

# Termodinámica

La termodinámica es la ciencia que estudia los cambios de energía asociados a las reacciones químicas. Cuando ocurre una reacción química en un sistema, puede ganarse o perderse energía en el proceso; para saber cuánta, tenemos que conocer ciertas cosas antes.

Lo primero ¿qué es un "sistema"? En Química, es "donde ocurren cosas"<sup>1</sup>. Puede ser el tubo de ensayo donde mezclamos dos reactivos o el laboratorio donde estamos trabajando con el tubo de ensayo. O el edificio donde está el laboratorio donde estamos trabajando con el tubo de ensayo. Los límites de un sistema los fijamos nosotros. Eso es importante a la hora de definir en qué tipo de sistema estamos:

- Sistema abierto: los que intercambian materia y energía con el ambiente.
- Sistema cerrado: cuando intercambian sólo energía y no materia.
- Sistemas aislados: cuando no intercambian ni materia ni energía.

Un sistema abierto sería nuestro tubo de ensayo, por cuya boca se escapa el gas producido por la reacción que ocurre en su interior. Si tapáramos el tubo, sería un sistema cerrado (como ves, los nombres tienen su lógica), porque no sale materia, pero aún puede perder o ganar calor a través del cristal.

Los sistemas aislados auténticos son muy raros, porque es difícil evitar absolutamente cualquier intercambio de materia o energía con el exterior. Claro que, como habíamos dicho que nosotros podemos poner los límites del sistema, siempre nos queda decir que el sistema es "todo el universo", de donde no se escapa ni materia ni energía.

### Estado de un sistema químico

El estado de un sistema lo definen determinadas variables físicas (como la presión, el volumen y la temperatura) y químicas (como la composición y la concentración). Además, están una serie de funciones termodinámicas de estado. ¿Y qué es una **función de estado**? Aquella en la que sólo nos fijamos en el valor inicial y en el final, porque no importa cómo han sido los pasos intermedios.

A ver, que esto parece que requiere un ejemplo. Imagina que un señor A le pregunta a otro B cuántas han sido sus ganancias en el último año. Para saberlo, B miraría cuánto tiene ahora, cuánto tenía a principio de año y luego restaría ambas cantidades. Da igual si ese dinero lo ganó de una sola vez, un poco cada mes, o tuvo varias pérdidas por el camino. La función "ganancias" sólo depende de cuánto tenía al principio y cuánto tiene al final.

---

<sup>1</sup> ¡Esta definición, por favor, no la pongas nunca en un examen! Es sólo una forma "vulgar" de explicarlo, con palabras sencillas, para que nos entendamos mejor.

## Cajón de Ciencias

Las funciones de estado que veremos son la energía interna, la entalpía, la entropía, y la energía libre.

Además, tienes que saber que todo sistema termodinámico puede ser **reversible**, si puede pasar del estado inicial al final o viceversa, o **irreversible**, si no se pueden invertir sin la acción de un agente exterior.

### Trabajo mecánico

El trabajo, como seguramente ya sabrás, es sinónimo de transferencia o variación de energía. Para lo que ahora nos interesa, lo trataremos como una forma de transmitir energía de un sistema mecánico a otro. El sistema puede realizar un trabajo o el exterior realizarlo sobre él. Esto normalmente se traduce en que el sistema se expande cuando realiza trabajo o se comprime si lo recibe.

(A partir de ahora, cuando hablemos de "expansión", considera que puede tratarse también de "compresión". Al fin y al cabo, esta sería una "expansión negativa".)

Si la expansión se realiza a presión constante, el proceso se denomina isostático:

$$W = p\Delta V = p(V_f - V_0)$$

Si la expansión se realiza a temperatura constante, entonces se llama proceso isotérmico:

$$pV = nRT \rightarrow W = nRTL\ln(V_f/V_0)$$

Para ambos casos, si el trabajo nos sale con signo positivo, eso quiere decir que el trabajo es realizado *por* el sistema. Si sale con signo negativo, es que nosotros estamos haciendo el trabajo *sobre* el sistema.

