

# Energía y espontaneidad en Química

En ESO se introduce la idea de energía en reacciones químicas, pero de manera cualitativa (clasificar procesos químicos como exotérmicos / endotérmicos), sin realizar cálculos.

En Bachillerato se introducen conceptos de termodinámica aplicados a la química, y se utilizan para hacer cálculos de energía y también de espontaneidad.

Estos conceptos se utilizan en 2º Bachillerato y ya no se vuelven a tratar en 2º Bachillerato (aunque hace años sí se hacía en 2º), por lo que es necesario verlos en detalle en 1º Bachillerato.



# Energía en reacciones químicas

Las reacciones se pueden clasificar según la energía

- **Exotérmicas:** al producirse liberan energía al exterior.  
Ejemplos: combustión, pila, barrita luz
- **Endotérmicas:** al producirse consumen energía  
Ejemplos: fotosíntesis, cargar batería

Importante:

- Los nombres terminan en “térmicas” pero es cualquier tipo de energía (eléctrica en pilas, luminosa en fotosíntesis)
- No confundir energía de activación con energía aportada. Una combustión siempre es exotérmica, pero necesita calor para iniciarse.



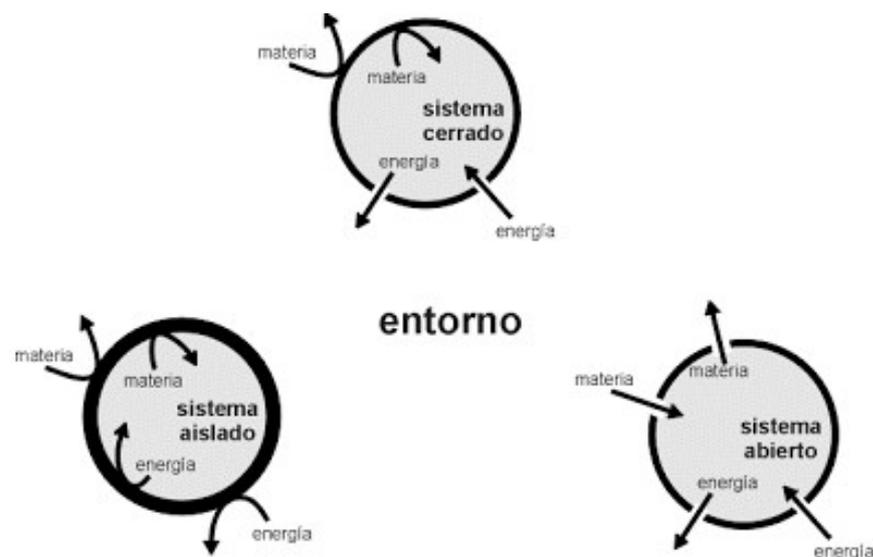
# Conceptos termodinámica (I)

**Termodinámica:** estudia la evolución de sistemas físico-químicos según los intercambios de cualquier tipo energía entre sistema y medio exterior.

**Termoquímica:** parte de la termodinámica centrada en sistemas químicos y en intercambios de calor.

**Sistema termodinámico** es una parte del universo analizado, separado del medio exterior (entorno/alrededores) por una frontera real o imaginaria. Pueden ser de varios tipos:

- **Sistema aislado:** frontera evita interacción con medio exterior (ni pasa materia ni pasa energía)
- **Sistema cerrado:** no intercambia materia a través de la frontera, pero sí energía.
- **Sistema abierto:** intercambia materia y energía.



<http://tdinamica.blogspot.com/p/sistemas-cerrados-y-abiertos.html>



# Conceptos termodinámica (II)

**Variables termodinámicas**, (coordenadas termodinámicas o variables de estado) son magnitudes que están asociadas a propiedades relacionadas con la situación del sistema, como masa,  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , densidad, composición. Las magnitudes pueden ser de dos tipos:

- **Intensivas**: no dependen del tamaño del sistema, tienen el mismo valor en todas sus partes.  
*Ejemplos:  $P$ ,  $T$ ,  $\rho$ , temperatura de ebullición, concentración*
- **Extensivas**: su valor es proporcional al tamaño del sistema, el valor es la suma de los valores de sus partes.  
*Ejemplos:  $V$ ,  $m$ ,  $n$*



