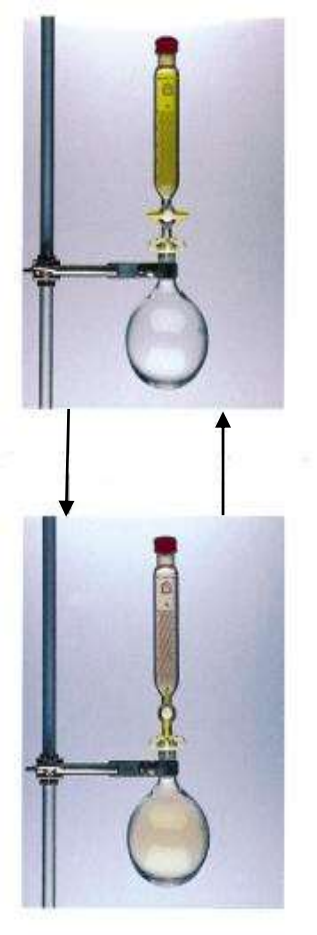
Segundo Principio de la Termodinámica y la Espontaneidad

¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido y no en el contrario?



Los cambios espontáneos no necesitan ser rápidos

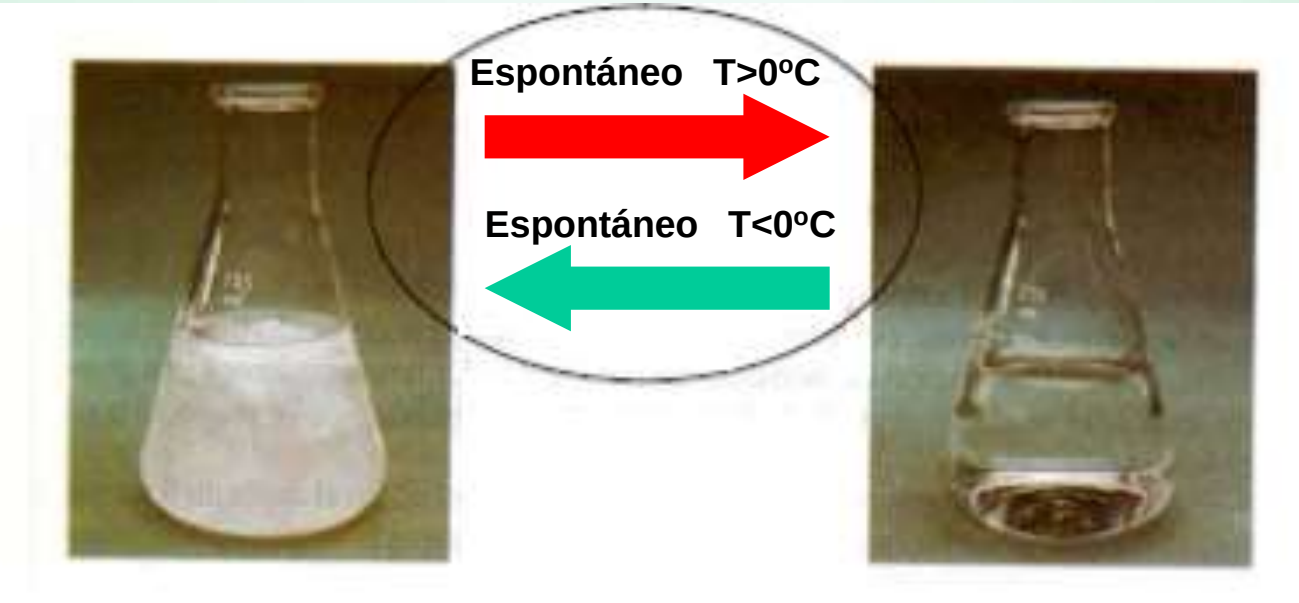
Procesos espontáneos

- ***Proceso espontáneo:*** ***es aquel que tiende a ocurrir sin intervención de una influencia externa.***

- ***Proceso no espontáneo:*** ***Sólo ocurre con la intervención de una influencia externa***

Los cambios espontáneos no necesitan ser rápidos

El ***sentido*** del proceso espontáneo puede depender de la temperatura.



En cualquier proceso espontáneo, el camino entre el estado inicial y el final es irreversible

A T=0ºC el sistema se encuentra en *equilibrio,* Ninguna es *espontánea, proceso es reversible*

La primer ley de la termodinámica establece que si se produce una reacción , la energía total de universo (sistema que reacciona y su entorno) permanece constante.

No explica porqué algunas reacciones tienen tendencia a ocurrir y otras no

Surge la necesidad de una segunda ley de la termodinámica.

¿Cuál es el patrón común de todo cambio espontáneo?

