

GUÍA DE ESTUDIO DE TERMODINÁMICA QUÍMICA

2ª PARTE | PLAN DE TRABAJO Y ORIENTACIONES PARA SU DESARROLLO

2015-2016

Manuel Criado-Sancho (Coordinador)
Luis M. Sesé Sánchez

GRADO EN QUÍMICA

1.- PLAN DE TRABAJO

Algo inherente a todo curso presencial es la presentación global de la asignatura y las orientaciones que el profesor expone ante sus alumnos. Cuando el aula se traslada allí donde esté el estudiante y el aprendizaje se convierte en tarea autónoma que realiza desde la distancia, esta guía pretende proporcionarle aquellas orientaciones que, en otras circunstancias, oiría de labios del profesor.

Uno de los aspectos que requiere más atención en un proceso de aprendizaje a distancia es definir con precisión las actividades que se han de realizar, establecer cuánto tiempo se ha de dedicar al estudio y cómo ha de administrarse aquél, para conseguir que el estudio sea compatible con los compromisos familiares y profesionales. Aunque las circunstancias de los estudiantes son muy diversas y cada uno de ellos trabaja con un ritmo propio, resulta razonable sugerir una planificación general, que cada persona pueda acomodar a sus circunstancias particulares. Sin embargo, aunque el estudio a distancia es respetuoso con el ritmo de trabajo personal y evita desplazamientos innecesarios, los criterios de la UNED se basan en la premisa de que el estudio a distancia no está reñido con la planificación y, en consecuencia, esta guía pretende orientar acerca de tres aspectos: lo que hay que hacer, cómo hay que hacerlo y cuándo hay que hacerlo. De acuerdo con los criterios que acaban de exponerse, el plan de trabajo incluye una descripción ordenada y secuenciada temporalmente de las actividades que tendrá que realizar el estudiante a lo largo del curso, incluyendo el estudio de los distintos temas, la realización de las actividades propuestas o la preparación de los exámenes.

Para el estudio de la asignatura Termodinámica Química se recurre a un texto base destinado específicamente a los estudiantes del Grado en Química. Ese libro contiene lo que se consideran mínimos imprescindibles en la formación de un químico y, asimismo, incorpora una extensa bibliografía (que remite a muchas referencias fundamentales). Aun cuando resulta fácil acceder a un enorme número de artículos a través de internet; la primera recomendación que se hace a quien curse esta asignatura es que procure seguir estrictamente la exposición que se hace en el texto base, evitando malgastar esfuerzos consultando bibliografía de forma errática. A quienes deseen consultar fuentes originales o especializadas (loable inquietud en un estudiante universitario), se les recomienda consultarlo previamente con el equipo docente, de tal modo que sean orientados de manera que evite la disipación y se optimice el esfuerzo.

En el contexto del Espacio Europeo de Educación Superior (EEES) a la Termodinámica Química se le asignan 5 ECTS (créditos europeos), lo cual supone que han de dedicarse a ella un total de 125 horas. Por lo general, las personas que acceden a los primeros cursos de la UNED no están familiarizadas con la tarea de planificar su tiempo y, para ayudarles en ese cometido, lo primero que se les facilita en esta guía es un cronograma, en el cual se establecen las etapas que se han de seguir a lo largo del curso, tanto en la presentación de contenidos, como en la planificación de actividades. Así, en la tabla que se presenta más adelante, se pone de manifiesto la estructuración de la asignatura en bloques temáticos que corresponden a contenidos básicos y a aspectos particulares de la Termodinámica Química presentados en orden de complejidad creciente.

BLOQUES TEMÁTICOS	CONOCIMIENTOS	HABIL. Y DESTRE.	LECTURAS Y MATERIALES DE ESTUDIO	HORAS	ACTIVIDADES	HORAS	TOTAL DE HORAS	SEMANA
1 Descripción termodinámica	X		CAPÍTULO 1 Descripción termodinámica. Calor y trabajo	5			5	1
		X			Ejercicios y cuestiones sobre el formalismo básico.	4	9	1
2 Principios de la Termodinámica	X		CAPÍTULO 2 Principio cero de la Termodinámica. Primer principio de la Termodinámica	7			16	2
		X			Ejercicios y cuestiones sobre: - Temperatura. - Modificación de energía en procesos en los que se intercambia calor y trabajo.	4	20	2
	X		CAPÍTULO 3 Segundo principio de la Termodinámica. Tercer principio de la Termodinámica	8			28	3
		X			Ejercicios y cuestiones sobre: - Limitaciones en la interconversión calor-trabajo. - Entropía. - Comportamiento a baja temperatura.	5	33	3

3 Relaciones entre variables de estado. Equilibrio	X		CAPÍTULO 4 Relaciones entre magnitudes termodinámicas	6	.		39	4	
		X			Ejercicios sobre la "conexión" entre la ecuación de estado térmica y la calórica	4	43	4	
	X		CAPÍTULO 5 Funciones características. Condiciones de equilibrio termodinámico	7			50	5	
		X			- Cálculos con las funciones características. - Formulación de los criterios de equilibrio en Termodinámica.	4	54	5	
4 Fluido puro	X		CAPÍTULO 6 Gas real puro	7			61	6	
		X			Ejercicios sobre: - Ecuaciones de estado. - Cómo establecer el gas ideal como referencia	5	66	6	
5 Sistema pluricomponente	X		CAPÍTULO 7 La composición en el formalismo termodinámico	7			73	7	
		X			Ejercicios sobre: - Potencial químico - Magnitudes de mezcla. - Mezclas de gases.	5	78	7	
PRUEBA DE EVALUACIÓN A DISTANCIA (VOLUNTARIA)							2	80	8
6 Cambios de fase	X		CAPÍTULO 8 Sistema heterogéneo. Equilibrio de fases	6			86	8	
		X			Ejercicios y cuestiones sobre equilibrio de fases en sustancias puras y en mezclas.	5	91	8	

7 Disoluciones	X		CAPÍTULO 9 La disolución ideal	6	.		97	9
		X			Cálculo de magnitudes de mezcla y estudio de las propiedades de una disolución ideal.	4	101	9
	X		CAPÍTULO 10 La disolución real	6			107	10
		X			Ejercicios y cuestiones sobre: - Estados de referencia. - Coeficientes de actividad	4	111	10
8 Reacción química	X		CAPÍTULO 11 Sistemas reaccionantes	7			118	11
		X			Ejercicios y cuestiones relacionados con: - Magnitudes de reacción. - Constantes de equilibrio.	5	123	11
PRUEBA PRESENCIAL (OBLIGATORIA)							2	125

Cada uno de los capítulos mencionados en el cuadro anterior se corresponde con los del libro usado como texto base que se indica a continuación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

La totalidad de los contenidos de la asignatura están contenidos en el siguiente texto base:

CRIADO-SANCHO, M., CASAS-VÁZQUEZ, J. y JOU, D., *Termodinámica Química*, UNED, Madrid, 2011. (ISBN 978-84-362-6169-1)

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

Aunque el curso puede seguirse perfectamente sin necesidad de recurrir a más libros que el que acaba de citarse, una ayuda adicional la constituye la obra:

CRIADO-SANCHO, M., *Curso Práctico de Termodinámica*, UNED, Madrid, 2001. (ISBN 84-362-4322-6)

2.- ORIENTACIONES PARA EL ESTUDIO DE LOS CONTENIDOS

2.1.- ORIENTACIONES GENERALES

El programa se ha diseñado para que contenga aquello que un químico debe estar en condiciones de conocer y manejar en el ejercicio de su profesión. Sin embargo, el objetivo de este curso no es sólo presentar unos contenidos al estudiante, sino fundamentalmente modelar a éste, potenciando su hábito de razonar mediante la ejercitación de secuencias lógico-deductivas que permitan el tránsito generalización-particularización en uno y otro sentido. Para alcanzar las metas anteriores, pueden establecerse las tres etapas siguientes:

- *Adquisición de información.*

Se introducen los conceptos y contenidos básicos que definen el perfil de la Termodinámica; nótese, asimismo, que el acceso a internet permite acceder tanto a fuentes originales, como a bibliografía especializada y disponer de prácticamente toda la información que se precise.