# Conceptos termodinámica (III)

- **Estado [termodinámico]:** situación de un **sistema** en el que todas sus propiedades, variables termodinámicas, tienen un valor definido. Nos centramos en sistemas en equilibrio.
- **Cambio de estado:** transición entre dos estados, inicial y final. Definirlo implica definir esos dos estados.
- **Proceso termodinámico:** operación por la que se realiza un cambio de estado. Define **sistema** y frontera, cambio estado, trayectoria entre los estados, efectos en sistema externo.
- **Función de estado o variable de estado:** variable termodinámica cuyo valor depende del estado de un **sistema** en equilibrio, y no de cómo llegó el sistema a ese **estado**.
- **Ecuación de estado:** ecuación que relaciona variables de **estado**, por ejemplo en gases ideales  $PV=nRT$ .



# Conceptos termodinámica (IV)

- **Equilibrio termodinámico:** No cambian variables de **estado** con tiempo. Además de equilibrios térmico (T uniforme), debe haber equilibrio químico (aunque haya reacción) y mecánico (física uniforme).
- **Proceso cuasiestático:** idealización proceso real infinitamente lento/pasos, y sucesión **estados** “**equilibrio**”.
- **Proceso reversible:** proceso cuasiestático que puede invertirse y completar un ciclo (volver al **estado** inicial) sin cambios en **sistema** ni alrededores. Cuasiestático no tiene por qué ser reversible.



# Energía interna (U) y temperatura (T)

**Energía interna (U):** es la energía que contiene un **sistema**, asociada a todos los tipos de energías internas de las partículas: cinética (traslación, rotación, vibración) y potencial (interacción entre ellas). U es una función de **estado**, y en general depende entre otras cosas del tipo de sustancia, estado de agregación, P y T. En gases ideales sólo depende de T. Se puede expresar como propiedad extensiva (J) ó intensiva (kJ/mol).

**Temperatura:** el principio cero de la termodinámica permite definir la temperatura como la propiedad de los **sistemas** que están en **equilibrio** térmico, y permite verificar que dos **sistemas** no intercambian calor aunque no estén en equilibrio entre ellos. “Si los sistemas 1 y 2, 2 y 3 están en equilibrio, entonces 1 y 3 están en equilibrio” Unidades K y °C.

*>Es importante tener claro que T de una idea de la energía cinética media de traslación de las partículas, pero no de U, que depende de otras cosas. Por ejemplo durante un cambio de estado T no varía pero sí lo hace U.*



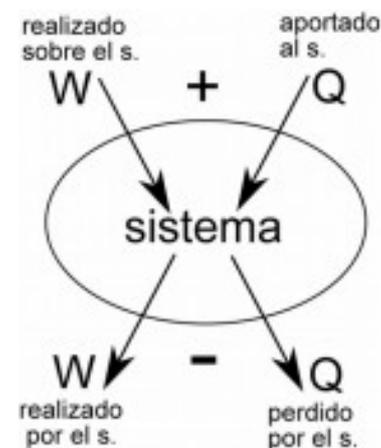
# Cambios energéticos en reacciones químicas

El intercambio de energía en un sistema se puede realizar de dos maneras:

- **Calor (Q):** energía que se intercambia entre dos **sistemas** y se debe a diferencia de  $T$ . Unidades J ó cal (1 cal = 4,18 J).  
>Ojo al lenguaje habitual: no es algo contenido en un **sistema**, no es algo que se tiene, sino que se intercambia. Los cuerpos no tienen calor, sino energía interna.
- **Trabajo (W):** energía transferida a un **sistema** por aplicar una fuerza sobre él que realiza desplazamiento de sus partículas.  
>En termodinámica se suelen tratar **sistemas** fluidos, por lo que en lugar de usar fuerzas se utiliza presión. Para  $P$  constante y trabajo mecánico, se llega a la expresión  $W = -P\Delta V$ .

Para  $Q$  y  $W$  aquí se utiliza el convenio de signos de termodinámica de la IUPAC:  $Q$  aportado al **sistema** y  $W$  realizado sobre el **sistema** son positivos,  $Q$  perdido por el **sistema** y  $W$  realizado por el **sistema** son negativos.