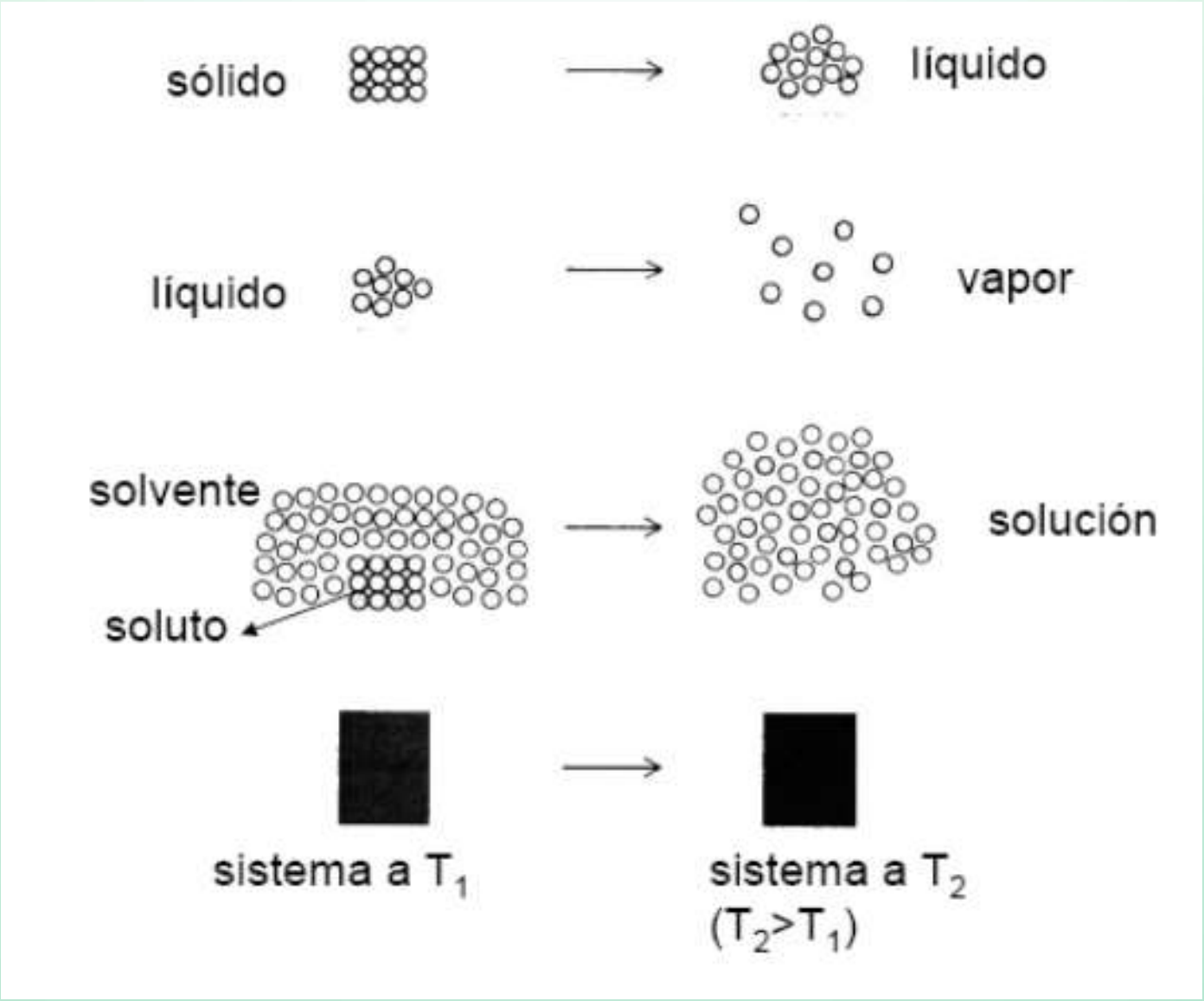
El metal caliente se enfría a medida que la energía de sus átomos que vibran se propaga hacia el entorno

Las moléculas de un gas con movimientos aleatorios difunden en un recipiente, es poco probable que se reúnan en una esquina

La **energía** y la **materia** tienden a volverse mas **desordenadas**

El desorden se expresa por medio de una cantidad termodinámica llamada **ENTROPÍA (S)**

Cuanto mas desordenado es el sistema, mayor es su entropía



ENTROPÍA (S)

- ***La entropía es una función termodinámica que es una medida del desorden del sistema.***

- ***La entropía es una función de estado.***

Como ocurre con la energía interna, lo importante son las variaciones de entropía.

La variación de entropía *dS* de un sistema cuando pasa de un estado a otro se define por al expresión:

Para una determinada transferencia de energía, se espera un mayor cambio en el desorden cuando la temperatura es baja que alta.

$$dS_{sist} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Si se transfiere gran cantidad de calor se produce mucho desorden en el sistema

DEFINICION

$$dS_{sist} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

dq_{rev} es el calor que debe añadirse al sistema siguiendo un proceso reversible para pasar del estado inicial al estado final.

- Si se añade calor al sistema, $dq_{rev} > 0 \rightarrow \Delta S > 0$
- Si se extrae calor del sistema, $dq_{rev} < 0 \rightarrow \Delta S < 0$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$dS_{sist} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Unidades de entropía:

energía/temperatura(Kelvin)

O

energía/(masa . temperatura(Kelvin))

Unidades SI: Joule/K (J/K)
1 cal = 4,184 J
Caloria/K (cal/K)

Segunda ley de la termodinámica

La segunda ley introduce una nueva función de estado:

Entropía (S)

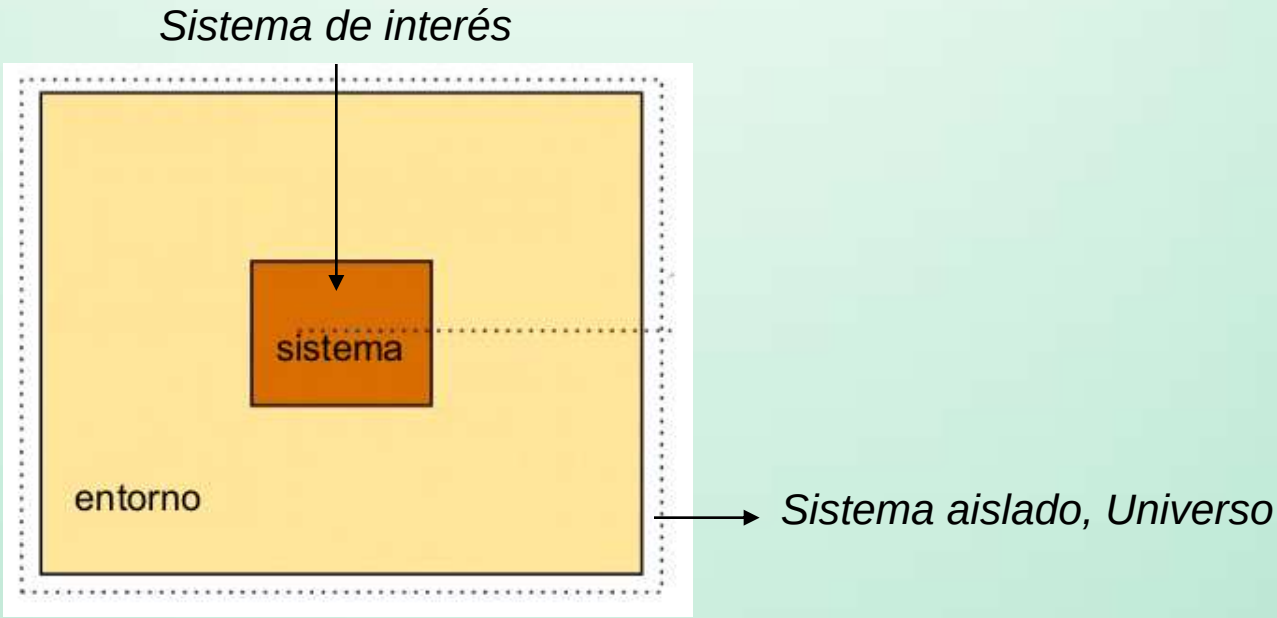
Segunda ley de la termodinámica:

