

BLOQUE III

TERMODINÁMICA QUÍMICA

1. ¿Qué es la termodinámica química?

La termodinámica química es la rama de la química que estudia:

- Los intercambios de energía entre un sistema y su entorno
 - La **evolución energética** de las reacciones químicas
 - La **dirección y espontaneidad** de los procesos
 - Las **condiciones de equilibrio químico**
- Es una ciencia **macroscópica**: no explica cómo ocurre una reacción, sino **si puede ocurrir y con qué balance energético**.

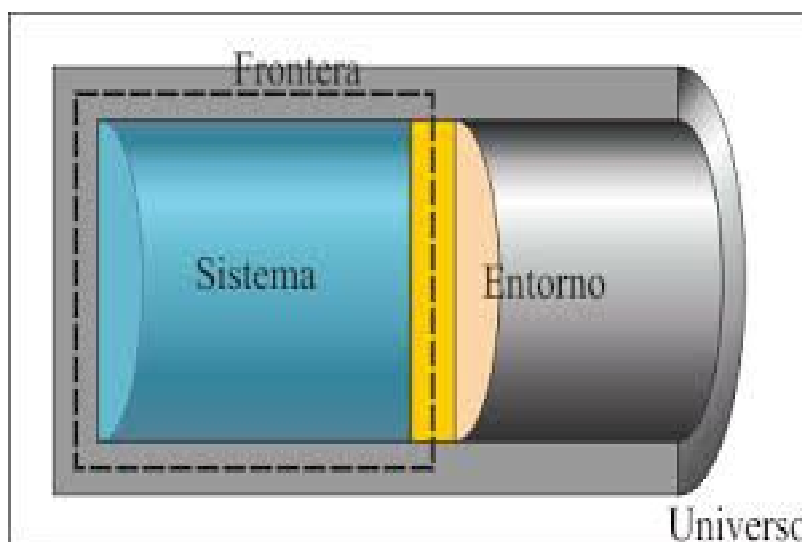
2. Sistema, entorno y universo

- **Sistema**: porción del universo que se estudia.
- **Entorno**: todo lo que rodea al sistema.
- **Universo** : sistema + entorno.

Tipos de sistemas: Abierto, Cerrado y Aislado

TIPO DE SISTEMA	INTERCAMBIA MATERIA	INTERCAMBIA ENERGÍA
ABIERTO	SI	SI
CERRADO	NO	SI
AISLADO	NO	NO

Ejemplo clave de examen: Un Termo Ideal → Sistema Aislado



3. Variables termodinámicas: Ecuaciones de Estado

Una **ecuación de estado** es una **relación matemática** que conecta **variables macroscópicas** que describen el estado de un sistema termodinámico, normalmente:
Describen el estado del sistema **sin importar el camino seguido**

– **Ejemplos:**

- Presión (P)
- Volumen (V)
- Temperatura (T)
- Energía interna (U)
- Entalpía (H)
- 10.- Entropía (S)
- Energía libre de Gibbs (G)

Gas ideal: modelo fundamental

– **Hipótesis del gas ideal**

Un gas se comporta como **ideal** cuando:

- Las partículas tienen **volumen despreciable**
- No existen **fuerzas intermoleculares**
- Los choques son **elásticos**
- La energía cinética media depende solo de T

– **Este modelo es válido:**

- A **baja presión**
- A **alta temperatura**

Ecuación del gas ideal

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

donde:

- **P:** presión (Pa)
- **V:** volumen (m³)
- **n:** número de moles (mol)
- **R** = Constante $\rightarrow 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- **T:** temperatura absoluta (**K**) , La temperatura **SIEMPRE** debe estar en **kelvin**.

Justificación teórica

Desde la teoría cinético-molecular:

- Al aumentar **T**, aumenta la **energía cinética** de las partículas
- Esto incrementa la **frecuencia e intensidad de los choques**
- Como resultado, **aumenta la presión**
- Matemáticamente:

$$P \propto \frac{n \cdot T}{V} \quad \rightarrow \quad P \cdot V \propto n \cdot T$$

- La constante de proporcionalidad es **R**, dando lugar a la ecuación final.