>De manera general trabajo y calor NO son funciones de **estado**: sus valores dependen del **proceso** que tiene lugar, no dependen solo de los estados inicial y final, sino de cómo se llega de uno a otro.



# Primer principio de la termodinámica

De modo simple es la ley de conservación de la energía: la energía no se crea ni se destruye, se transforma.

Matemáticamente, y según el convenio de signos IUPAC, se expresa como

$$\Delta U = Q + W$$

que se puede leer como que la posible variación de U en un sistema es igual al Q aportado/liberado más W realizado sobre el sistema o por el sistema.

*El primer principio establece equivalencia entre Q y W y su conversión; existe una equivalencia mecánica del calor (1 cal = 4,18 J) que comprobó Joule*



# Entalpía (I)

Utilizando el primer principio  $\Delta U=Q+W$  y la expresión de  $W=-P\Delta V$ , podemos plantear expresiones y ver que calor y trabajo sí son funciones de estado en ciertas situaciones.

- Proceso adiabático ( $Q=0$ ):  $\Delta U=W$  ( $W$  en este caso sí es función de estado)
- Proceso isócoro ( $V=cte$ ):  $W=0$ ,  $\Delta U=Q_v$  ( $Q$  a volumen constante sí es función de estado)
- Proceso isóbaro ( $P=cte$ ):  $\Delta U=Q_p -P\Delta V \rightarrow Q_p=\Delta U+P\Delta V =\Delta(U+PV)$ .  
**Se define Entalpía como  $H=U+PV$** , con lo que  $Q_p=\Delta H$  ( $H$  es una función de estado ya que es combinación de funciones de estado)

*Expresando  $\Delta H=\Delta U+\Delta(PV)$  se puede ver  $H$  como la suma de la variación de  $U$  más el  $W$  mecánico*

*Como muchas reacciones ocurren a  $P$  cte, es habitual hablar de entalpías de reacción ( $\Delta H_r$ ).*



# Entalpía (II)

Las entalpías de cierto tipo de reacciones tienen un nombre especial:

- **Entalpía de formación ( $\Delta H_f$ )** de una sustancia: asociada a la formación de 1 mol de esa sustancia como producto a partir de los elementos en estado estándar.

*Por la propia definición,  $\Delta H_f$  de los elementos en su estado estándar es cero.*

- **Entalpía de combustión ( $\Delta H_c$ )** de una sustancia: asociada a la combustión de 1 mol de esa sustancia como reactivo. Según el convenio IUPAC, como las combustiones son exotérmicas, siempre es negativa.

**Se debe saber plantear una combustión (combustible con C,H,O)**



- **Entalpías “estándar” ( $H^\circ$ )** son las asociadas a ciertas condiciones de P y T. Es confuso, porque entalpía estándar no está necesariamente asociada a condiciones estándar, sino a condiciones normales.



# Entalpía (III)

La entalpía de la reacción tiene signo, y por convenio:

- Entalpía negativa implica exotérmica, se libera
- Entalpía positiva implica endotérmica, se aporta

Cualitativamente se puede ver la energía como “un reactivo o producto” y hacer cálculos estequiométricos con energías.

Cuantitativamente se pueden realizar cálculos con entalpías , donde es importante tener el ajuste correcto, unidades de entalpía y signo, y se manejan nuevos conceptos: ecuaciones termoquímicas y ley de Hess



# Ideas sobre cálculos con entalpía

Las entalpías de reacción se expresan en kJ y no el kJ/mol salvo que quede claro a qué hace referencia mol y la cantidad, como ocurre en entalpías de formación y combustión.

Teniendo  $\Delta H$  en kJ/mol, para un reacción  $Q = \Delta H \cdot n$ , que estará en kJ

*Cálculos asociables a un factor de conversión más en estequiometría*

En las reacciones asociadas a  $\Delta H_f$  y  $\Delta H_c$  el coeficiente estequiométrico de esa sustancia debe ser 1, y será habitual que otras sustancias tengan coeficientes fraccionarios.