"En todo proceso espontáneo (irreversible), la entropía del universo aumenta.

"En todo sistema en equilibrio, la entropía del universo permanece constante".

Cambios Globales de Entropía

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



El sistema real y su entorno constituyen un "sistema aislado". Otra forma de definir la segunda ley de la termodinámica es decir: "La entropía de un sistema aislado aumenta en cualquier proceso espontaneo"

La entropía del universo como criterio de espontaneidad

$\Delta S_{universo} > 0$ Indica proceso espontáneo

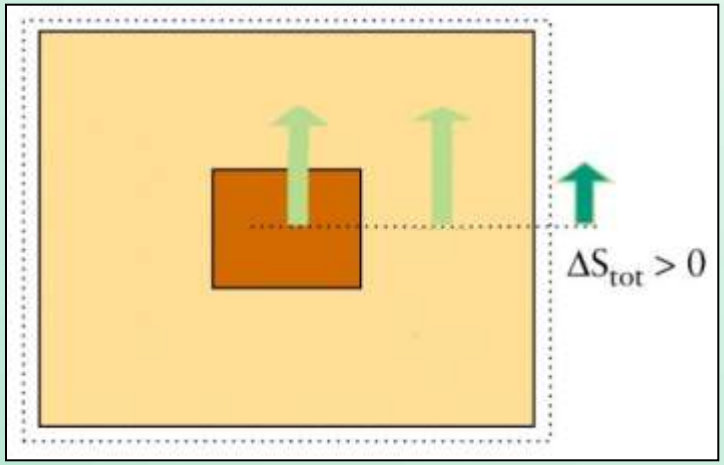
$\Delta S_{universo} = 0$ Indica proceso reversible

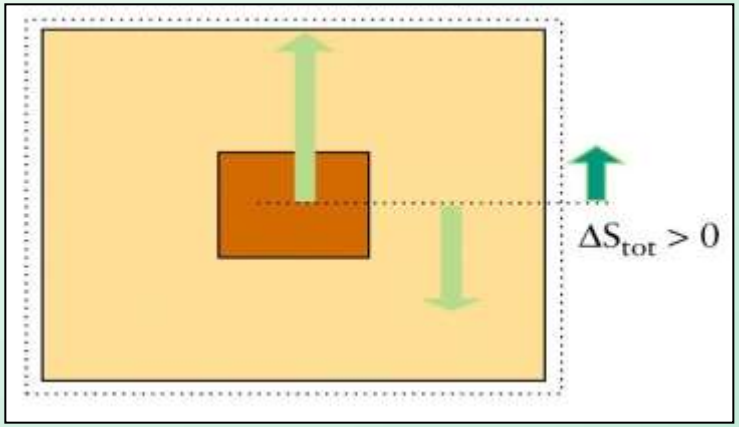
$\Delta S_{universo} < 0$ Indica proceso no espontáneo