- *Estructuración de contenidos.*

A partir de ejemplos de la vida cotidiana, puede razonarse sobre imágenes fácilmente visualizables (para ello el empleo de los medios audiovisuales supone una excelente ayuda), traduciendo lo intuitivo al lenguaje formal; lo anterior configura una actividad pre-matemática, en la cual se establecen relaciones formales mediante la inserción de particularidades en la generalidad, la introducción de reglas de inferencia y la consideración de casos particulares. Así, a medida que el estudiante se encuentra frente a nuevos fenómenos, puede estructurar nuevas pautas de pensamiento plasmadas en un formalismo en el que insertar la información adquirida.

- *Ejercitación*

Para que la estructuración de contenidos pueda realizarse de modo satisfactorio, es imprescindible la realización de ejercicios que completen las clases teóricas. A este respecto, no está de más recordar que durante muchos años existió una limitación seria, para llevar a cabo los cálculos numéricos asociados a la resolución de problemas químicos con un grado mediano de realismo; en consecuencia, los únicos problemas propuestos al estudiante consistían eran casos idealizados, que poco (o nada) tenían que ver con la realidad a la que habría de enfrentarse posteriormente en el ejercicio de su profesión. Afortunadamente, los medios informáticos hoy disponibles permiten plantear en el curso problemas que antaño podían catalogarse como "temas de investigación".

En el caso de la Termodinámica Química, así como en el de otras muchas asignaturas vinculadas a la Química y a la Física, todo lo anterior se plasma en el empleo de una notación escrita específica, que en términos familiares podemos denominar "lenguaje de las fórmulas". Muchas veces, los aspectos relacionados con el papel de la Matemática en las asignaturas relacionadas con la Química ha sido objeto de agrias polémicas; para tranquilidad de los que cursen este curso, aunque la Matemática es una herramienta imprescindible, se ha procurado reducir al mínimo su papel y se recomienda al estudiante no perderse en un fárrago de fórmulas (la Termodinámica no es una selva de derivadas parciales).

Por lo que hace referencia a la metodología de estudio, se recomienda tener en cuenta los puntos siguientes:

- Efectuar una primera lectura del tema en su conjunto, sin profundizar en detalles del formalismo matemático, extrayendo las ideas físicas sobre las que se construyen los razonamientos.
- En una segunda etapa, se procederá a un estudio más detallado, deduciendo las expresiones matemáticas y procurando realizar los ejercicios intercalados en el texto.
- Conviene realizar los ejercicios de autoevaluación (sin acudir de inmediato a las soluciones que se dan al final del libro), anotando las "lagunas" de conocimiento que puedan apreciarse.
- No hay que intentar memorizar todas las expresiones matemáticas. Se pretende que el estudiante adquiera destreza y agilidad en la manipulación y cálculo, pero no que memorice todo (en su caso, las expresiones complejas se facilitan en el examen).

2.2.- CONTENIDOS DE LA ASIGNATURA

Los contenidos de la asignatura se estructuran del modo siguiente:

Bloque 1.- *Descripción termodinámica*

Tema 1. Las "reglas de juego" de la descripción termodinámica. La interacción térmica. Concepto de ecuación de estado. Proceso termodinámico. Funciones de estado y funciones de proceso. Termodinámica y derivadas parciales. Algunas propiedades de las derivadas parciales.

Bloque 2.- *Principios de la Termodinámica*

Tema 2. Principio cero de Termodinámica. Medida de la temperatura. La escala del gas ideal. La escala de temperatura absoluta. Resumen de las ideas más importantes acerca de la temperatura. Intercambios de energía como calor y trabajo. Primer principio de Termodinámica. Aspectos matemáticos del primer principio. Termodinámica de un sistema simple. Expresión de la forma diferencial de calor en términos de T y P . Magnitudes mensurables.

Tema 3. Segundo principio de Termodinámica. El segundo principio y los procesos adiabáticos. La entropía. Ley de crecimiento de la entropía. Dependencia de la entropía respecto a otras variables de estado. Tercer principio de Termodinámica. Denominador integrante de la forma diferencial de calor para un sistema general. Inaccesibilidad del cero absoluto.

Bloque 3.- *Relaciones entre magnitudes termodinámicas y equilibrio*

Tema 4. Relación entre las ecuaciones de estado térmica y calórica. Sistema simple cuya energía interna sólo depende de T . Relación general entre ecuación de estado térmica y energía interna para un sistema simple. Relación entre capacidades caloríficas y la ecuación de estado térmica. Ecuación de estado térmica de un sistema simple cuya capacidad calorífica sólo depende de la temperatura. Relación entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes. Relaciones que se verifican en procesos adiabáticos. Procesos adiabáticos de un gas ideal. Relación entre derivadas parciales en termodinámica.

Tema 5. Ecuación fundamental. La energía interna como potencial termodinámico. Funciones características. Carácter de potencial termodinámico de las funciones características. Criterios de equilibrio termodinámico

Bloque 4.- *Fluido puro*

Tema 6. Ecuación de estado de un gas. Ecuaciones de estado de gases cuya capacidad calorífica sólo es función de la temperatura. Ecuación de Van der Waals. Ecuación de Van der Waals en términos de variables reducidas. Límites de estabilidad de las isothermas de Van der Waals. Diagrama P - V - T . Funciones termodinámicas del gas ideal. El gas ideal como sistema de referencia. Función actividad de un gas. Determinación de la actividad de un gas. Algunas ecuaciones de estado. Efecto Joule-Thomson.

Bloque 5.- *Sistemas pluricomponentes*

Tema 7. La masa como variable termodinámica. Potencial químico de un sistema pluricomponente. Integración de la ecuación fundamental. Propiedades molares parciales. Propiedades molares parciales y función de Gibbs. Expresión explícita del potencial químico. Potencial químico en un mezcla de gases ideales. Funciones termodinámicas de mezcla. Mezclas de gases reales.

Bloque 6.- *Cambios de fase*

Tema 8. Cambios de fase de una sustancia pura. Dependencia de la magnitud de cambio de estado con la temperatura. ¿Cómo es la curva de equilibrio de fases? Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio gas-fase condensada. Ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fases sólidas. Diagrama de fases de una sustancia pura. Sistema heterogéneo pluricomponente.

Bloque 7.- *Disoluciones*

Tema 9. Qué se entiende por disolución. Disolución ideal. Diagrama líquido-gas de un sistema binario ideal. Curvas de equilibrio presión-composición. Curvas de equilibrio temperatura-composición. Equilibrio entre dos fases ideales. Saturación de soluto. Descenso crioscópico. Aumento del punto de ebullición. Presión osmótica.

