

Calor, entalpía y entropía

Las consideraciones de energía desempeñan un papel central en virtualmente en todos los procesos en ciencia y tecnología: ¿Es necesario agregar energía a una reacción química para que ocurra o suceda esta espontáneamente con liberación de energía? ¿Cuánta energía se libera en una célula orgánica como producto del metabolismo? ¿Qué es preciso considerar en el diseño de un motor para que la energía del combustible se convierta en energía mecánica con efecto óptimo? Dependiendo del campo de especialización, se utilizan diferentes términos para “energía”. En química, por ejemplo, se habla de la “entalpía” o la “entalpía libre” de una reacción química, mientras que en termodinámica, “energía interna” y “calor” son los parámetros clave. ¿Qué relación guardan entre sí estos términos y qué estipulan?

El calor y la entalpía son cantidades de energía

Calor

El **calor (Q)** es una cantidad de energía. Es equivalente a la energía necesaria para elevar la temperatura de un sistema de una baja a otra más alta. Mientras mayor sea la diferencia de temperatura (ΔT), más calor se ha de aportar: las dos cantidades son directamente proporcionales entre sí. Exactamente cuánta energía es necesario consumir depende del material. A esta propiedad del material se le denomina “capacidad calorífica” C . Al referirse a la masa (m) del material, se habla de la “capacidad calorífica específica” (también abreviada como “calor específico” lo cual puede malinterpretarse): $c = C/m$.

La energía calorífica a utilizarse (abreviadamente, “calor”) puede calcularse entonces mediante la fórmula:

$$Q = C \cdot \Delta T = c \cdot m \cdot \Delta T$$

El agua, por ejemplo, tiene una capacidad calorífica específica $c_{H_2O} = 4,183 \text{ kJ}/(\text{kg K}) (= 1 \text{ kcal}/(\text{kg K}))$, es decir, la cantidad de energía (calor) necesario para calentar 1 kg de agua en 1 K es 4,183 kJ.

Nota: la capacidad calorífica específica misma depende de la temperatura. También se ha de hacer una distinción según el tipo de proceso: si el volumen permanece constante, se habla de “procesos isocóricos”. En este caso, la capacidad calorífica específica c está caracterizada por un índice “V” (para volumen constante), abreviado c_V . Si, por otro lado, la presión permanece constante, se habla de “procesos isobáricos”. En este caso, la capacidad calorífica específica c está caracterizada por un índice “p” (para presión constante), abreviada c_p . (La presión, el volumen y la temperatura pueden, por supuesto, también cambiar simultáneamente por naturaleza, pero en ese caso los cálculos se complican rápidamente, de modo que, en general, se está limitado a unos cuantos casos especiales como los recién mencionados.)

A la inversa, también se puede liberar calor naturalmente. Para este propósito un sistema ha de pasar de una temperatura más alta a otra más baja; en otras palabras, enfriarse. La transferencia de calor hacia el sistema o la liberación de calor por este se expresa con el signo correspondiente:

| | |
|-------------------|----------------|
| Calor de admisión | signo positivo |
| Calor de salida | signo negativo |

Energía interna

En termodinámica, el término **energía interna (U)** se usa generalmente si se hace referencia a la energía total de un sistema cerrado.

Con un gas ideal de átomo único, esto depende, por ejemplo, únicamente de la temperatura (T) del gas:

$$U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$$

k: constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, N: número de partículas.

La energía interna de un sistema cerrado es constante. La energía calorífica (Q) y el trabajo (W) únicamente se pueden producir recíprocamente. Así, la primera ley de la termodinámica se expresa como fórmula:

$$\Delta U = 0 = \Delta Q + \Delta W$$

En el caso de un sistema no cerrado, la convención aplicada es que al trabajo o energía térmica absorbida por el sistema se le asigne un signo positivo mientras que al calor o energía térmica emitida por el sistema se le asigne un signo negativo. Esto produce las ecuaciones siguientes para un

- motor térmico (por ejemplo, una turbina a gas o vapor): $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$
- motor térmico inverso (por ejemplo, una bomba de calor): $\Delta U = \Delta W - \Delta Q$

Entalpía

La **entalpía (H)** es equivalente al “contenido calorífico” de un sistema:

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

Muchas reacciones en química funcionan con absorción de calor o desprendimiento de calor (denominadas reacciones termoquímicas). A los materiales que inician una reacción química se les denomina “reactivos” y a los productos finales se les llama “productos”. El calor que es necesario transferir en una reacción (bajo presión constante) o que es liberado es equivalente a la diferencia entre el contenido calorífico de los reactivos y los productos; en otras palabras, la diferencia entre sus entalpías particulares:

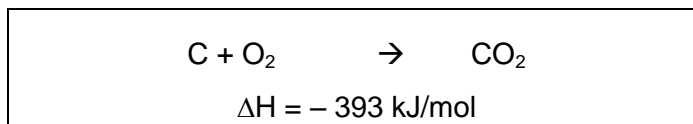
$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

Esta diferencia, la cual se puede determinar experimentalmente, se conoce como la **entalpía de la reacción**.

Las reacciones que liberan calor ($\Delta H < 0$) se conocen como exotérmicas.

Las reacciones que “consumen” calor ($\Delta H > 0$) se conocen como endotérmicas.