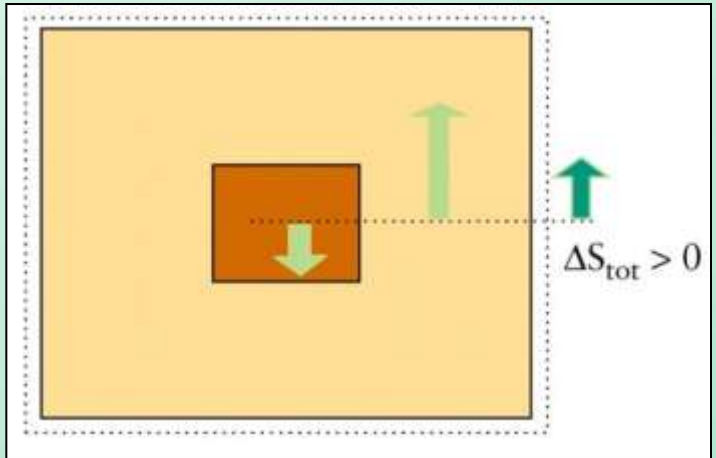
Cambios Globales de Entropía

Proceso espontáneo:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0$$



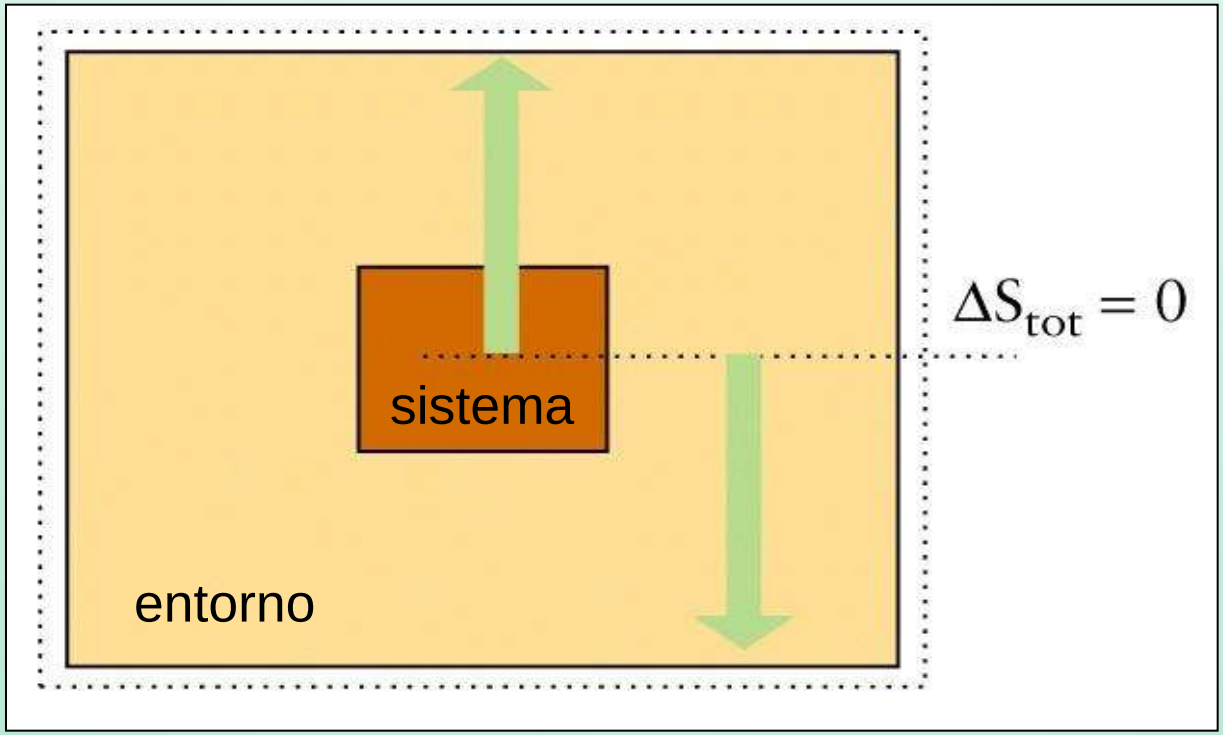




Cambios Globales de Entropía

Proceso reversible:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} = 0$$



Cálculo del cambio de entropía

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

Sustancia Pura

- Gases Ideales
- Líquidos y Sólidos

Reacción Química

$$dS_{sist} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Interpretación molecular de la Entropía

Hasta ahora hablamos de ***cambios de entropía*** de una sustancia. Sin embargo la entropía es una medida del desorden y es posible imaginar un estado de materia perfectamente ordenado, sin desorden posicional ni térmico, a T=0 K. Surge así una ***escala absoluta en la entropía*** y la tercer ley de la termodinámica.

Tercer Ley de la Termodinámica

Las entropías de todos los cristales perfectos se aproximan a cero a medida que la temperatura absoluta se aproxima a cero

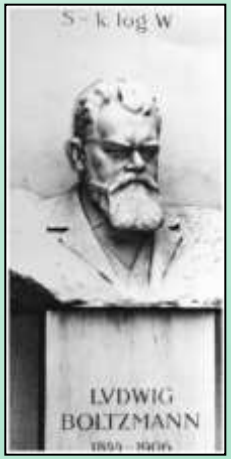
Fórmula de Boltzmann, entropía estadística

$S_{sistema} = k_B . \ln W$

$k_B = R / N$

$k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K

W = número de modos que pueden disponerse los átomos o moléculas en una muestra y aún ásí dar la misma energía total (microestado)



Cálculo de la entropía de una sustancia

Para calcular la entropía de una sustancia, se utiliza la fórmula de Boltzmann, pero los cálculos suelen ser difíciles. Para medir la entropía de una sustancia se utiliza la definición termodinámica en combinación con la tercera ley

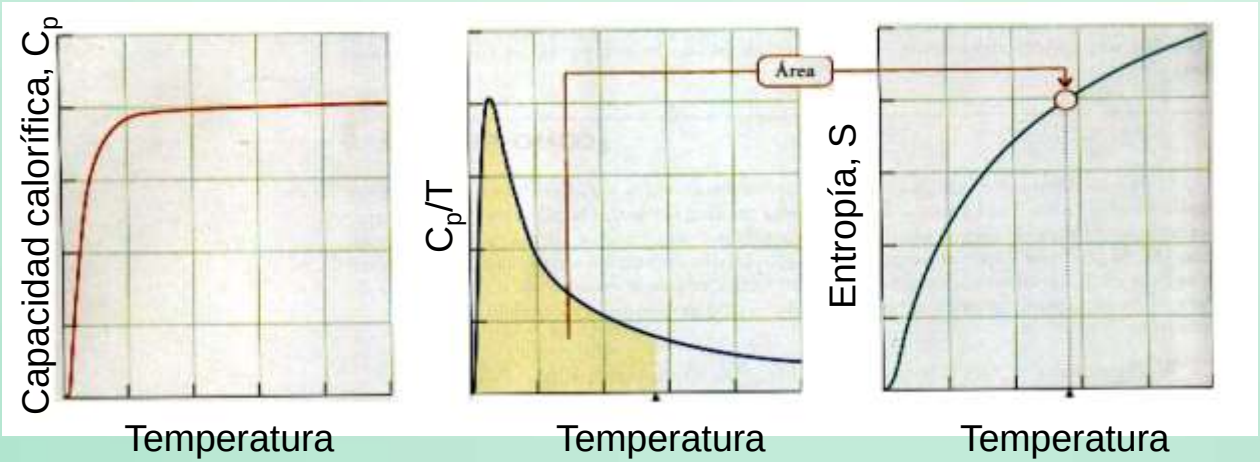
$$S(T) = S(0) + \Delta S(\text{calentamiento de } 0 \text{ a } T) = \Delta S(\text{calentamiento de } 0 \text{ a } T)$$