Tema 10. Disolución real. Desaparece la idealidad: aparecen los coeficientes de actividad. Disolución cuyo soluto es un líquido volátil. Disolución cuyo soluto es un gas. Disolución cuyo soluto no es volátil. Actividad de un componente en una disolución. Cómo relacionar coeficientes de actividad mediante la relación de Gibbs-Duhem. Cómo relacionar la actividad del soluto a partir de la del disolvente. Funciones de mezcla y de exceso. El coeficiente osmótico.

Bloque 8.- *Reacción química*

Tema 11. El balance inherente a toda reacción química. Concepto de magnitud de reacción. Trabajo de reacción. Magnitudes de reacción en mezclas gaseosas ideales. Equilibrio químico. Condiciones que pueden extraerse de las condiciones de equilibrio químico. Combinación de reacciones. Reacción de formación. Estudio de algunos tipos de reacciones.

2.3- ORIENTACIONES PARA EL ESTUDIO DE CADA BLOQUE TEMÁTICO

Bloque 1.- *Descripción termodinámica*

Correspondencia con el texto base. Capítulo 1.

Introducción a los contenidos del bloque temático

La Termodinámica es una ciencia deductiva, cuyos principios se establecieron al generalizar experiencias de la vida cotidiana, entre las que jugó un papel decisivo la observación del funcionamiento de la máquina de vapor. Si nos dejamos llevar de la simplificación a ultranza, la concepción científica del mundo puede esquematizarse como la inserción de la Naturaleza en modelos lógico-matemáticos, legitimados por la congruencia entre tales modelos y la realidad del experimento. Para construir un modelo, se comienza por introducir el concepto de *sistema*, entendiendo por tal una porción (más o menos idealizada) del mundo físico, sobre la cual se fija la atención a la hora de efectuar el estudio. Para describir adecuadamente un sistema, es preciso especificar sus propiedades mediante el menor número posible de predicados; a los que se exige que:

- Expresen con precisión los observables utilizados para describir el estado del sistema.
- Permitan una generalización funcional que exprese los hechos mediante la notación matemática.

La Termodinámica introduce el concepto de *función de estado*, al cual se llega mediante un proceso de formalización considerando estados de equilibrio del sistema. Así, algunas propiedades de tal sistema pueden expresarse por un número y unas unidades mediante comparación directa con un patrón adecuado, de acuerdo con lo que se denomina proceso de *explicación lineal*, del que la medida de masas y longitudes (y consiguientemente volúmenes) son ejemplos genuinos.

Sin embargo, la razón de ser de la Termodinámica es la existencia de una cualidad de la materia (a la que se denomina temperatura), que se puede apreciar por los sentidos, pero no es comparable con un patrón de forma directa, sino que requiere la medida de alguna magnitud relacionada con ella (la longitud de una columna de mercurio, por ejemplo), lo que supone proceso de *explicación analógica*.

Desde un punto de vista metodológico, la Termodinámica establece una distinción neta entre *sistema* y *exterior* y tiene en cuenta que toda interacción del sistema con el exterior viene acompañada de un intercambio de energía. Esta consideración no es nueva y esta vinculada a un concepto bien conocido en Física: el trabajo, asociado a las interacciones mecánicas o eléctricas; precisamente, la Termodinámica surge al considerar un tipo de interacción, denominada térmica, cualitativamente ajena a las otras interacciones que se estudian en Física.

- En el texto base se introducen conceptos fundamentales, entre otros:
 - Sistema
 - Grados de libertad
 - Función de estado y función de proceso
 - Trabajo y calor

- Fuerzas y desplazamientos generalizados
- Interacción térmica
- Ecuación de estado
- Proceso
- Proceso adiabático
- Concepto de reversibilidad

y se explicitan las *reglas de juego* de la descripción termodinámica. Conviene resaltar que en muchos textos, se pasan por alto tales reglas de juego, ya que la presentación explícita de los principios de la Termodinámica se suele limitar sólo a los cuatro “consagrados” por inercia histórica, ignorando una serie de axiomas previos, que pocos autores citan, pero de quien todos se sirven de forma tácita.

Asimismo, en este bloque se introducen algunas de las herramientas matemáticas básicas que requiere la Termodinámica. Para poder utilizarlas, basta con que el estudiante posea conocimientos básicos de la derivación parcial; independientemente de su formación matemática previa, puede encontrar un ayuda valiosa en la página web

<http://mathworld.wolfram.com/>

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

1.1.- Conocer los aspectos básicos que conforman la Termodinámica como herramienta de descripción de la Naturaleza.

1.2.- Precisar cuáles las características de los sistemas que estudia la Termodinámica y comprender el significado de los conceptos de variable de estado y número de grados de libertad.

1.3.- Relacionar los intercambios de energía en términos de fuerzas y desplazamientos generalizados.

1.4.- Conocer la existencia de la *interacción térmica* y saber qué se entiende por *ecuación de estado*.

1.5.- Familiarizarse con los conceptos de proceso termodinámico, reversibilidad e irreversibilidad.

1.6.- Adquirir destreza en el manejo de las derivadas parciales como herramienta de la Termodinámica.

Bloque 2.- Principios de la Termodinámica

Correspondencia con el texto base. Capítulo 2 y Capítulo 3.

Introducción a los contenidos del bloque temático

El formalismo de la Termodinámica se puede resumir en los puntos siguientes:

- Efectúa un proceso de abstracción de propiedades del sistema, construyendo unos entes matemáticos o *funciones de estado*; tales son:
 - *Temperatura* (introducida a través del principio cero)
 - *Energía interna* (introducida a través del primer principio)
 - *Entropía* (introducida a través del segundo principio y objeto del tercer principio)
- Articula tales funciones en un entramado lógico-deductivo de carácter matemático, asentado en unas pocas leyes generales.

De acuerdo con el orden expositivo aceptado en la bibliografía de forma unánime, la temperatura (propiedad termodinámica por excelencia) es la primera variable de estado a la que se hace mención. Adecuadamente depurada de lo que de subjetivo tiene toda sensación, podemos pensar en la temperatura como aquello que poseen en común todos los cuerpos que dan lugar a una sensación fisiológica de frío o de calor. La eliminación de paradojas tales como la sensación distinta que la misma temperatura puede provocar en un mismo observador en momentos diferentes, se logra mediante el empleo de un termómetro y el establecimiento del concepto de equilibrio térmico.

Un aspecto que conviene resaltar es que el establecimiento de la *escala de temperaturas absoluta* se basa en la posibilidad de disponer de un termómetro "universal", basado en la propiedad general de todos los gases de tender a comportarse como ideales en el límite de bajas presiones.

El siguiente principio, al que se denomina *primer principio de la Termodinámica*, se relaciona con la idea de que la capacidad de evolución de un sistema es en sí una propiedad del sistema. Así a cada sistema se le asigna una *energía interna* a la que se otorgan las cualidades siguientes:

- Es aditiva.
- Se conserva en los sistemas aislados.
- Su intercambio sólo puede tener lugar mediante dos mecanismos cualitativamente diferentes: trabajo y calor

Sin embargo, conviene puntualizar que el concepto energía, con las dos primeras cualidades que acaban de asignársele, no deja de encuadrarse perfectamente en el marco de la Mecánica. ¿Qué es entonces lo que hace privativo de la Termodinámica el principio de conservación de la energía? La respuesta está en los modos posibles de intercambiar energía.