Un ejemplo de una reacción exotérmica es la combustión de carbono:



Sin entropía es imposible predecir si un proceso se ejecutará

La entalpía de la reacción solo indica si se libera o se absorbe calor en una reacción. Aunque se sabe que las reacciones exotérmicas ocurren espontáneamente, no es posible deducir de ello que una reacción en la cual se ha de transferir calor (endotérmica) es también espontánea. En este caso, por lo tanto, no es suficiente examinar el calor de la reacción únicamente.

La termodinámica también necesita un factor adicional para explicar por qué el calor no puede pasar espontáneamente de un nivel de temperatura más bajo a otro más alto (segunda ley de la termodinámica).

En la naturaleza hay un gran número de procesos que si bien ocurren espontáneamente, solo pueden ocurrir en una dirección. A estos tipos de procesos se les denomina “irreversible”; es decir, “no fácilmente reversible”. Si, por ejemplo, se abre un cilindro de gas en una habitación bajo presión atmosférica normal, el gas sale espontáneamente del cilindro, pero ciertamente no regresará a este espontáneamente. (Sin embargo, es posible poner el gas nuevamente en el cilindro “artificialmente” con gran esfuerzo.) En términos generales, todo proceso natural espontáneo busca causar un estado de desorden máximo en el sistema afectado. La medida de este desorden se conoce como **entropía (S)**.

En el caso de procesos ejecutándose en un sistema cerrado, la entropía nunca disminuye al observársela desde la perspectiva del largo plazo. (En el corto plazo son posibles pequeñas variaciones estadísticas.)

Esto se puede expresar con la fórmula:

$$\Delta S \geq 0$$

Esto representa una formulación particularmente sencilla de la segunda ley de la termodinámica. Los cambios en el estado del orden de un sistema también pueden ser causados específicamente. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, durante el proceso de fundición, mediante la aplicación de calor. En la fase sólida el cuerpo tiene un mayor nivel de orden (menor entropía) que en la fase líquida. Durante la transición de fase, es decir, durante la fundición, la transferencia de calor no produce un aumento en la temperatura, sino un aumento en la entropía; esta es proporcional a la cantidad de calor transferida. Por lo tanto, el aumento en entropía también conduce al hecho de que el cuerpo no se calienta siempre y cuando no esté completamente fundido.

Información para especialistas

- Se puede volver fácilmente los sistemas a un estado de orden “artificialmente”; es decir, se puede reducir su entropía. Por ejemplo, se puede extraer calor de un sistema para que se solidifique. Ello significa, no obstante, que el entorno del líquido ha absorbido este calor, y en consecuencia, ha cambiado a un estado de mayor desorden. Por lo tanto, la entropía del sistema como un todo (en este ejemplo: lo que era el líquido y su entorno) no se ha reducido.
- En física estadística la entropía está definida por la probabilidad con la cual un sistema adopta un estado particular:

$$S = k \cdot \ln(W)$$

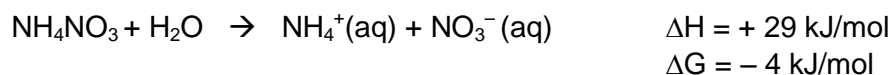
k: constante de Boltzmann, W: probabilidad termodinámica.

La entalpía libre conecta energía y entropía

Para determinar si un proceso ocurrirá “espontáneamente” también es necesario analizar la entropía del sistema además de su energía. Se ha introducido el concepto de **entalpía libre (G)** para este propósito. Ese concepto establece esta conexión y es una medida del cambio espontáneo de un sistema:

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

En todo proceso espontáneo, la entalpía libre de un sistema disminuye. Un proceso de este tipo se conoce como “exergónico”, $\Delta G < 0$. Cuando $\Delta G = 0$, el proceso cesa. Por otro lado, a los procesos en los cuales la entalpía libre aumenta, es decir $\Delta G > 0$, se les denomina “endergónicos”. La entalpía libre brinda una explicación del hecho que las reacciones endotérmicas pueden ocurrir espontáneamente únicamente si la ganancia de entropía en la reacción es lo suficientemente alta. Ejemplo de un proceso endotérmico exergónico:



Por lo tanto, la entropía (desorden) aumenta marcadamente cuando se disuelve nitrato de amoníaco en agua.

Resumen

La tabla siguiente brinda una panorámica de todos los términos y sus fórmulas:

| Cantidad | Símbolo de fórmula | Fórmula |
|-----------------|--------------------|---|
| Energía | E | Según la forma de energía, p. ej.: Energía potencial $E_{\text{pot}} = m \cdot g \cdot h$ Energía de radiación $E_{\text{radiación}} = h \cdot \nu$ |
| Energía interna | U | $U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$ (gas ideal de un solo átomo) Cambio: $\Delta U = Q + W$ |
| Calor | Q | $Q = C \cdot \Delta T = c \cdot m \cdot \Delta T$ |
| Entalpía | H | $H = U + p \cdot V$ exotérmica $\Delta H < 0$ endotérmica $\Delta H > 0$ |
| Entalpía libre | G | $G = H - T \cdot S$ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ exergónica $\Delta G < 0$ endergónica $\Delta G > 0$ |
| Entropía | S | $S = k \cdot \ln(W)$, donde: $\Delta S \geq 0$ (esto siempre es pertinente) |