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \qquad \boxed{S(T) = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}}$$

Para P=cte

ESTAN TABULADAS para la mayoría de las sustancias a 25 ºC

(ver tabla de datos termodinámicos)



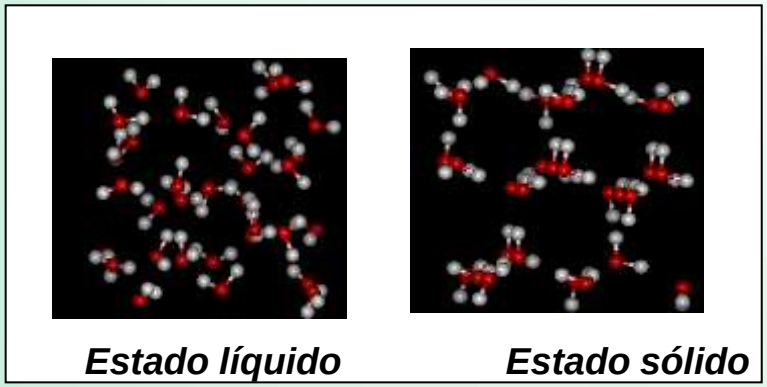
Entropía molares estándar, S^o

- Es la entropía de un mol de una sustancia pura a 1 atm
- Las entropías de los elementos y los compuestos son positivas
- Las unidades de entropía son J/K o J/Kmol

Entropías molares estándar a 25ºC

Sustancia	S° (J/K.mol)
$H_2O(l)$	69,9
$H_2O(g)$	188,7
$Br_2(l)$	152,3
$Br_2(g)$	245,3
$I_2(s)$	116,7
$I_2(g)$	260,6
C(diamante)	2,44
C(grafito)	5,69
He(g)	126,1
Ne(g)	146,2

Entropía del cambio físico, cambio de estado



Cada fase muestra un distinto estado de ordenamiento

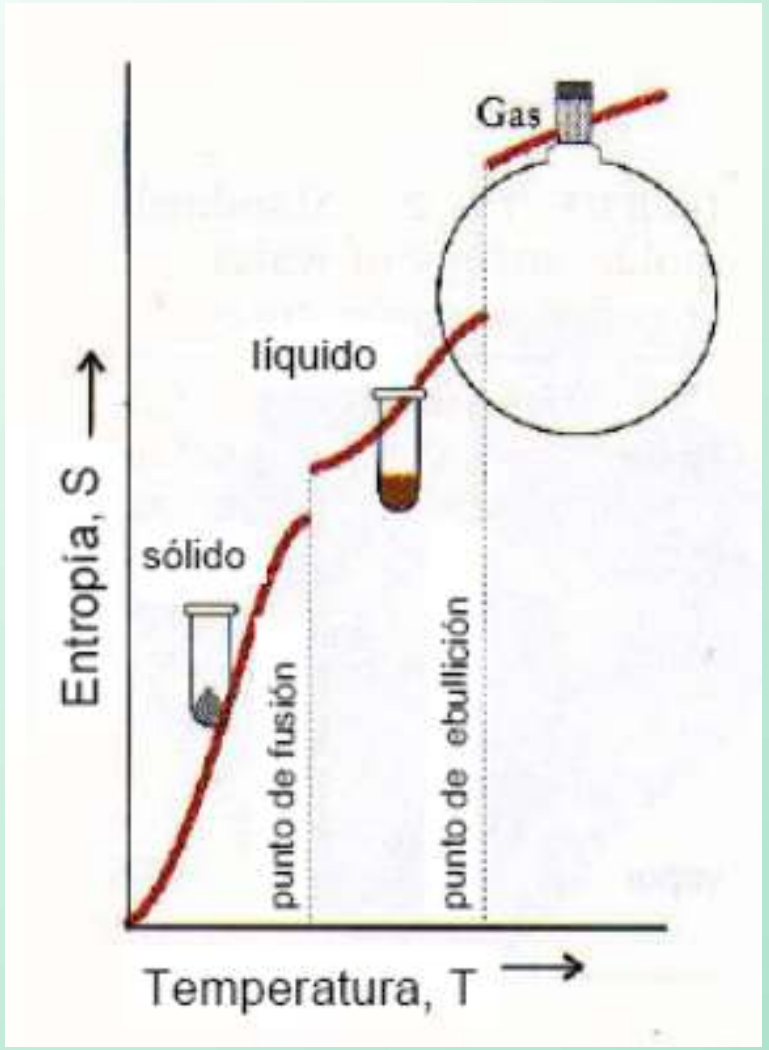
Recordar en el cambio de fase:
- **La temperatura permanece cte**
- **El calor se transfiere en forma reversible**
- **La presión es constante entonces el calor es ΔH**

Entropía de fusión

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

Entropía de vaporización

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v}$$

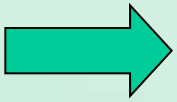


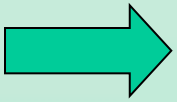
A P=cte

Cambio de entropía del entorno

✓El entorno es una fuente grande de calor a temperatura constante.

✓El cambio de entropía del entorno depende de cuanto calor absorba o desprenda el sistema.

a T=cte  $\Delta S_{ent} = -\frac{q_{sist}}{T}$

a P y T ctes $q_{sist} = \Delta H_{sist}$  $\Delta S_{ent} = -\frac{\Delta H_{sist}}{T}$

¿Cómo es que el agua a menos de 0ºC congela espontáneamente? ¿Acaso no disminuye la entropía?