El *segundo principio de la Termodinámica* se establece a partir de los estudios de Carnot relacionados con el funcionamiento de la máquina de vapor. Este principio ha sido enunciado por diversos autores (Kelvin, Planck, Clausius, Carathéodory, etc.) de manera diferente atendiendo a la sistematización de distintos aspectos experimentales que contempla. Es posible, no obstante, una formulación unitaria al admitir como enunciado la existencia de una variable de estado extensiva, la *entropía*, cuya variación en un sistema aislado es nula o positiva, dependiendo de que en él tenga lugar un proceso reversible o irreversible. De ese modo, la *ley de crecimiento de la entropía* se convierte en el criterio de espontaneidad de cualquier transformación.

De los diferentes enunciados del segundo principio al que se hace más referencia en este curso es el de Kelvin-Planck, que establece la imposibilidad de convertir íntegramente calor en trabajo mediante un proceso cíclico; a partir de esta premisa se dispone de un método de trabajo para establecer si un proceso puede o no tener lugar, ya que basta imaginar un ciclo (una de cuyas etapas es el proceso considerado) y verificar si se produce conversión íntegra de calor en trabajo, lo cual implica la imposibilidad de que pueda realizarse el proceso considerado.

El orden histórico de establecimiento del primero y segundo principio no coincide con el orden expositivo que se sigue habitualmente en los libros de Termodinámica, ya que la obra de Carnot "Réflexions sur la puissance motrice du feu", que puede considerarse como la introducción del segundo principio, se edita en París en 1824 y en aquella fecha los tres científicos que dan forma al primer principio: Julius Robert Mayer (1814-1878), Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) y James Prescott Joule eran aún unos niños. De todos ellos, fue Mayer el primero en enunciar la equivalencia entre calor y trabajo y establecer la conservación de la energía en su artículo "Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur", que gracias a la gestión de Liebig se publica en *Annalen der Chemie und Pharmacie* en 1842 (ya que el original enviado años antes a *Poggendorf Annalen* jamás fue publicado). Análogamente, Joule sufre el rechazo de la comunidad científica de la época y sus conclusiones, extraídas de experimentos relacionados con la interconversión calor-trabajo, no aparecen publicadas en *Philosophical Transaction* hasta 1850, siendo el caso que desde 1843 había llevado a cabo el autor fallidos intentos de lograrlo y ni siquiera en 1850 consiguió publicar íntegramente todas sus conclusiones, vetadas por una severa censura.

Los principios anteriores se completaron en 1906 con el *teorema de Nernst*, según el cual en el cero de la escala Kelvin, cualquier proceso transcurre a entropía constante y que constituye la base del *tercer principio de la Termodinámica*. Su establecimiento fue una consecuencia necesaria de la búsqueda de justificación teórica de un conjunto de evidencias experimentales acumuladas desde el último tercio del siglo XIX hasta los comienzos de la segunda mitad del siglo XX. Aunque hay que atribuir a Nernst (1906) el mérito de proponer un límite a la entropía por medio de su célebre teorema del calor, se debe a Planck (1911) el haber extendido y reformulado el postulado de Nernst. Sin embargo, las condiciones precisas que han de regir para que lo que se ha venido en llamar el tercer principio pueda aplicarse son a veces tan sutiles que no ha de sorprender que surgieran puntos de vista controvertidos que se extienden hasta bien entrados los años sesenta del siglo XX. La forma actual del tercer principio debe mucho a los experimentos y argumentos de F. Simon en el periodo 1927-37 y, aunque en ocasiones se ha dudado de la validez general del tercer principio hasta el punto de considerarlo una ley llena de excepciones, puede afirmarse que la supuesta debilidad del principio radica más en su formulación que en su contenido.

A diferencia de los otros principios de la termodinámica, el tercer principio no posee el carácter de teorema de existencia de una nueva función a incorporar y su aportación consiste en:

- Establecer origen natural para la medida de la entropía en el cero de la escala Kelvin.
- Postular la inaccesibilidad del cero de la escala Kelvin (cero absoluto).

El método de trabajo que se sigue en el curso se basa en escribir de forma conjunta el primero y el segundo principios, lo cual permite expresar las derivadas de la energía interna y de la entropía en términos de las variables presión P , volumen V y temperatura T . El estudiante puede encontrarse con alguna dificultad de carácter matemático al estudiar la formulación del primero y segundo principio; para ayudarle, en el texto base se efectúa una presentación lo más sencilla posible, que sólo maneja conceptos básicos relacionadas con las formas diferenciales, factores integrantes y únicamente requiere un conocimiento elemental de la geometría de superficies.

Sin embargo, la experiencia ha puesto de manifiesto que donde se aprecian los errores más frecuentes en examen no es en relación con el formalismo matemático, sino en algo tan trivial como el manejo de unidades (fundamentalmente de presión y energía); como ayuda en las tareas de cálculo se propone consultar las páginas web que se mencionan a continuación, en las que de forma automática puede efectuar y comprobar cambios de unidades:

- Cálculos con unidades de presión

<http://www.1728.com/convpres.htm>

- Cálculos con unidades de energía

<http://www.1728.com/convenrg.htm>

<http://www.fisica.netii.net/equivalencias/equivalencia-entre-unidades-energia.html>

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

2.1.- Conocer el concepto de equilibrio térmico como base del *principio cero* de la Termodinámica.

2.2.- Saber cómo puede medirse la temperatura y familiarizarse con diferentes escalas termométricas.

2.3.- Constatar el carácter de mecanismos de intercambio de energía, cualitativamente diferentes, que poseen el calor y el trabajo.

2.4.- Conocer el primer principio de la Termodinámica.

2.5.- Manejar las ecuaciones que relacionan la cantidad de calor que intercambia un sistema con sus variables de estado.

2.6.- Tener conciencia de la imposibilidad de convertir íntegramente calor en trabajo.

2.7.- Conocer el concepto de inaccesibilidad adiabática y saber formular los diferentes enunciados del segundo principio.

2.8.- Demostrar que existen infinitos denominador integrante de la forma diferencial de calor y que la temperatura del gas ideal es uno de ellos.

2.9.- Saber en qué consiste la entropía, conocer sus propiedades y saber manejarla como función matemática.

2.10.- Conocer el tercer principio de la Termodinámica: postulado de Nernst e inaccesibilidad del cero absoluto

Bloque 3.- *Relaciones entre magnitudes termodinámicas y equilibrio*

Correspondencia con el texto base. Capítulo 4 y Capítulo 5.

Introducción a los contenidos del bloque temático

En los bloques anteriores se han formulado los principios sobre los que se asienta un formalismo que permite la articulación de información experimental y manipulaciones matemáticas según un esquema bien definido. En este bloque no se aportan nuevas consideraciones de orden físico, sino que únicamente se aportan herramientas para el tratamiento de cualquier sistema, así como la deducción sistemática de relaciones entre sus variables de estado.

De lo visto anteriormente, resalta de forma inmediata que el edificio de la Termodinámica se construye a partir de la estructura y propiedades de la *forma diferencial de calor* y de la

expresión conjunta del primero y segundo principios plasmada en la *ecuación fundamental*. Asimismo, la información experimental que se maneja se clasifica en tres grandes grupos:

- Magnitudes relacionadas con datos P - V - T .
- Capacidades caloríficas.
- Magnitudes extra-termodinámicas tomadas de otras partes de la Física (campo eléctrico, campo magnético, polarizabilidad, tensión superficial, etc.)

