} - T_{frío} = 100: \quad \frac{T_{frío}}{100 + T_{frío}} = \frac{732}{1000}$$

resulta: $1000 \cdot T_{frío} = 73200 + 732 \cdot T_{frío}$ y de ahí $T_{frío} = 273,13$ lo cual nos indica que la temperatura fría, que es la de solidificación del agua, es de 273,13°K, y si sabemos que medida en °C corresponde a 0°C, ambas debe ser la misma, por lo que:

$$0^\circ\text{C} = 273,13^\circ\text{K}$$

LA ENTROPÍA

Cualquier proceso mecánico de la vida ordinaria tiene lugar siempre progresando hacia estados de menor energía potencial -Berthelot y Thompson (1870) pensaron que los procesos químicos seguían el mismo comportamiento. Así, establecieron que las reacciones químicas evolucionaban de manera espontánea en el sentido que se liberase calor (el sistema evolucionaría hacia contenidos energéticos menores), es decir, las reacciones exotérmicas serían espontáneas. Sin embargo, esta conclusión no es del todo correcta ya que existen procesos endotérmicos que sin embargo, son espontáneos, como es el caso de la disolución de muchas sales de amonio.

Por consiguiente, la absorción o desprendimiento de calor no puede usarse como único criterio para decidir si se producirá o no una reacción. Es necesario algo más que la simple aplicación del primer principio de la termodinámica: se necesita el segundo principio de la termodinámica

Como hemos visto, en cualquier ciclo de Carnot, que es un ciclo teórico se definía el cociente:

$$\frac{Q_{ganado \text{ o } cedido}}{T_{caliente \text{ o } frío}}$$

en el que se representa el intercambio de calor (ΔQ) que tiene lugar en una parte del ciclo

partido por la temperatura a la que se produce ese intercambio

Pues bien, a ese cociente, se le denomina ENTROPÍA y se representa por ΔS :

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{es decir: } S_2 - S_1 = \frac{\Delta Q}{T}$$

pero si queremos referir esto a pasos infinitamente pequeños, tendremos que pasar de incrementos a derivadas y

así: $\Delta S = \int_a^b \frac{dQ}{T}$ La cual entre dos puntos a y b se resolverá por medio de la

integral definida: $S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$

Esta definición de la entropía se realiza para las transformaciones ideales (reversibles), pero en la realidad, no existen transformaciones reversibles, pues en todos los fenómenos siempre se producen pérdidas de calor hacia el exterior, calor éste que no es recuperable, por lo que ninguna transformación será reversible.

Por lo tanto tendremos: $\left(\frac{AQ}{T}\right)_{ideal} \leq \left(\frac{AQ}{T}\right)_{Real}$ pero como $S_b - S_a = \left(\frac{AQ}{T}\right)_{ideal}$

resultará que en cualquier proceso no ideal: $S_b - S_a \leq \left(\frac{AQ}{T}\right)_{Real}$

donde el caso límite que se puede dar es aquel en el cual el motor o máquina térmica de Carnot funcione de tal manera que todo el calor que toma del foco caliente lo ceda al foco frío, es decir, que no transforme nada del calor

en trabajo, y así: $\left(\frac{AQ}{T}\right)_{Real} = 0$ es decir, que $\Delta Q = 0$, por lo que: $S_b - S_a = 0$, y así:

$$S_b = S_a$$

por lo que en cualquier evolución que sufra un sistema, la entropía del mismo siempre aumenta.

Puesto que en las evoluciones materiales siempre se acaba llegando al estado más probable, que es el de equilibrio, y dado que cualquier evolución se realiza siempre con un aumento de entropía, ello nos indica que el estado más probable es aquel de máxima entropía.

Además, el estado al que tenderá a evolucionar el sistema será aquel en el cual existan menos "ataduras" o leyes que tengan que cumplir, es decir, que cualquier sistema tenderá a evolucionar siempre hacia el estado más desordenado.

Así, la entropía, la probabilidad y el orden son funciones que están relacionadas ya que dentro de todas las modificaciones que se puedan producir en un sistema tendrá lugar con más frecuencia la que sea más probable, que será la que haga evolucionar al sistema hacia estados en los que tenga menos leyes que cumplir o lo que es lo mismo, aquella en la que el aumento de entropía sea mayor.

CÁLCULO DE LAS VARIACIONES DE ENTROPÍA

La entropía se ha definido como $dS = \frac{dQ}{T}$, por lo que hemos de tener en cuenta el tipo de proceso que tenga lugar. Los dos más usuales son aquellos en los que el intercambio de calor da lugar a un cambio de estado o bien una variación de temperatura.