Aproximadamente ΔS_{sist} a -10ºC es igual que a 0ºC, al igual que la entalpía de solidificación

Fase	Temperatura (ºC)	Sº J $K^{-1}mol^{-1}$
sólida	0	43,2
líquida	0	65,2
	20	69,6
	50	75,3
	100	86,8
vapor	100	196,9
	200	204,1

$$\Delta S_{sist} = S^o_{H_2O(s)} - S^o_{H_2O(l)} =$$

$$= 43{,}2 - 65{,}2 = -22 JK^{-1}mol^{-1}$$

Para T=-10ºC

$$\Delta S_{ent} = -\frac{\Delta H_{solid}}{T} = -\frac{-6.10^3 Jmol^{-1}}{263K} = +23 JK^{-1}mol^{-1}$$

Disminuye la entropía del sistema, pero la del universo aumenta.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent} = 1\ JK^{-1}mol^{-1} > 0$$

Proceso espontáneo

Entropía de reacción estándar, ΔS^o_r

La entropía estándar de reacción es la diferencia entre las entropías molares estándar de los productos y de los reactivos teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos

$$\Delta S_r^0 = \Sigma n S^o(productos) - \Sigma n S^o(reactivos)$$

Para calcular el cambio de entropía que acompaña a una reacción es necesario conocer las entropías molares de todas las sustancias que participan.

ΔS^o_r es positiva si existe una producción neta de gas en la reacción y negativa si existe un consumo neto de gas.

Ejemplo: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ a 25ºC

Enfoque desde el sistema

•Uno de los problemas del uso de la 2º Ley para determinar *si una reacción es espontánea radica* en determinar el cambio de ***entropía total*** y para eso deben determinarse la del sistema y la del entorno.

•**La espontaneidad No depende exclusivamente del sistema.**

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$$

A presión y temperatura constante

$$\Delta S_{ent} = -\frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H}{T}$$

Esta ecuación muestra el modo de calcular el cambio de entropía total únicamente a partir de la información sobre el sistema a P y T constantes.

ENERGIA LIBRE DE GIBBS (G)

- ***La energía libre de Gibbs es una función termodinámica***
- ***Es una función de estado.***

Para el sistema: **$G = H - TS$**

$$dG = dH - TdS - SdT$$

A temperatura constante

$$dG = dH - TdS$$

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

Un aumento de la S_{univ} corresponde a una disminución de la energía libre

A presión y temperatura constante $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H}{T}$

Multiplicando ambos miembros por –T:

$$-T\Delta S_{univ} = -T\Delta S_{sist} + \Delta H_{sist} = \Delta G_{sist}$$

$$\Delta G_{sist} = -T\Delta S_{univ}$$

La energía libre (G)

P, T constantes

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} = -T\Delta S_{univ}$$

*Lo importante de la **energía libre** es que siempre que la presión y la temperatura sean constantes, podemos determinar la espontaneidad de un proceso solamente en términos de las **propiedades termodinámicas del sistema***

El **cambio de energía libre** es una medida del cambio en la **entropía total de un sistema y su entorno** a temperatura y presión constante. Los procesos espontáneos a temperatura y presión constantes están acompañados por una disminución de la energía libre.

La energía libre como criterio de espontaneidad del sistema

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} = -T\Delta S_{univ}$$

P, T constantes

Proceso reversible $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} = 0$

Proceso espontáneo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} < 0$

Proceso no espontáneo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} > 0$

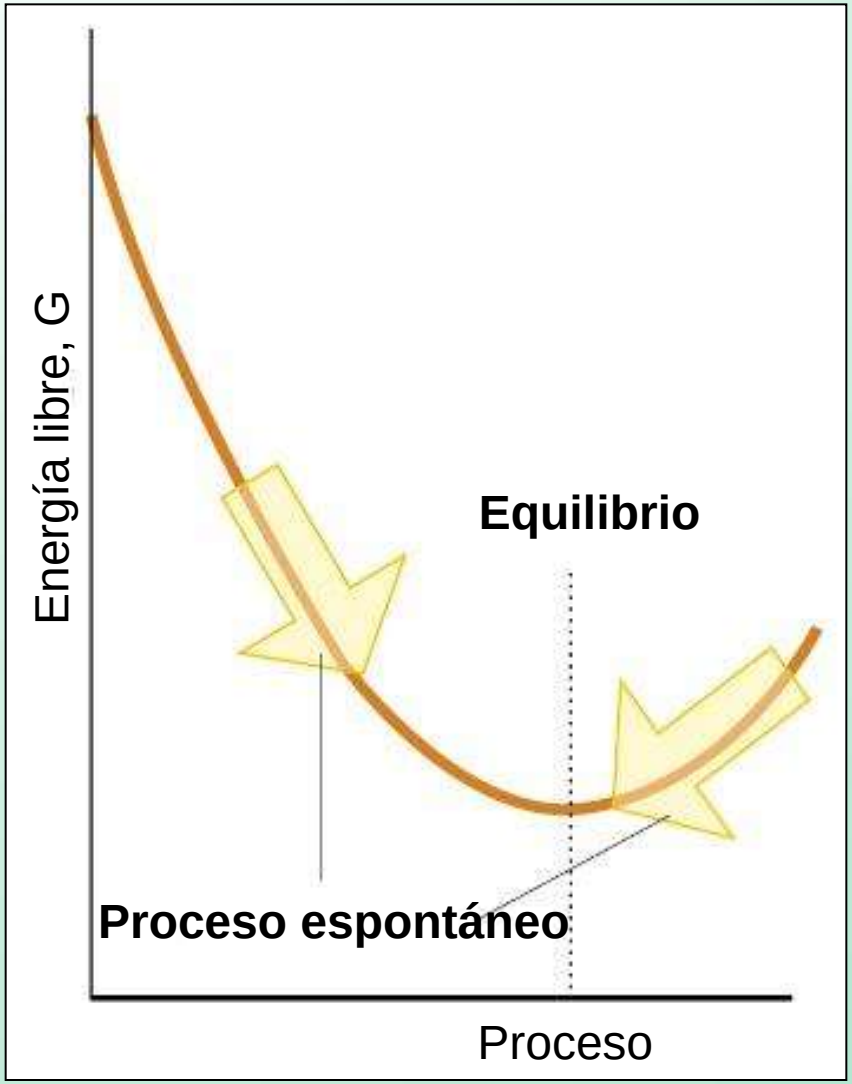
La dirección de un cambio espontáneo es la dirección de la disminución de la energía libre

Espontaneidad y Equilibrio

- A temperatura y presión constante, la dirección del cambio espontáneo es hacia la energía libre más baja.