Habitualmente, cuando se habla de ecuación de estado, se está haciendo referencia a relaciones funcionales entre las variables de estado P - V - T (o entre fuerzas y desplazamientos generalizadas y la temperatura, en el caso de sistemas diferentes a fluidos). En rigor, tales relaciones funcionales constituyen *ecuaciones de estado térmicas*, ya que también existen las ecuaciones de *estado calóricas*, en las que intervienen la energía interna y las capacidades caloríficas. En el Capítulo 4 del texto base se recurre a los resultados extraídos de la formulación conjunta del segundo principio para:

- Relacionar entre sí las ecuaciones de estado térmica y calórica.
- Deducir expresiones relacionadas con las capacidades caloríficas.
- Proponer técnicas para relacionar entre sí derivadas parciales en Termodinámica.

En el Capítulo 5 del texto base se procede a introducir las *funciones características* (entalpía, función de Helmholtz y función de Gibbs). Con el fin de evitar complicaciones matemáticas, se omite recurrir a la *transformación de Legendre*, sacrificando el rigor en aras de la simplicidad.

Otra renuncia a una formulación matemática que pudiera resultar difícil para los estudiantes del curso, es la que se lleva a cabo para explicar el equilibrio (en este curso se omiten consideraciones acerca de la estabilidad) de sistemas termodinámicos. La argumentación parte de las dos consideraciones de orden físico siguientes: la conservación de la energía en un sistema aislado (independientemente de que tengan lugar procesos reversibles o irreversibles) y el incremento positivo de entropía inherente a todo proceso de recuperación del equilibrio (necesariamente espontáneo). La articulación de las dos premisas enunciadas permite atribuir a la energía interna el carácter de potencial termodinámico, que alcanza un mínimo en el equilibrio cuando se mantienen constantes la entropía y el volumen; precisamente, las condiciones de mínimo de la energía interna pueden asociarse con los criterios de equilibrio termodinámico.

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

- 3.1.- Destreza en el manejo de la ecuación fundamental.
- 3.2.- Saber establecer la relación entre energía interna y ecuación de estado térmica.
- 3.3.- Saber relacionar las respectivas capacidades caloríficas a presión y volumen constante y establecer cómo varían al modificarse la presión y el volumen.
- 3.4.- Poder establecer y manejar las ecuaciones por las que se rigen los procesos adiabáticos reversibles.
- 3.5.- Ser capaces de deducir de forma sistemática la relación entre las derivadas de magnitudes termodinámicas.
- 3.6.- Conocer el concepto de ecuación fundamental y establecer cuáles son las funciones características.

3.7.- Poder establecer que las funciones características actúan como potenciales termodinámicos en determinadas situaciones físicas.

3.8.- Saber deducir y manejar las relaciones de Maxwell.

3.9.- Conocer los criterios de equilibrio termodinámico.

Bloque 4.- Fluido puro

Correspondencia con el texto base. Capítulo 6.

Introducción a los contenidos del bloque temático

A partir de este bloque se da por terminada la presentación del formalismo de la Termodinámica y se procede al estudio de sistemas de interés en Química. El caso más sencillo corresponde a los fluidos puros (sistema simple) y en particular a los gases, que constituyen un caso particular de sistema termodinámico con dos grados de libertad y, puesto que la presión, el volumen y la temperatura son las variables de estado que se miden usualmente, su ecuación de estado es una expresión funcional en que intervienen la presión, el volumen y la temperatura. El estudio de los gases se lleva a cabo partiendo de las consideraciones siguientes:

- Sólo a partir de los principios de la Termodinámica no es posible deducir la expresión explícita de la ecuación de estado, ya que para ello es preciso recurrir a las técnicas de la Mecánica.
- Experimentalmente se comprueba que en el límite de bajas presiones todos los gases tienden al comportamiento ideal.

En el estudio termodinámico de un gas suele utilizarse el diagrama P - V - T , que es análogo para todos los gases. En los diagramas P - V - T puede comprobarse que para temperaturas altas las isotermas son curvas semejantes a hipérbolas, estrictamente decrecientes y sin ningún punto de inflexión, en tanto que para temperaturas suficientemente bajas aparece un tramo recto paralelo al eje de volúmenes, que se corresponde con la transición de gas a líquido. Sin embargo, el paso de gas a líquido sólo tiene lugar por debajo de una cierta temperatura, hecho que se pone de manifiesto en la existencia de una región del diagrama (que presenta un máximo, denominado *punto crítico*) por encima de la cual no es posible licuar un gas mediante compresión isotérmica. Un tratamiento riguroso de las condiciones de equilibrio y estabilidad, pone de manifiesto que el punto crítico corresponde a un límite de estabilidad; sin embargo, el tratamiento elemental que se lleva a cabo en el curso se limita a considerar que el punto crítico es un punto de inflexión con tangente horizontal.

El estudio de los gases reales se estructura en el curso de acuerdo con el esquema siguiente:

- Establecer qué requisitos generales debe satisfacer una ecuación de estado.
- Considerar algunas expresiones explícitas de ecuación de estado (en particular se incide en el desarrollo del virial y en la ecuación de Van der Waals).
- Posibilidad de manejar ecuaciones de estado "universales" en términos de variables reducidas.
- Explicar cómo referir las propiedades de un gas real a las homólogas del gas ideal.

Un aspecto importante del último punto considerado es la introducción de la *función actividad*, que más adelante permitirá establecer una expresión formal para el potencial químico en sistemas pluricomponentes.

Uno de las dificultades que encontrará el estudiante a la hora de trabajar con ecuaciones de estado es que para muchas de ellas no es posible despejar alguna de las variables de estado (generalmente el volumen) para expresarla como función explícita de las demás. Para obviar este inconveniente y efectuar cálculos numéricos con algunas de las ecuaciones de estado más usuales, se puede entrar en la siguiente página web:

<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/javascript/realgas.shtml>

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

- 4.1.- Conocer en qué consiste un desarrollo del virial.
- 4.2.- Conocer la ecuación de Van der Waals y saber manejarla en términos de variables reducidas.
- 4.3.- Adquirir familiaridad con el diagrama $P-V-T$, con los aspectos relacionados con la estabilidad que pueden extraerse de tales diagramas y con el concepto de punto crítico.
- 4.4.- Saber deducir expresiones explícitas de las funciones termodinámicas de un gas ideal.
- 4.5.- Ser capaces de referir las propiedades termodinámicas de un gas real a las respectivas funciones del gas ideal.
- 4.6.- Conocer la definición y manejo de la función actividad de un gas.

Bloque 5.- *Sistemas pluricomponentes*

Correspondencia con el texto base. Capítulo 7.