Ley de Charles

Estado Inicial

Presión Constante

V_1

t_1

Estado Final

V_2

t_2

Volumen	Temperatura
V_1	t_1
V_2	t_2

■ A mayor temperatura aplicada al gas, mayor es su volumen, siendo la presión constante
 ■ Volumen y temperatura son magnitudes directamente proporcionales.

$$\frac{V_1}{t_1} = \frac{V_2}{t_2}$$

3.1 Clasificación

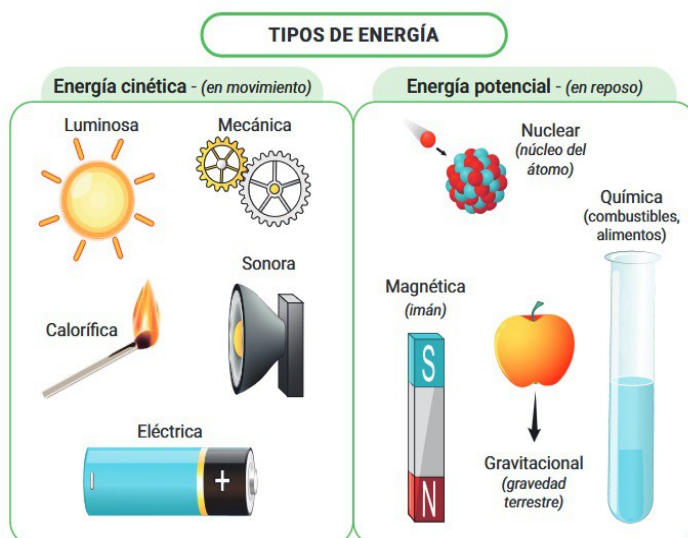
- **Extensivas:** dependen de la cantidad de materia (U, H, S, V, masa)
- **Intensivas:** no dependen de la cantidad (P, T, densidad)
- Al duplicar el sistema:
- **U, H, S → se duplican y T, P → permanecen constantes**

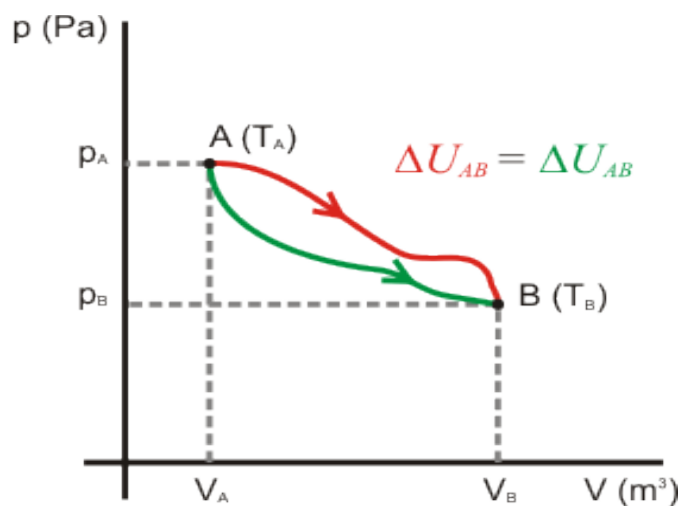
4. Energía interna (U)

La energía interna (U) es la energía total microscópica del sistema:

- Energía cinética de traslación, rotación y vibración
- Energía potencial de enlaces químicos e interacciones
- No se puede medir U absoluta, solo su **variación**:

$$\Delta U = U_f - U_i$$





5. Primera Ley de la Termodinámica

Principio de conservación de la energía

- La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma.

$$\Delta U = q + w$$

- **Donde:**
- **Q** = calor intercambiado
- **W** = trabajo realizado

5.1 Criterio de signos (MUY IMPORTANTE)

MAGNITUD	SIGNO	SIGNIFICADO
$Q > 0$	+	Sistema absorbe calor
$Q < 0$	-	Sistema cede calor
$W > 0$	+	El entorno realiza trabajo sobre el sistema
$W < 0$	-	El sistema realiza trabajo sobre el entorno