# Cajón de Ciencias

## Primer principio de la termodinámica

En un sistema aislado (es decir, si consideramos el universo al completo) la energía total se conserva. O lo que es lo mismo, lo que siempre hemos oído y leído "la energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma"<sup>2</sup>.

La energía interna del sistema (representada con la letra U) es la suma de la energía cinética y potencial de todas sus moléculas. Ojo: no podemos conocer el valor exacto de la energía interna de un sistema en un momento dado, pero sí medir cuánto ha variado ( $\Delta U$ ). Si se comunica energía a un sistema en forma de calor, se traducirá como un aumento de la energía interna y/o en forma de trabajo realizado:

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

Atención a esto: si el sistema cede calor,  $\Delta Q$  es negativo; si gana calor del exterior, este término es positivo. No te confundas con el signo para el trabajo. Para mayor claridad, vamos a resumir el convenio de signos:

$$\Delta Q \begin{cases} \text{Desprendido por el sistema --> negativo} \\ \text{Ganado por el sistema --> positivo} \end{cases}$$
$$\Delta W \begin{cases} \text{Realizado sobre el sistema --> negativo} \\ \text{Realizado por el sistema --> positivo} \end{cases}$$

Si el volumen del sistema permanece constante, no se produce trabajo, porque el sistema ni se contrae ni se expande. Por tanto, la variación de calor sólo se traduce en variación de energía interna:

$$Q_v = \Delta U = U_f - U_0$$

El subíndice "v" indica que el volumen es constante.

<sup>2</sup> Para ser sinceros, hay situaciones en las que esto no se cumple. A nivel cuántico (cuando nos movemos en tamaños subatómicos) puede aparecer energía *de la nada* durante periodos de tiempo increíblemente pequeños, para luego desaparecer. Pero a nivel cuántico ocurren muchas cosas extrañas...

# Cajón de Ciencias

## Entalpía

Recuerda que el trabajo depende de la presión y el volumen. Ya hemos visto qué pasa si el volumen es constante. Si la presión es constante, el trabajo es igual a  $p\Delta V$ . En esta situación la suma de la variación del trabajo y de la energía interna se agrupa en una nueva función, llamada **entalpía** (se simboliza con la letra H).

$$Q_p = \Delta U + \Delta W = \Delta H$$

Si la reacción desprende calor (es exotérmica),  $\Delta H$  es negativo, mientras que si la reacción es endotérmica,  $H$  es positivo, porque absorbe calor. Para entendernos, siempre que hablemos de **entalpía** nos estaremos refiriendo a **variación de calor** en la reacción cuando ocurre a presión constante. Grábate esto: a efectos prácticos **entalpía = calor**.

## Entalpías de reacción

Llamamos entalpía de formación a la variación de calor que se necesita para obtener un mol de sustancia en su estado normal. Se representa como  $H_f^0$

$$\Delta H_f^0 = \sum(n_p \cdot \Delta H_p^0) - \sum(n_r \cdot \Delta H_r^0)$$

¡Que nadie se asuste! Esa especie de expresión en lenguaje extraterrestre es fácilmente traducible. Quiere decir que la entalpía de formación ( $\Delta H_f^0$ ) es igual a la entalpía total de los productos ( $\sum(n_p \cdot \Delta H_p^0)$ ) menos la de los reactivos ( $\sum(n_r \cdot \Delta H_r^0)$ ). Veamos con más detalle estos dos últimos términos:

$\sum$  = es el símbolo matemático para decir “la suma de todos los términos”.

$n_p$  = número de moles de los productos

$\Delta H_p^0$  = entalpía (calor, energía) de los productos

$n_r$  = número de moles de los reactivos

$\Delta H_r^0$  = entalpía (calor, energía) de los reactivos

Recuerda que cuando  $\Delta H^0 < 0$  la reacción es exotérmica, pero si  $\Delta H^0 > 0$ , es endotérmica.