STP (Standard Temperature and Pressure): según IUPAC son 273,15 K y  $10^5$  Pa (antes 1982 era 1 atm), es habitual con gases. Sin embargo estado estándar de un elemento en entalpías de formación está asociado a la forma más estable de un elemento en condiciones normales, que es 1 atm y una determinada temperatura, que suele ser 298 K ó 25 °C, pero no está fijada.



# Ecuaciones termoquímicas

- **Ley de Lavoisier-Laplace:** si una reacción ocurre en sentido inverso, la variación de entalpía es la misma en módulo pero de sentido opuesto. Implica que si una reacción es exotérmica en sentido directo, es endotérmica en sentido inverso y viceversa.
- **Ley de Hess:** la variación de entalpía en una reacción solamente depende de la energía asociada reactivos y productos, sin que influya el número de etapas para que unos se conviertan en otros.

Uniendo ambas ideas, se llega al uso práctico de la ley de Hess: las **ecuaciones termoquímicas** (ecuaciones químicas de las que se relacionan  $\Delta H$ ), se pueden multiplicar, sumar y restar (supone sumar la reacción invertida) como si fuesen ecuaciones algebraicas, y  $\Delta H$  de la reacción resultante será igual a la misma combinación algebraica realizada con las ecuaciones.

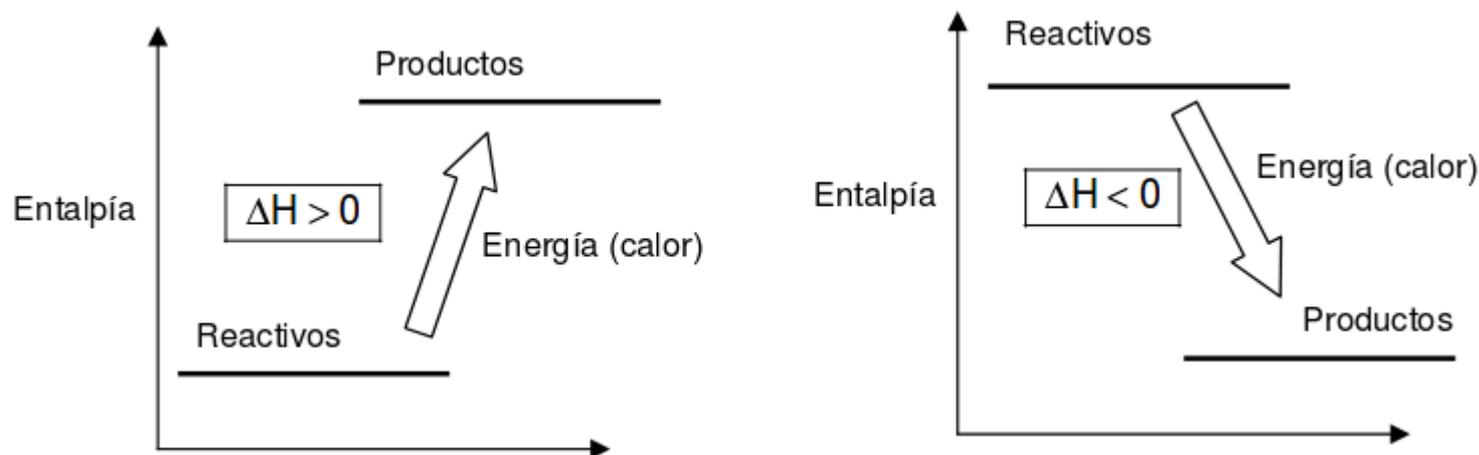


# Diagramas entálpicos

Representan la entalpía frente a un eje que indica “coordenada de reacción”, que indica el sentido en el que avanza la reacción.

Con estos diagramas se visualizan fácilmente las reacciones exo y endotérmicas.

- Si  $H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$ ,  $\Delta H > 0$ , hay que aportar energía, y es una reacción endotérmica.
- Si  $H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$ ,  $\Delta H < 0$ , se libera energía, y es una reacción exotérmica.



# Entalpía/energía de enlace

La entalpía/energía de enlace cualitativamente es una medida de la estabilidad del enlace, y cuantitativamente es la energía aportada para romper (desprendida para formar) un enlace específico de un mol de sustancia en estado gaseoso obteniendo constituyentes en estado gaseoso.