5.2 Trabajo termodinámico (trabajo de expansión)

En química, el trabajo más habitual es el **trabajo presión-volumen**:

$$W = -P \cdot \Delta V$$

- Si el gas **se expande** $\rightarrow \Delta V > 0 \rightarrow W < 0$
- Si el gas **se comprime** $\rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow W > 0$
- Unidades: $L \cdot atm \rightarrow$ se convierte a J
- **1 L·atm = 101,3 J**

6. Procesos termodinámicos

PROCESO	CONDICIÓN
Isotérmico	T constante
Isobárico	P constante
Isocórico	V constante
Adiabático	Q = 0

- En procesos isocóricos:

$$\Delta U = Q \quad (\text{no hay trabajo porque } \Delta V = 0)$$

7. Entalpía (H)

La entalpía es el **calor intercambiado a presión constante**

- Se define como:

$$H = U + P \cdot V$$

- Variación de entalpía

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$$

- En **condiciones habituales de laboratorio** (presión constante):

$$\Delta H = Q_p$$

8. Reacciones exotérmicas y endotérmicas

TIPO	SIGNO ΔH	INTERPRETACIÓN
Exotérmica	$\Delta H < 0$	Libera calor
Endotérmica	$\Delta H > 0$	Absorbe calor

9. Entalpía estándar

Condiciones estándar:

- P = 1 atm
- T = 25 °C (298 K)
- Sustancias en su estado estándar

9.1 Entalpía estándar de formación (ΔH_f°)

Variación de entalpía al formar **1 mol** de sustancia a partir de sus elementos en estado estándar.

Por convenio: $\Delta H_f^\circ(\text{elemento estándar}) = 0$

Cálculo de la entalpía de reacción

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

v = coeficientes estequiométricos

9.2.- Ley de Hess

La **ley de Hess** establece que la **variación de entalpía** asociada a una reacción química es **independiente del camino seguido** y depende únicamente del **estado inicial y del estado final** del sistema.

- Esto implica que, aunque una reacción pueda transcurrir en una sola etapa o en varias etapas intermedias, el valor de la variación de entalpía global será siempre el mismo.

9.3.- Fundamento termodinámico

- La ley de Hess se fundamenta en que la **entalpía (H)** es una **función de estado**.
- Las funciones de estado dependen exclusivamente del estado inicial y del estado final del sistema, y **no del proceso seguido** para pasar de uno a otro.
- Como consecuencia, si una reacción global puede expresarse como la suma algebraica de varias reacciones parciales, la variación de entalpía total será la suma algebraica de las variaciones de entalpía correspondientes a cada una de esas reacciones.

9.4.- Consecuencias operativas de la ley de Hess

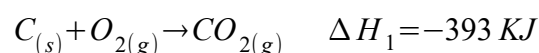
Cuando se trabaja con ecuaciones termoquímicas, deben aplicarse las siguientes reglas:

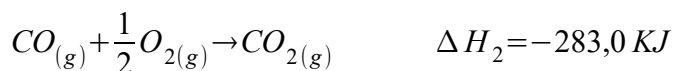
- Si una reacción se **invierte**, el **signo de la variación de entalpía cambia**.
- Si una reacción se **multiplica por un número**, la variación de entalpía se **multiplica por ese mismo número**.
- Si varias reacciones se **suman**, las variaciones de entalpía se **suman algebraicamente**.
- Estas reglas permiten obtener la variación de entalpía de una reacción que no puede medirse directamente a partir de otras reacciones conocidas.