- El estado de equilibrio de un sistema corresponde al punto más bajo de la curva.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist} = 0$$



Predecir si un proceso es espontáneo

Calcular el cambio de energía libre molar ΔG_m para el proceso:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$$

a) A T=10ºC y b) T=0ºC y decidir para cada temperatura si la fusión es espontánea a presión constante de 1 atm.

Considerar ΔH_{fus}= 6010 J/mol y ΔS_{fus}=22 J/K independientes de la temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sist}$$

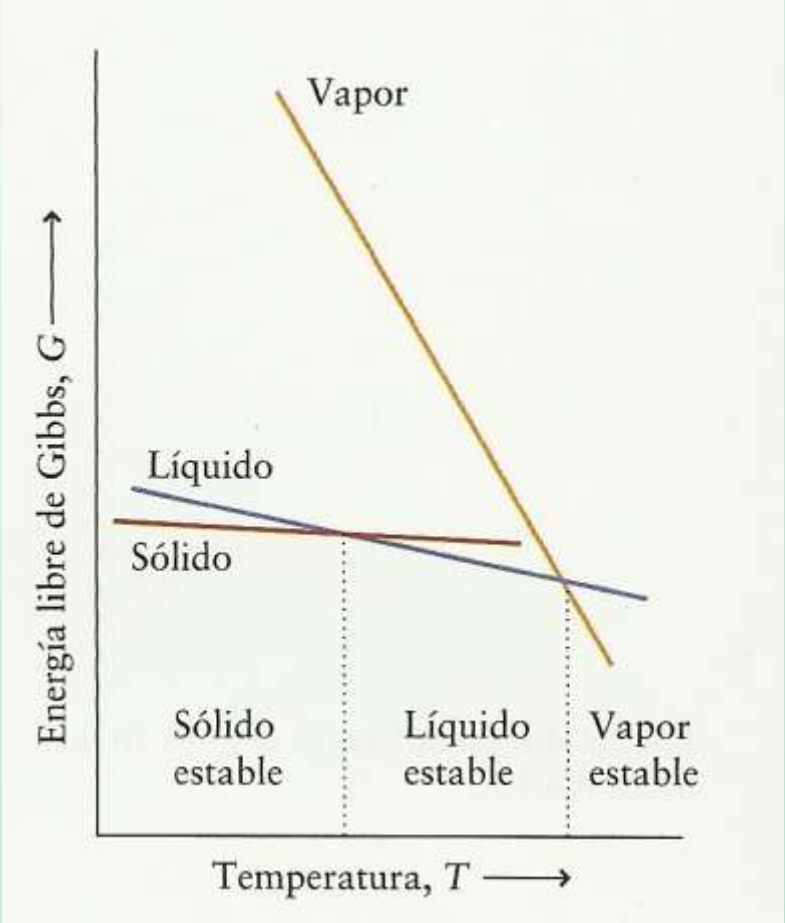
Variación de la energía libre con la temperatura para las tres fases de una sustancia a una presión dada.

$$G = H - TS$$

- La G de una sustancia disminuye a medida que la tempera se eleva a presión constante (S es positiva y T también)

- La G de la fase gaseosa disminuye de forma mas abrupta con la T que la de la fase líquida y esta, mas que la de la fase sólida. Esto se debe a sus entropías molares.

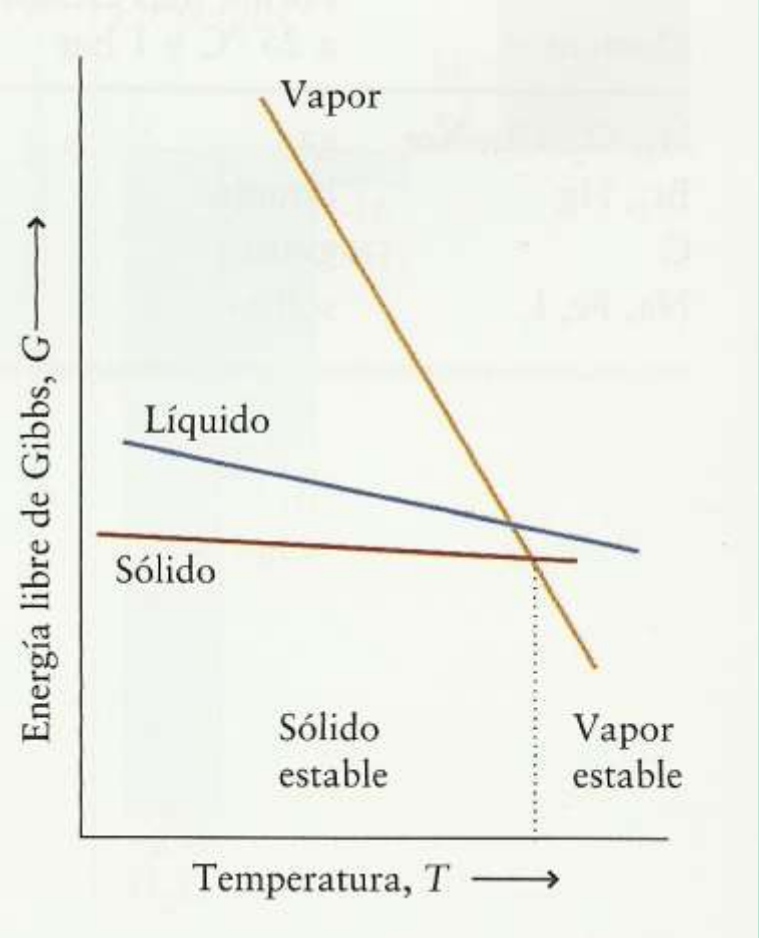
- Las posiciones relativas de las tres curvas nos dice cual es la fase mas estable (la de menor energía libre)



Variación de la energía libre con para temperatura para las tres fases de una sustancia a una presión dada.

$$G = H - TS$$

- En algunas sustancias y bajo determinadas presiones, la energía libre molar de la fase líquida nunca puede ser mas baja que la de las otras fases, por eso ocurre la sublimación.