Introducción a los contenidos del bloque temático

En el bloque 3 se hizo referencia a una posible clasificación de las variables que se consideran en Termodinámica. Como es fácil colegir, en un curso de Termodinámica Química las *variables de composición* juegan un papel fundamental entre las que se denominaron "extra-termodinámicas", ya que para describir adecuadamente un *sistema pluricomponente* (es decir, constituido por más de una especie química), se requiere especificar no sólo las fuerzas y desplazamientos generalizados, sino también la cantidad de materia de cada una de las sustancias por las que está formado. Una cuestión en la que se pone énfasis especial en los textos de Termodinámica Química es determinar el número mínimo de especies químicas precisas para que el estado del sistema quede definido (a tal número se le da el nombre de *número de componentes*). Por consiguiente, a la hora de elegir una base de variables de estado para efectuar la descripción termodinámica de un sistema pluricomponente, además de las variables de propias de un fluido puro, se requieren otras magnitudes que den razón de la composición.

La elección de variables independientes más congruente con el formalismo que se ha venido desarrollando es el conjunto formado por la entropía, el volumen y el número de moles de cada uno de los componentes y, puesto que las variables que acaban de citarse poseen todas carácter extensivo, resulta inmediato colegir que cualquier magnitud extensiva que se exprese como función de ellas da lugar a una función homogénea, a la cual es aplicable el teorema de Euler; la aplicación de este teorema conduce a los dos resultados siguientes:

- Integración de la ecuación fundamental cuando se incluyen variables de composición
- Deducción de la relación de Gibbs-Duhem.

En el tratamiento de sistemas pluricomponentes se incorporan las denominadas *magnitudes propiedades molares parciales*, que dan razón de la tasa de cambio de una propiedad cuando se modifica (a presión y temperatura constantes) el número de moles de una determinada especie química, permaneciendo constante el de los restantes componentes. La propiedad de Gibbs molar parcial se denomina *potencial químico* del componente considerado y juega un papel fundamental en la Termodinámica Química; por lo que se refiere a su dependencia con la composición, en general, no es posible disponer a priori de una expresión que relacione al potencial químico con la composición y una de las expresiones más sencillas que se manejan en la bibliografía corresponde a lo que se conoce como *mezcla ideal*, cuya expresión es la misma tanto en el caso de gases como de mezclas líquidas y sólidas.

En el caso de sistemas pluricomponentes constituidos únicamente por especies gaseosas, su tratamiento comienza por considerar las mezclas de gases ideales, para las cuales las hipótesis de partida son:

- La ecuación de estado del gas ideal tiene en cuenta el número de moles, pero no la naturaleza del componente.
- Las especies químicas presentes en la mezcla son indistinguibles, de tal modo que los respectivos componente pueden vincularse con *subsistemas puros*.

A partir de estas hipótesis se obtiene la expresión que relaciona el potencial químico de un componente en una mezcla ideal con la composición.

La primera consideración que debe tenerse presente al abordar el estudio de las mezclas de gases reales es que el tercer principio de la Termodinámica no es aplicable a gases y, en consecuencia, no se dispone de un origen natural para fijar el cero de las variables de estado. Por consiguiente, se recurre al convenio de establecer como estado de referencia el gas ideal puro a la temperatura de la mezcla, ello conlleva problemas análogos a los que se estudiaron en el caso de un gas puro y se resuelven generalizando el método utilizado en aquella ocasión.

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

- 5.1.- Conocimiento de los sistemas constituidos por diferentes especies químicas.
- 5.2.- Capacidad de trabajar con el potencial químico y las propiedades molares parciales
- 5.3.- Manejo del teorema de Euler y deducción de la relación de Gibbs-Duhem.
- 5.4.- Efectuar el tratamiento teórico de mezclas de gases ideales y reales.
- 5.5.- Saber qué se entiende por magnitud de mezcla.
- 5.6.- Conocer cómo se establece un estado de referencia y saber efectuar cálculos con actividades.

Bloque 6.- Cambios de fase

Correspondencia con el texto base. Capítulo 8.

Introducción a los contenidos del bloque temático

Los cambios de estado que sufren las sustancias puras constituyen un fenómeno del cual se tienen multitud de ejemplos en la vida cotidiana, ya que todos estamos familiarizados con la fusión de los metales, la congelación del agua, su evaporación, etc. Asimismo, es bien conocido que tales cambios de estado tienen lugar en determinadas condiciones de presión y temperatura, tal y como se pone de manifiesto por el hecho de que la temperatura de ebullición del agua es diferente a nivel del mar (presión alta) y en la cima de una montaña (presión baja). El tratamiento termodinámico comienza introducir una terminología adecuada que permite sistematizar el estudio y, a tal efecto, se comienza por definir una *fase* como porción homogénea de un sistema, que está separada del resto por una superficie en la que tiene lugar la discontinuidad en el valor de alguna propiedad (densidad, índice de refracción, etc.).

Una vez introducido el concepto de fase, los cambios de estado de una sustancia pura se pueden considerar como *transiciones de fase*, en las cuales tiene lugar un proceso termodinámico consistente en el tránsito de una fase a otra. Es posible diseñar una serie de experimentos en los cuales se fije la presión de un sistema y se modifique su temperatura a fin de establecer para qué valor de ésta tiene lugar el cambio de estado; el resultado que se obtiene de tales experimentos permite constatar que la transición de fase tiene lugar solamente para ciertos valores de las parejas (P, T) , de tal modo que las condiciones de coexistencia entre dos fases cualquiera vienen regidas por una relación funcional entre la presión y la temperatura. La aplicación de los criterios de equilibrio termodinámico se plasman en la ecuación de Clapeyron, que constituye una expresión funcional de la derivada de la presión con respecto a la temperatura.

Para dos fases de una sustancia pura, es posible representar en un diagrama P - T las parejas de valores presión-temperatura para los que se produce el correspondiente cambio de estado y la curva así obtenida sería la *curva de coexistencia* para las dos fases consideradas (también denominada en ciertos casos *curva de saturación*, línea de equilibrio, etc.). Cuando la representación se hace dibujando las curvas de equilibrio entre todas las posibles fases del sistema se dice que tal gráfico constituye el *diagrama de fases* de la sustancia considerada.

Si se considera la coexistencia de fases en una mezcla (situación usual en los sistemas de interés químico), se está ante un sistema *heterogéneo pluricomponente*, cuya descripción termodinámica, además de la presión y la temperatura, requiere introducir variables de composición. Se expuso anteriormente que el número de variables de estado que define el estado de un sistema pluricomponente es la suma de las C variables de composición más dos (que tiene en cuenta las variables P y T), pero la coexistencia de fases incorpora condiciones restrictivas adicionales:

- Han de satisfacerse las condiciones de equilibrio termodinámicas: igualdad de presión, temperatura y potencial químico de cada componente de cada una de las fases.
- Para cada una de las fases se satisface la relación de Gibbs-Duhem.

Por consiguiente, cuando un sistema está constituido por C componentes y F fases, existen $C+2$ incógnitas y F ecuaciones y para que el sistema posea solución, es preciso que el número de incógnitas no supere al de ecuaciones. La conclusión de que $C+2-F$ variables pueden modificarse de manera arbitraria sin que el sistema deje de estar en equilibrio, lo cual constituye la *regla de las fases*.

Para realizar cálculos relacionados con la estimación de puntos de ebullición y de presiones de vapor, puede entrarse en las páginas web siguientes:

<http://www.trimen.pl/witek/calculators/wrzenie.html>

http://www.ddbst.com/en/online/Online_Calc_vap_Form.php?component=Benzene

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

6.1.- Familiarizarse con el concepto de fase y explicitar las condiciones que se satisfacen durante un cambio de estado.

6.2.- Conocer qué se entiende por magnitud de cambio de estado y saber calcular su cómo varía al modificarse la temperatura.