9.5.- Aplicación de la ley de Hess: ejemplo resuelto

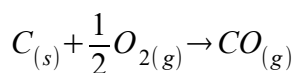
- Se conocen las siguientes reacciones termoquímicas:

Reacción (1):

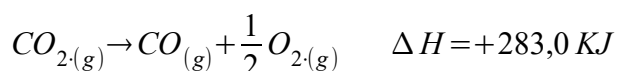


Reacción (2):**Objetivo:**

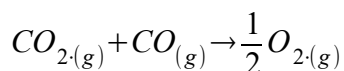
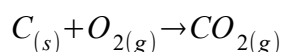
- Calcular la variación de entalpía de la reacción:

**Paso 1. Adecuación de las ecuaciones**

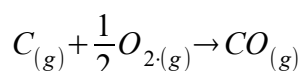
- La reacción buscada no aparece directamente, por lo que es necesario combinar las ecuaciones dadas.
Para ello, se invierte la reacción (2):

**Paso 2. Suma de las ecuaciones termoquímicas:**

- Se suman la reacción (1) y la reacción (2) invertida:



- Al sumar, el CO₂ (g) aparece en ambos lados y se simplifica, obteniéndose:

**Paso 3. Cálculo de la variación de entalpía**

La variación de entalpía total será la suma algebraica de las variaciones de entalpía parciales:

$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} + 283,0 \text{ kJ} = -110,5 \text{ kJ}$$

Resultado final:

La variación de entalpía de la reacción es: $\Delta H = -110,5 \text{ kJ}$

- La reacción es **exotérmica**, ya que la variación de entalpía es negativa.

9.6.- Relación con las entalpías estándar de formación

La ley de Hess permite expresar la variación de entalpía de una reacción química en función de las **entalpías estándar de formación** de reactivos y productos:

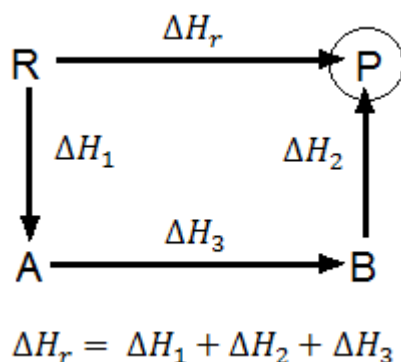
$$\Delta H^\circ(\text{reacción}) = \sum v \cdot \Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \sum v \cdot \Delta H^\circ_f(\text{reactivos})$$

- Esta expresión es una aplicación directa de la ley de Hess, ya que considera la reacción global como la suma de reacciones de formación.

9.7.- Importancia de la ley de Hess

La ley de Hess permite:

- Calcular variaciones de entalpía de reacciones no medibles experimentalmente.
- Determinar el carácter endotérmico o exotérmico de una reacción.
- Resolver ejercicios termoquímicos de forma sistemática y rigurosa.



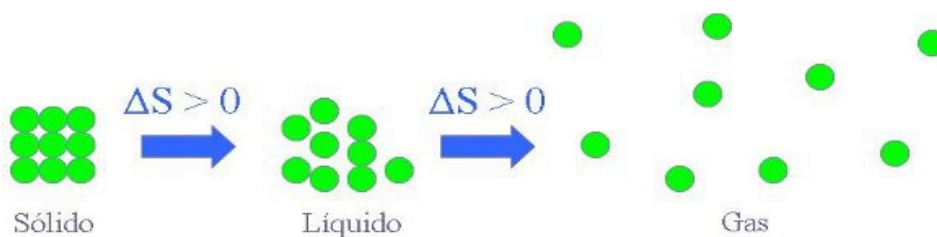
- La variación de entalpía de una reacción es independiente del camino seguido

10. Entropía (S)

La **entropía** mide el **grado de desorden o dispersión de la energía**.

$$\Delta S = S_f - S_i$$

- **Tendencias generales**
- La entropía aumenta cuando:
- Sólido → líquido → gas
- Aumenta la temperatura
- Aumenta el número de moles gaseosos



10.1.- Definición termodinámica de entropía

La **entropía (S)** es una **función de estado** que permite cuantificar el grado de dispersión de la energía en un sistema y el sentido de los procesos termodinámicos.

- Desde el punto de vista termodinámico, la **variación de entropía** en un proceso **reversible** se define como el cociente entre el **calor intercambiado reversiblemente** y la **temperatura absoluta** a la que tiene lugar dicho intercambio:

11.- Segunda Ley de la Termodinámica

En todo proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta.