- En las moléculas diatómicas es la energía de disociación.
- En las moléculas poliatómicas con enlaces iguales ( $E_{jp}$   $\text{NH}_3$ ) es la  $E_{\text{disociación}}/n^{\circ}$ enlaces.
- En moléculas con enlaces distintos, suele estar tabulada, se asume que los enlaces entre átomos iguales tienen la misma energía en cualquier molécula, y se habla de energía media de enlace.

La entalpía de enlace se mide y suele estar tabulada en kJ/mol de enlaces, a pesar de que en el Sistema Internacional la unidad de energía no es el kJ sino el Julio.



# Cálculo de entalpía de reacción

Hay varias posibles formas de calcular  $\Delta H_r$ ; se elige en función de los datos

## 1. A partir de las entalpías de formación

$$\Delta H_r^{\circ} = H_{\text{productos}}^{\circ} - H_{\text{reactivos}}^{\circ} \quad \Delta H_r^{\circ} = \sum p_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{Producto}_i) - \sum r_i \cdot \Delta H_f^{\circ}(\text{Reactivo}_i)$$

donde p (productos) y r (reactivos) son los coeficientes estequiométricos

## 2. A partir de las entalpías de enlace

Como las entalpías de enlaces están tabuladas, y cualitativamente una reacción se puede plantear como la ruptura de enlaces y formación de nuevos enlaces, se puede calcular la entalpía de reacción, aproximada, como

$$\Delta H_r = \sum (E_{\text{enlaces rotos}}) - \sum (E_{\text{enlaces formados}})$$

## 3. A partir de entalpías de otras reacciones y ley de Hess

La forma 1 es un caso concreto. Se visualiza con ejemplos



# Segundo principio de la termodinámica. Entropía

El primer principio no establece ninguna limitación sobre la conversión entre  $Q$  y  $W$ , no indica bajo qué condiciones se produce o no el proceso; de ello se ocupa el segundo principio.

El segundo principio se centra en la **espontaneidad** de los procesos, cosa que el primer principio no trata. La espontaneidad es un nuevo concepto termodinámico.

El segundo principio a veces se llama el principio de la **entropía**, que es un nuevo concepto termodinámico (**S**); es complejo y se intentan ofrecer varias aproximaciones, la visión matemática completa queda fuera del alcance de Bachillerato, por lo que nos centramos en una visión conceptual y simple.



# Proceso espontáneo

- Un proceso es espontáneo si, una vez iniciado, se produce en un sentido sin aporte de energía externa.
- Un proceso no espontáneo no implica necesariamente que sea imposible y no pueda ocurrir, pero indica que para que ocurra hay que aportar energía.
- Un proceso espontáneo no implica necesariamente que sea un proceso rápido.

*Ejemplos de procesos espontáneos: expansión de un gas, fusión de un cubito de hielo a temperatura ambiente, descarga de una batería.*



# Definiciones cualitativas entropía

- Los procesos de transferencia térmica tienen una dirección espontánea. El calor nunca pasa de manera espontánea de cuerpos fríos a calientes, para que ocurra hay que aportar trabajo.
- No es posible una máquina de movimiento perpetuo, con un rendimiento del 100%, ya que en una transformación de energía siempre parte de la energía se transforma en calor, y es imposible convertir completamente calor en trabajo.

*>A veces se dice que la energía se degrada, indicando que tiende a transformarse en energía térmica que es una forma degradada de energía; la energía térmica es menos útil ya que no se puede aprovechar totalmente al no transformarse totalmente en otra.*



# Definiciones matemáticas de S

En Bachillerato usaremos solamente la definición matemática del segundo principio, que indica que la entropía en un sistema aislado nunca disminuye con el tiempo

$$(dS/dt)_{\text{sistema aislado}} \geq 0$$

*No manejamos las definiciones matemáticas de S:*

- Termodinámicamente S es una función de estado asociada al “contenido transformable” de energía. La definición matemática usa una integral con Q aportado en un proceso cuasiestático.*
- Estadísticamente  $S = k_B \cdot \log(\Omega)$  donde  $\Omega$  es el número de microestados posibles del sistema que está asociado al estado macroscópico del sistema. Un microestado es cada una de las maneras en los que la energía del sistema se puede distribuir usando los grados de libertad, es cada una de las posibles configuraciones del sistema.  
>Se pueden ver ejemplos con libros/estantería, gotas de tinta/agua*