A) Intercambios de calor con cambio de estado: En este caso, el proceso se realiza a temperatura constante y el calor intercambiado es: $dQ = dm \cdot c_{latente}$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} ; \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{C_{latente} \cdot dm}{T} \text{ y al integrar } S_2 - S_1 = \frac{m \cdot C_{latente}}{T}$$

B) Intercambios de calor con variación de temperatura:, en cuyo caso el calor intercambiado es : $dQ = m \cdot c_e \cdot dT$

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} ; \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{m \cdot c_{esp} dT}{T} ; \int_1^2 dS = m \cdot c_{esp} \cdot \int_1^2 \frac{dT}{T} \text{ donde, al}$$

integrar nos queda $S_2 - S_1 = m \cdot c_{esp} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Al combinar en una sola ecuación las expresiones del primero y del segundo principio de la Termodinámica:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Primer Principio de la Termodinámica: } dQ = dU + p \cdot dV \\ \text{Segundo Principio de la Termodinámica: } dS = \frac{dQ}{T} ; dQ = T \cdot dS \end{array} \right\}$$

y al igualar dQ en ambas nos queda: $dU + P \cdot dV = T \cdot dS$

donde, teniendo en cuenta la definición de ENTALPÍA. $H = U + P \cdot V$ a presión constante, nos quedará:
 $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$ o bien: $dH = dU + P \cdot dV$ y al sustituir en la ecuación anterior, nos quedará:

$$\left. \begin{array}{l} dU + P \cdot dV = T \cdot dS \\ dH = dU + P \cdot dV \end{array} \right\} dH = T \cdot dS, \text{ es decir : } dH - T \cdot dS = 0$$

ecuación que expresada en forma de incrementos nos quedará: $\Delta H - T \cdot \Delta S = 0$ y de ahí:

$$H_2 - H_1 - T \cdot (S_2 - S_1) = 0 ; H_2 - H_1 - T \cdot S_2 + T \cdot S_1 = 0$$

agrupando: $(H_2 - T \cdot S_2) - (H_1 - T \cdot S_1) = 0$ donde al llamar: $G = H - T \cdot S$ resulta: $G_2 - G_1 = 0$.

Así, hemos definido una nueva función o variable termodinámica: G, llamada ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, la cual es también una función de estado. En ella se incluyen todas las variables que nos indican la viabilidad o no de un proceso: ΔH e ΔS los cuales hemos de tener en cuenta para poder afirmar si un proceso va a evolucionar espontáneamente o no, y que son:

ΔH : su variación depende fundamentalmente de los enlaces rotos y formados en el proceso En general podemos decir que cualquier proceso evolucionará siempre que sea posible hacia estados de menor contenido energético, por lo que un valor negativo de ΔH favorece la tendencia de una reacción a producirse espontáneamente, ya que hace que el valor de ΔG sea más negativo

ΔS : El él se incluye la influencia de la entropía, que es una medida del desorden del sistema, y sabemos que cualquier evolución de un sistema es tanto más probable cuanto más aumente el desorden del mismo. La evolución de este término puede evaluarse cualitativamente teniendo en cuenta que viene favorecido ya sea por

el aumento del número de especies químicas presentes o por la disminución de la rigidez de los enlaces. Menor en los gases que en los líquidos y en éstos que en los sólidos, por ello podemos establecer dos puntos de referencia:

- a) Si el número de especies químicas existentes en los productos de la reacción es mayor que en los reactivos, será también mayor el desorden, por lo que contribuirá a un aumento de la entropía (ΔS) y con ello, a una disminución de la Energía libre de Gibbs (ΔG)
- b) El otro factor que nos puede indicar las variaciones de entropía es la libertad de movimientos de los átomos dentro de la molécula. Así, cuanto más rígidos sean los enlaces dentro de una molécula, menos libertad de movimientos tendrán los átomos que la formen. Por ello, la entropía de un sistema aumentará cuando al producirse la reacción se formen enlaces menos rígidos. En general se puede decir que en paso de sólido a líquido y de este a vapor, disminuye la rigidez de los enlaces, por lo que aumentará la entropía (ΔS) y por tanto disminuirá la Energía libre de Gibbs (ΔG)

Por todo ello, en la evolución de cualquier proceso los valores de la Energía libre de Gibbs (ΔG) son:

$\Delta G < 0$ el cual nos indica que el proceso se producirá espontáneamente.

$\Delta G > 0$ el cual nos indica que es espontáneo el proceso contrario y

$\Delta G = 0$ el cual nos indica que el proceso está en equilibrio