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Donde:

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

11.1.- Relación de Clausius (cambio de entropía en procesos reversibles)

La **Relación de Clausius** surge al estudiar el **Segundo Principio de la Termodinámica**, cuando se introduce una nueva magnitud física llamada **entropía (S)**.

- Su objetivo es **cuantificar** de forma matemática lo que el segundo principio expresa de manera cualitativa: no toda la energía térmica se puede transformar en trabajo y los procesos naturales tienen un sentido preferente.
- La relación de Clausius proporciona la definición termodinámica formal de la entropía.

Entropía como función de estado

Antes de introducir la relación de Clausius, es fundamental entender que:

- **La entropía es una función de estado**
- Su variación, ΔS , solo depende del estado inicial y final, no del camino seguido
- **Esto es clave porque el calor Q:**
- **NO** es función de estado
- **SÍ** depende del proceso seguido
- La relación de Clausius resuelve este problema introduciendo el concepto de **calor reversible**.

11.2.- Proceso reversible e irreversible

Proceso reversible:

- Se realiza de forma infinitamente lenta
- El sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio
- Puede invertirse sin dejar cambios en el sistema ni en el entorno

Proceso irreversible

- Es el proceso real
- Aparecen rozamientos, gradientes finitos de temperatura, expansión libre, etc.
- No puede invertirse sin dejar efectos en el entorno
- **La relación de Clausius solo es válida usando calor reversible**, incluso aunque el proceso real sea irreversible.

11.3.- Enunciado de la Relación de Clausius:

La **definición matemática de la entropía** para un proceso reversible es:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- donde:
- ΔS es el cambio de entropía ($J \cdot K^{-1}$)
- δQ_{rev} es el calor intercambiado **reversiblemente**
- T es la temperatura absoluta (en kelvin)

11.4.- Significado físico de la relación de Clausius

Esta expresión indica que:

- El cambio de entropía **depende del calor intercambiado**
- **Cuanto mayor sea la temperatura**, menor será el incremento de entropía para un mismo calor
- La entropía mide la **dispersión de la energía térmica**

11.5.- Aplicación práctica en Bachillerato

- La relación de Clausius se aplica principalmente a:

a) Procesos isotermos reversibles

Si T es constante:
$$\Delta S = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

b) Cambios de fase

Durante un cambio de estado:

- La temperatura permanece constante
- El calor intercambiado es el **calor latente**

$$\Delta S = \frac{Q_{cambio}}{T} = \frac{n \cdot \Delta H}{T}$$

c) Reacciones químicas

Usando entropías molares estándar:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{productos} - \sum S^\circ_{reactivos}$$

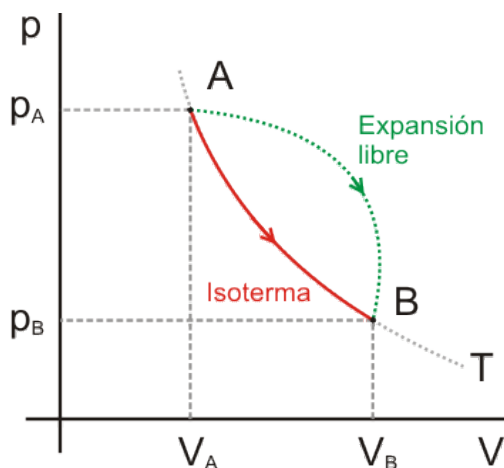
11.6.- Relación de Clausius y procesos irreversibles

Aunque la entropía se define usando **procesos reversibles**, se cumple que:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0 \quad \text{para todo proceso espontáneo.}$$

11.7.- Expansión isotérmica reversible de un gas ideal

- **Gas ideal**: cumple $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
- **Isotérmica**: la temperatura **permanece constante**
- **Reversible**: el proceso ocurre infinitamente despacio, pasando por estados de equilibrio



Comportamiento energético del proceso

En una **expansión isotérmica de un gas ideal**:

- La energía interna del gas ideal **solo depende de la temperatura**
- Como $T = \text{constante} \rightarrow \Delta U = 0$
- Aplicando el **primer principio**: $\Delta U = Q - W$
- Como $\Delta U = 0$
- Entonces: $Q = W$ Todo el calor absorbido se transforma en trabajo.