# Ideas sobre S sin fórmulas (I)

- La entropía es una función de estado, es algo que tiene un sistema, no como el calor que no se tiene sino que es transferencia de energía. La entropía está asociada al estado del sistema.
- La entropía no es algo abstracto; se puede medir en procesos y tiene valor y unidades. Por ejemplo en la fusión de un sólido donde T es constante, la entropía es el cociente entre el calor aportado y T.  
*Las unidades habituales de entropía son  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$*
- La entropía está asociada a la energía (como se puede ver en sus unidades), pero a diferencia de la energía, la entropía no se conserva.



# Ideas sobre S sin fórmulas (II)

- La espontaneidad se asocia a aumento de entropía, pero hay procesos que sí ocurren donde la entropía en un sistema disminuye, y eso no viola el segundo principio, siempre que en el entorno y globalmente aumente.  
Hay que pensar en que el conjunto de sistema más entorno es otro sistema que también tiene que cumplir el segundo principio.  
El segundo principio y la entropía aplican a sistemas aislados y que buscan el equilibrio, pero en sistemas abiertos donde hay flujo de energía y masa sí es posible que disminuya la entropía.



# Entropía e irreversibilidad

- La entropía está asociada a la **irreversibilidad** de sistemas **macroscópicos**, en materia condensada con muchas partículas que interaccionan entre sí; a nivel microscópico y con una partícula aislada los procesos sí serían **reversibles**.
- La entropía de un estado indica la preferencia de la naturaleza por ese estado, por lo que en todos los procesos que se producen espontáneamente la entropía aumenta. En el primer principio no aparece el tiempo, pero sí en el segundo principio, y a veces la variación de entropía se asocia a la llamada “flecha del tiempo”
- Los procesos macroscópicos reversibles son una idealización; en los procesos reversibles  $\Delta S=0$ .
- Los procesos macroscópicos reales y espontáneos son irreversibles; en los procesos irreversibles  $\Delta S>0$



# Metáforas entropía (I)

Algunas se usan en libros e incluso en pruebas de EvAU, aunque según quién algunas no son totalmente correctas; varias maneras de tratar algo es una manera de intentar entenderlo, pero es importante saber cuando lo que se está usando es una analogía.

## **1. Entropía como medida de la dispersión de la energía.**

Cuando la entropía aumenta, la energía está más dispersa entre el sistema y sus alrededores. La dispersión no es solamente espacial, sino también en los “grados de libertad”, maneras en las que las partículas pueden moverse: traslación, rotación, vibración. Esto permite plantear el segundo principio como que la energía tiende a dispersarse espontáneamente si no se le impide. Un ejemplo es la expansión de un gas.



# Metáforas entropía (II)

**2. Entropía como medida del desorden; si el desorden es mayor, la entropía es mayor.** Es una de las ideas más habituales pero no es totalmente correcta. El desorden es una metáfora de la entropía, no una definición. El concepto de orden es confuso, ya que por ejemplo hay procesos espontáneos donde aparentemente el orden aumenta, como la cristalización o una reacción endotérmica. El segundo principio según esta metáfora sería una tendencia al desorden.

*>Si vemos que enunciado usa esta metáfora (ocurre en EvAU), se debe responder usándolo con cuidado, rectificando ligeramente para decir que “mayor desorden” supone realmente mayor dispersión de la energía ó mayor número de microestados posibles.*

*>Considerar la entropía como desorden no se considera correcto en algunos textos, y genera confusión sobre la relación entre entropía, información, vida y biología/evolución.*