6.3.- Saber interpretar de forma cualitativa diagramas de fases.

6.4.- Conseguir destreza en la deducción y manejo de la ecuación de Clapeyron.

6.5.- Estar en condiciones de estudiar equilibrios del tipo gas-fase condensada y entre fases sólidas.

6.6.- Manejar las relaciones básicas para el estudio del equilibrio de fases en sistemas pluricomponentes.

6.7.- Conocer la génesis y aplicación de la *regla de las fases*.

Bloque 7.- Disoluciones

Correspondencia con el texto base. Capítulo 9 y Capítulo 10.

Introducción a los contenidos del bloque temático

Una disolución es el sistema constituido por la mezcla, perfectamente homogénea (todas sus propiedades termodinámicas posee el mismo valor en todos y cada uno de sus puntos), de cualquier número de especies químicas. En una disolución se suele distinguir entre solutos y disolvente, entendiéndose por este último el componente mayoritario; sin embargo, en el caso de que las sustancias que formen la disolución sean químicamente afines y la mezcla homogénea se produzca para toda la gama de composiciones, la distinción entre soluto y disolvente deja de tener sentido, por lo que la asignación del papel de disolvente es una cuestión trivial. Por el contrario, éste no es el caso cuando el estado de agregación de algún componente es distinto del de la disolución, ya que de ese modo quedaría establecida una diferencia cualitativa entre dichos componentes, de tal forma que se suele adoptar como disolvente aquel que, para la presión y temperatura de la mezcla, se encuentre puro en el mismo estado de agregación que aquella, eligiendo, por supuesto, el componente mayoritario en el caso de que sea más de uno el que satisfaga esta última condición.

Por tratarse de un sistema homogéneo constituido por C componentes, se requieren $C+2$ variables para describir de forma completa el estado termodinámico de una disolución, pudiendo emplearse como variables de estado independientes: la presión, la temperatura y el número de moles de cada uno de los componentes, aunque más frecuentemente se emplean, las fracciones molares o *molalidades* para dar razón de la composición.

El estudio de las disoluciones en fase líquida se fundamenta en considerar la disolución, no como sistema homogéneo, sino como el constituido por dos fases (líquido y gas) en equilibrio. Ello permite utilizar los criterios termodinámicos de equilibrio expuestos previamente, así como los resultados obtenidos para mezclas gaseosas. En este curso, el tratamiento de una disolución se efectúa partiendo de las hipótesis siguientes:

- El potencial químico de cada componente es el mismo en las dos fases.
- Los gases en equilibrio con una fase condensada poseen comportamiento ideal.

El comportamiento experimental de las disoluciones es el que predice la *ley de Raoult* y este comportamiento permite definir las denominadas *disoluciones ideales*; tal modelo permite interpretar y predecir con precisión aceptable las propiedades de muchas disoluciones; así, se puede conocer qué cantidad de sustancia puede disolverse en otra, o explicar cuantitativamente fenómenos como el descenso de la temperatura de solidificación de un líquido al que se añade soluto no volátil (*descenso crioscópico*) o el aumento de la temperatura de ebullición de esa misma disolución respecto de la del disolvente puro (*aumento ebulloscópico*). El estudio de estos fenómenos se basa en las condiciones de equilibrio del disolvente y lo que los caracteriza como propiedades *coligativas* es que, en primera aproximación, no dependen de la naturaleza de las sustancias adicionadas, sino sólo de su cantidad

Para estudiar la separación de la idealidad, se consideran dos situaciones límite descritas por dos leyes fenomenológicas:

- Ley de Raoult
- Ley de Henry.

Así, las expresiones del potencial químico, válidas en la gama de composiciones en que tienen vigencia las leyes límite mencionadas, pueden generalizarse para cualquier composición mediante la introducción de los *coeficientes de actividad*. Asimismo, las leyes límite permiten definir los estados de referencia del potencial químico de los componentes de la disolución.

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

- 7.1.- Conocer las hipótesis en que se basa el estudio de las disoluciones.
- 7.2.- Saber cómo se define una disolución ideal y deducir sus funciones termodinámicas de mezcla.
- 7.3.- Capacidad de manejar diagramas de fases de un sistema binario ideal.
- 7.4.- Destreza en el estudio de fenómenos tales como: saturación de soluto, crioscopia, ebulloscopia y presión osmótica.
- 7.5.- Conocer las leyes límite (Raoult y Henry) que satisface una disolución real.
- 7.6.- Familiarizarse con los coeficientes de actividad.
- 7.7.- Conocimiento acerca de magnitudes asociadas con el límite de dilución infinita.
- 7.8.- Saber qué estados de referencia se utilizan para la función actividad de los componentes de una disolución.
- 7.9.- Capacidad para relacionar entre sí los coeficientes de actividad de los componentes de una disolución.

7.10.- Saber en qué consisten las funciones de exceso.

Bloque 8.- *Reacción química*

Correspondencia con el texto base. Capítulo 11.

Introducción a los contenidos del bloque temático

Cuando los químicos recurren a la Termodinámica para estudiar los sistemas reaccionantes, lo primero que hacen es plasmar la estequiometría de la reacción en una ecuación de balance de materia en términos de los *coeficientes estequiométricos* y del *grado de avance de reacción*. Desde el punto de vista de la Termodinámica la existencia de ecuaciones de balance pone de manifiesto que el número de moles de las especies que intervienen en la reacción no constituyen un conjunto de variables de estado independientes, ya que sólo poseen tal carácter la temperatura, la presión y el grado de avance de reacción.

Conviene prevenir al estudiante que en muchos textos de Termodinámica se suele incurrir en los siguientes errores sistemáticos:

- El estudio de la reacción química se hace inmediatamente después de enunciar el primer principio, sin mencionar al segundo principio ni haber introducido las funciones características, impidiendo así cualquier consideración acerca de criterios de espontaneidad y equilibrio.
- Se menciona el concepto de *magnitud de reacción* (generalmente limitado a la entalpía de reacción), pero se le atribuye erróneamente el carácter de diferencia entre valores en el estado final y en el inicial de la reacción. En rigor, *una magnitud de reacción corresponde a la tasa de variación de la magnitud considerada al modificarse el grado de avance de reacción*.
- Se llega a afirmar que las entalpías de reacción (e incluso otras magnitudes) son únicamente función de la temperatura, siendo el caso que ello sólo es cierto para la entalpía cuando se considera una reacción entre gases ideales.

El potencial químico es la variable termodinámica más importante en cualquier sistema pluricomponente y, por supuesto, en los sistemas reaccionantes, ya que a través de la relación entre la función de Gibbs y la entropía, la entalpía y el volumen, cualquier magnitud de reacción puede deducirse a partir de los potenciales químicos de las especies que intervienen en la reacción.

A diferencia de reacciones como las de combustión de un hidrocarburo (en las que el proceso dura hasta que se consume el hidrocarburo o el oxígeno), existen otras reacciones que no llegan a completarse, ya que se alcanza una situación de equilibrio, en la cual los reactivos y productos coexisten y el proceso químico se detiene: tal es lo que se conoce como *equilibrio químico*. A partir de la condición de extremo que posee la función de Gibbs (y también como consecuencia de referir el potencial químico a estados que sólo dependen de T) se predice que, a una temperatura dada, las actividades de las especies químicas que toman parte en una reacción "acomodan" sus valores, de acuerdo de cuál sea el valor de la *constante de equilibrio* de la reacción; puesto que las actividades dependen también de la presión y de la composición, una vez fijadas las condiciones de presión y temperatura la composición de equilibrio de un sistema reaccionante posee un valor perfectamente definido.