11.8.- Cálculo del trabajo en una expansión isotérmica reversible

- Partimos de la ecuación del gas ideal:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$V_1, V_2 \rightarrow W = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

11.9.- Calor intercambiado

Como vimos antes

$$Q_{rev} = W \quad \text{Por tanto:}$$

$$Q_{rev} = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

12.- Cálculo de la variación de entropía

- Usamos la **definición de entropía**:
- Como el proceso es **isotérmico**, T es constante:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

- **Sustituyendo el valor del calor:**

$$\Delta S = \frac{1}{T} nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

- **Simplificando: (las T° se eliminan)**

$$\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

12.1.- Interpretación física del resultado

- Signo de la entropía

- Si $V_2 > V_1 \rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \rightarrow \Delta S > 0$ La entropía **aumenta**

- **Significado microscópico:**

Al aumentar el volumen:

- Las moléculas tienen **más espacio**
- Aumenta el número de microestados posibles
- El sistema se vuelve **más desordenado**

- **Ideas clave que suelen preguntar en examen**

- La entropía **solo se define matemáticamente usando procesos reversibles**
- En una expansión isotérmica reversible:
 - $\Delta U = 0$
 - $Q = W$

$$\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

- La entropía **es función de estado**, depende solo de estados inicial y final

13.- Relación entre volumen y presión en un proceso isotérmico

- Para un gas ideal: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
- Si el proceso es **isotérmico**:
- $T = \text{constante}$
- $n = \text{constante}$
- $R = \text{constante}$
- Entonces: $PV = \text{constante}$
- Por tanto: $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$

- Despejamos la relación entre volúmenes: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

13.1.- Sustitución en la expresión de la entropía

- Partimos de: $\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
- Sustituimos usando la relación anterior:

$$\Delta S = nR \cdot \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

- Esta es la **relación equivalente con presiones** para una **expansión isotérmica reversible de un gas ideal**.

13.2.- Interpretación física del resultado

Signo de la entropía:

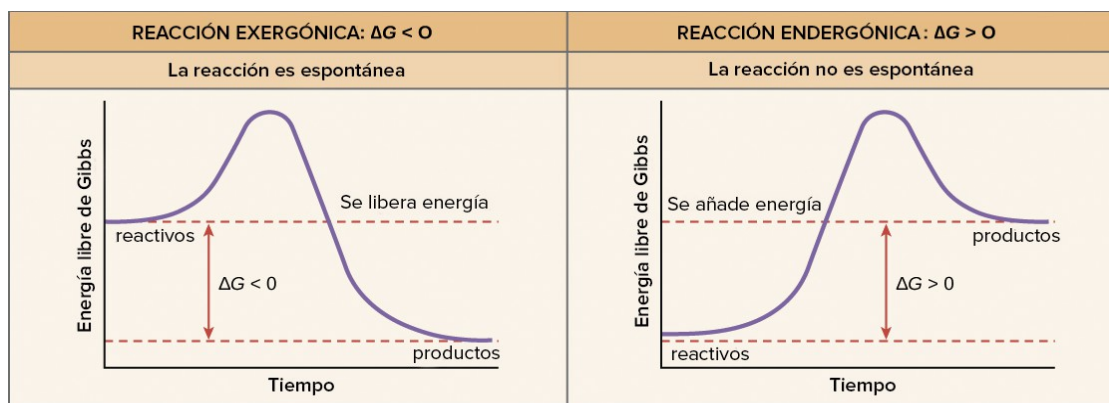
- En una **expansión**:
- La presión disminuye $\rightarrow P_2 < P_1$
- Entonces: $\frac{P_1}{P_2} > 1 \rightarrow \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) > 0 \rightarrow \Delta S > 0$
- La entropía **aumenta**, igual que con la expresión en volúmenes.