# Cálculos/predicción de $\Delta S$

- Cualitativamente, sin cálculos, apoyándose en las metáforas anteriores: si las partículas y la energía está más dispersa, la entropía es mayor:
  - Realizar una disolución:  $\Delta S > 0$
  - Cambio de estado progresivo (de sólido a líquido o de líquido a gas):  $\Delta S > 0$
  - Reacción química en la que hay mayor número de moles gaseosos en productos que en reactivos:  $\Delta S > 0$
- Cuantitativamente, con cálculos asociados a Energía de Gibbs y con datos de  $S$  de reactivos y productos.  $S$  de elementos en estado estándar no es nula (solamente a 0 K según 3ª ley)

$$\Delta S_r^o = S_{\text{productos}}^o - S_{\text{reactivos}}^o \quad \Delta S_r^o = \sum p_i \cdot S^o(\text{Producto}_i) - \sum r_i \cdot S^o(\text{Reactivo}_i)$$



# Energía de Gibbs (G)

La energía de Gibbs (G) es una función de estado, que cualitativamente mide “la energía disponible para realizar trabajo”  
>Antes era “energía libre de Gibbs” y se puede ver en algunos sitios, pero desde 1990 IUPAC recomienda no incluir “libre”

Partiendo de la definición matemática de entropía, se puede llegar a la definición matemática de G

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

(asociada a P y T ctes, habitual en reacciones químicas)

>Ojo: G y H habitualmente en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , pero S en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y es necesaria conversión.

Al igual que para entalpías, con datos  $\Delta G_f^\circ$  de los compuestos (elementos en su estado estándar es cero), se puede aplicar

$$\Delta G_r^\circ = G_{\text{productos}}^\circ - G_{\text{reactivos}}^\circ \quad \Delta G_r^\circ = \sum p_i \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Producto}_i) - \sum r_i \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Reactivo}_i)$$



# Espontaneidad con G

Partiendo de la definición matemática de 2º principio según el cual la espontaneidad implica  $\Delta S > 0$ , se puede llegar a que, para P y T constantes, espontaneidad implica  $\Delta G < 0$ .

Según la definición de G, y teniendo en cuenta que en la expresión se utiliza T absoluta que siempre es positiva, se pueden ver distintas situaciones de espontaneidad según signos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$

Signo $\Delta H$	Signo $\Delta S$	Signo $\Delta G$	Espontaneidad
+	+	$\Delta G < 0$ si T es alta	Espontánea a altas temperaturas
+	-	$\Delta G > 0$ siempre	No espontánea a cualquier temperatura
-	+	$\Delta G < 0$ siempre	Espontánea a cualquier temperatura
-	-	$\Delta G > 0$ si T es alta	Espontánea a bajas temperaturas



# Consecuencias sociales de las reacciones químicas de combustión

Las aplicaciones energéticas de reacciones químicas son fundamentalmente exotérmicas, centrándose en la combustión de combustibles fósiles; carbón, petróleo y gas natural. El uso masivo de esta energía ha tenido una gran repercusión social, facilitando energía para el transporte, uso industrial y doméstico.

Estos combustibles presentan el problema de ser una fuente no renovable; el ritmo de consumo es mayor al de posible producción o descubrimiento de nuevos yacimientos, ya que son un recurso limitado.

El acceso y uso de energía tiene impacto social, tanto en países en desarrollo como desarrollados (pobreza energética), y el uso de las fuentes de energía y recursos limitados van asociados a un desarrollo social y medioambiental sostenible; las consecuencias medioambientales también son sociales.



# Consecuencias medioambientales de las reacciones químicas de combustión

La repercusión medioambiental de estos combustibles es la contaminación, que básicamente es de dos tipos:

- Lluvia ácida: es un proceso químico en la troposfera debido a combustión, básicamente de carbón, que produce óxidos de S y N. Al eliminarse con la lluvia se producen ácidos que afectan al entorno.
- Efecto invernadero y calentamiento global/cambio climático: el cambio climático es un cambio neto en la temperatura media terrestre, que se produce por el aumento en la atmósfera de ciertos gases, entre otros, el  $\text{CO}_2$  producido por las combustiones. Estos gases de efecto invernadero dejan pasar la luz visible pero absorben la infrarroja que emite la Tierra, produciendo el efecto invernadero y el calentamiento.

El cambio climático tiene repercusiones medioambientales: aumento del nivel del mar tras deshielo casquetes polares, inundando zonas costeras lo que afectaría a personas, flora y fauna y a la agricultura.