En el texto base se explica con detalle cómo calcular magnitudes de reacción mediante la combinación reacciones (de combustión y de formación, por ejemplo). En todos los ejemplos

propuestos se consideran situaciones reales que van más allá de la simple reacción entre gases ideales y, asimismo, se hace especial énfasis en el estudio de reacciones en las que intervienen sólidos, cual es el caso de la descomposición térmica del carbonato cálcico y del equilibrio grafito-diamante.

Por otra parte, en las páginas web siguientes es posible resolver de forma numérica algunos ejercicios relacionados con reacciones químicas

<http://www.trimen.pl/witek/calculators/wspolczynniki.html>

<http://chemistry2.csudh.edu/newlechelp/calcKcs.html>

<http://chemmac1.usc.edu/equilibrium/equilibrium.php>

http://chemmac1.usc.edu/equilibrium/more_eq.php

Resultados del aprendizaje

Al finalizar el estudio de este bloque los estudiantes habrán adquirido los resultados siguientes:

- 8.1.- Conocer el significado de la magnitud de reacción.
- 8.2.- Saber detallar qué procesos tienen lugar en un sistema reaccionante.
- 8.3.- Familiarizarse con el equilibrio químico y conocer el significado y manejo de la constante de equilibrio.
- 8.4.- Destreza para desglosar un proceso químico en combinación de reacciones.
- 8.5.- Capacidad de establecer la relación entre la composición de un sistema reaccionante y las condiciones de presión y temperatura

3.- ORIENTACIONES PARA LA REALIZACIÓN DEL PLAN DE ACTIVIDADES

Independientemente de los problemas de asimilación global de los aspectos conceptuales básicos, hay quehaceres de carácter rutinario que, caso de no cuidarse adecuadamente, pueden arruinar los resultados del aprendizaje; a este respecto pueden mencionarse las dos patologías siguientes:

- Falta de destreza en los cálculos.
- Manejo incorrecto de las unidades.

Los errores en que se ponen de manifiesto los defectos que acaban de mencionarse suelen tener sus origen en una *falta de ejercitación* y únicamente se corrigen realizando un buen número de problemas. Independientemente del número de veces que se repita un problema, es importante proceder según una estrategia cuyos puntos fundamentales son proceder de forma ordenada y sistemática; por supuesto, no todas las personas poseen el mismo nivel de la cualidad del orden, pero incluso a nivel intuitivo se percibe la imposibilidad de extraer conclusiones razonables de una hoja donde números y formas se mezclan de forma caótica. En tal sentido, a la hora de resolver un problema no conviene trabajar con números desde el principio, ya que una de las destrezas que debe adquirir el estudiante de Termodinámica

Química es manejar el lenguaje de las fórmulas y no introducir valores numéricos hasta el último momento. A efectos prácticos, se sugiere la praxis siguiente:

- Operar con ecuaciones.
- No introducir valores numéricos hasta el último momento.
- Escribir junto a cada valor numérico sus correspondientes unidades.
- Sólo es preciso recordar, o *saber deducir*, un número reducido de fórmulas básicas; entre ellas se resaltan especialmente:
 - Definición de coeficiente de dilatación cúbica, coeficiente de aumento de presión y coeficiente de compresibilidad isoterma.
 - Definición de las capacidades caloríficas C_P y C_V .
 - Derivada de la energía interna con respecto al volumen.
 - Derivadas de la entropía.
 - Definición de la entropía, función de Helmholtz y función de Gibbs.
 - Relaciones de Maxwell.
 - Definición de propiedad molar parcial.
 - Relación entre potencial químico y función actividad.
 - Definición de magnitud de reacción.
 - Las diversas expresiones de la constante de equilibrio.

En definitiva, se trata de razonar mediante fórmulas generales que conduzcan a resultados generales, de tal modo que baste sustituir los valores numéricos particulares para que tales resultados sean válidos para casos diferentes.

Los cuestionarios de examen se proponen para potenciar la capacidad de razonamiento y no pueden cumplimentarse como patrones fijos, que sólo sirvan para mimetizar lo ya visto o para una repetición acrítica. Un problema puede plantearse desde diferentes posiciones de partida y siempre cabe matizar una respuesta. Por consiguiente, a efectos de evaluación es muy importante exponer de forma razonada cómo se ha procedido a la solución, aunque tampoco se pueden ignorar que, el hoy estudiante, mañana podría tener que realizar cálculos numéricos, que de no ser correctos podrían poner en peligro la seguridad de personas e instalaciones. De acuerdo con estas ideas los criterios de evaluación de esta asignatura son los siguientes:

- **Criterios que se consideran en la evaluación de problemas**
 - Hacer uso de las hipótesis que se indiquen en el enunciado.
 - Adecuación del planteamiento, acompañado de las explicaciones pertinentes.
 - Explicitar las hipótesis de partida.
 - Explicitar las aproximaciones y limitaciones.
 - Redacción y presentación comprensibles.
 - Corrección de los resultados numéricos y adecuación de las unidades en que se expresen.

- **Criterios que se consideran en la evaluación de preguntas con varias opciones**
 - Han de criticarse todas las opciones propuestas en el enunciado, por ello no se puntuará ninguna respuesta no justificada.
 - Cuando las proposiciones sean independientes unas de otras, se calificarán de forma independiente.
 - En el caso de dar por buenas dos proposiciones incompatibles, no se puntuará ninguna de ellas.
- **Criterios generales de calificación**
 - No se calificará aquello que se incluya en el cuestionario de examen y no responda a lo preguntado.
 - No se calificará aquello que (salvo definiciones o enunciados de principios) sea mera repetición, sin efectuar una reelaboración personal, de lo expuesto en libros de texto, apuntes, páginas web, o cualquier otra fuente.

3.1- EVALUACIÓN

Prueba presencial

Para superar la asignatura, es obligatorio realizar una prueba presencial que se celebrará en los centros asociados de acuerdo con el calendario y normas generales que establezca la UNED. En dicha prueba el estudiante contestará a un cuestionario que consta de problemas y preguntas con varias opciones. La duración del examen será de dos horas y sólo se permite el uso de una calculadora no programable.

La calificación máxima será de diez puntos y para superar la asignatura se requiere una nota mayor o igual que cinco.

Para aquellos estudiantes que no se acojan a la evaluación continua, la calificación de la asignatura será la que obtenga en esta prueba presencial.

Evaluación continua

Se trata de una prueba de evaluación en la que se propondrán preguntas de cortas. Esta prueba posee carácter voluntario y podrá contestarse durante un periodo tasado de tiempo, usando la plataforma del curso virtual. Tanto la fecha concreta como la duración de la prueba se anunciarán oportunamente a través de la plataforma. La calificación máxima de esta prueba será de 1 punto, que se sumará a la nota que el estudiante obtenga en la prueba presencial, aunque en el supuesto de que dicha suma sea superior a diez puntos, la calificación total no será superior a esa nota. La asignatura se supera si la suma de las dos notas es mayor o igual que cinco.

La calificación obtenida en la evaluación continua se conservará hasta la prueba presencial extraordinaria de septiembre.