14.- Energía libre de Gibbs (G)

Función que combina **energía y desorden**:

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

- (Unidades coherentes: J o kJ, T en Kelvin)



- **Criterio de espontaneidad**

ΔG	PROCESO
$\Delta G < 0$	Espontáneo
$\Delta G = 0$	Equilibrio
$\Delta G > 0$	No espontáneo

- **Este es el criterio más importante en química.**

- **Influencia de la temperatura**

ΔH	ΔS	Espontaneidad
-	+	Siempre espontáneo
+	-	Nunca espontáneo
-	-	Espontáneo a baja T
+	+	Espontáneo a alta T

Energía libre estándar y equilibrio

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln \cdot K$$

- **Relación fundamental entre:**
- Termodinámica
- Equilibrio químico

15.- Relación entre Gibbs y equilibrio

En condiciones estándar:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln \cdot K$$

- **Donde:**
K es la constante de equilibrio
- **Significado físico:**
- Si K es grande → equilibrio desplazado a productos
- Si K es pequeño → predominan reactivos

15.1.- Influencia de la temperatura en el equilibrio (Principio de Le Châtelier)

Si se aumenta la temperatura:

- una reacción **exotérmica** se desplaza a reactivos
- una reacción **endotérmica** se desplaza a productos

15.2.- Justificación matemática: ecuación de Van't Hoff

- Relación fundamental
- Partimos de:

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

- y de:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln \cdot K$$

- combinando:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

- y su forma integrada:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

- **Interpretación**
- Si $\Delta H^{\circ} < 0$: al aumentar T, K disminuye

- Si $\Delta H^\circ > 0$: al aumentar T, K aumenta
- **Ejemplo integrador completo**
- **Reacción exotérmica:** $\Delta H^\circ = -50 \text{ KJ/mol}$
- **Al aumentar la temperatura:**
- el término $-\frac{\Delta H^\circ}{RT}$ disminuye
- **K se hace menor y el equilibrio se desplaza a reactivos**

Coincide con:

- Gibbs
- Van't Hoff
- Le Châtelier

16.1.- Cero Absoluto

El **cero absoluto** es la temperatura mínima posible:

$$T = 0 \text{ K} = -273,15 \text{ °C}$$

- **En esta temperatura:**
- El movimiento térmico de las partículas es **mínimo**
- El sistema alcanza su **máximo orden**
- la entropía toma su **valor mínimo**
- El tercer principio **no dice que se pueda alcanzar** el cero absoluto, sino que describe **qué ocurre si se tiende a él**.

16.2.- Concepto clave: entropía

La **entropía (S)** mide:

El **grado de desorden**

O, de forma más moderna, el **número de microestados** compatibles con un estado macroscópico

- Desde un punto de vista estadístico:

$$S = K \cdot \ln \cdot W$$

- **k** = constante de Boltzmann
- **W** = número de microestados posibles
- Si solo hay **un microestado posible**, entonces: $W = 1 \rightarrow \ln(1) = 0 \rightarrow S = 0$
- Esto es justo lo que ocurre en un **crystal perfecto a 0 K**

¿Por qué se exige un cristal perfecto?

Un **cristal perfecto** es aquel en el que:

- Todas las partículas están colocadas de forma **ordenada**
- No hay defectos estructurales
- Todas las posiciones están perfectamente definidas

En ese caso:

- Solo existe **una forma posible** de organizar las partículas
 - Por tanto, solo hay **un microestado**
 - Luego, la entropía es **cero**
-
- Si el sólido **no es perfecto** (defectos, impurezas, desorden), entonces:

Existen varios microestados posibles

La entropía **no será exactamente cero**, aunque $T \rightarrow 0$

- A medida que **T disminuye**, la entropía **también disminuye**
 - Cuando $T \rightarrow 0$, la entropía **tiende a un valor constante**
 - En un cristal perfecto, ese valor constante es **$S = 0$**
-