Energía libre de reacción o Energía de reacción de Gibbs, ΔG_r

La **energía libre de reacción** es la diferencia entre las energías libres molares de los productos y de los reactivos teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos

$$\Delta G_r = \Sigma n G_m(productos) - \Sigma n G_m(reactivos)$$

ΔG_r es la función termodinámica utilizada como criterio de espontaneidad para el sistema en una reacción química

Si **$\Delta G_r < 0$** a una cierta composición de mezcla, entonces la reacción es **espontánea**

Si **$\Delta G_r > 0$** a una cierta composición de mezcla, entonces la reacción es **inversa**

Energía de Gibbs estándar de reacción ΔG^o_r

La energía de Gibbs estándar de reacción es la diferencia entre las energías libres molares de los productos y de los reactivos en sus estados estándares teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos

$$\Delta G_r^o = \Sigma n G_m^o(productos) - \Sigma n G_m^o(reactivos)$$

Al igual que con la entalpía, no podemos conocer las energías libres *absolutas* de las sustancias. Podemos utilizar la misma técnica que para el calculo de la entalpía de reacción estándar, donde a cada compuesto se le asignó una entalpía de formación estándar, ΔH^o_f (necesitamos tomar una referencia: los elementos puros en su estado mas estable)

Energía de Gibbs estándar de formación ΔG^o_f

La energía de Gibbs estándar de formación de una sustancia es la energía de Gibbs estándar de reacción para la formación de un mol de dicha sustancia a partir de sus elementos en su forma mas estable

Recordar!!, al igual que con la entalpía, la ΔG^o_f de un elemento en su estado estable a esa temperatura es cero

Ejemplo: $\Delta G^o_f(H_2, g) = 0$ T=25ºC

Podemos calcular la ΔG^o_f de un compuesto a partir de la entalpía estandar de formación ΔH^o_f y de la variación de entropía estandar para la reacción de formación ΔS^o_r

$$\Delta G_f° = \Delta H_f° - T\Delta S_r°$$

Ver tabla de datos termodinámicos

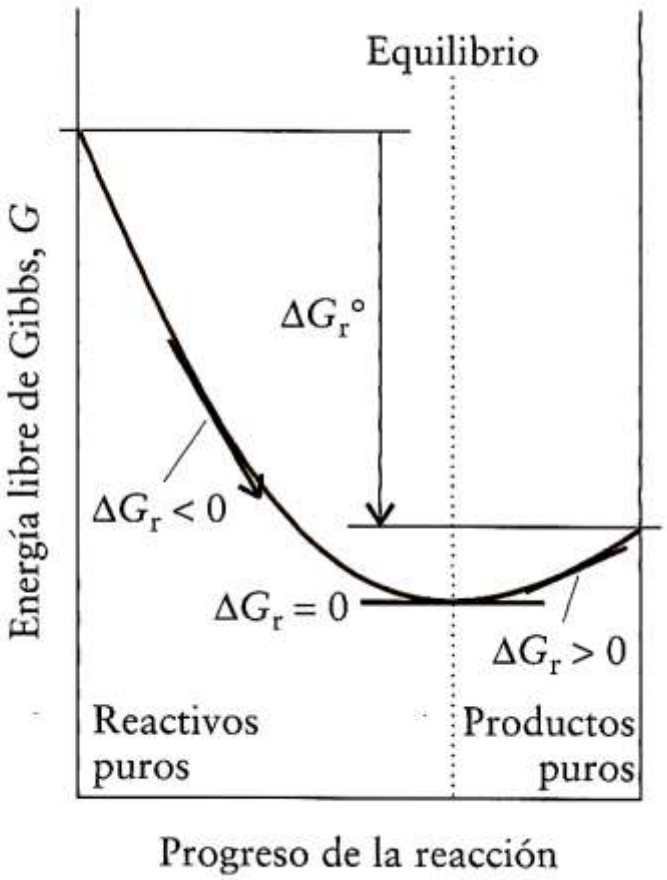
En condiciones estándar:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

En condiciones que no son del estado estándar, para predecir la dirección de la reacción, se debe usar

$$\Delta G_r \text{ en vez de } \Delta G_r^\circ$$

Variación de la energía libre de reacción



Reactivos → Productos

Una mezcla de reacción tiende espontáneamente a cambiar en la dirección de disminuir la energía libre

ΔG_r es la pendiente de la curva en cada composición, mientras que ΔG^o_r es la diferencia entre las energías molares estandar de los productos puros y los reactivos puros.

La relación entre ΔG_r y $\Delta G_r°$ es:

$$\Delta G_r = \Delta G_r° + RT\ lnQ$$

***Q* : cociente de reacción** es el producto de las concentraciones (o presiones parciales) de los productos de una reacción elevados a sus coeficientes estequiométricos dividida por el producto de las concentraciones (o presiones parciales) reactivos de una reacción elevados a sus coef. estequiométricos **para un determinado momento en la reacción**

Si el sistema esta en equilibrio : $\Delta G_r = 0$ y $Q = K$

Por lo tanto:

$$0 = \Delta G_r° + RT\ ln\ K \Rightarrow K(T) = e^{-\Delta G_r^0 / RT}$$

Conociendo el ΔG_r° y T podemos calcular el valor de la K de equil de la reacción

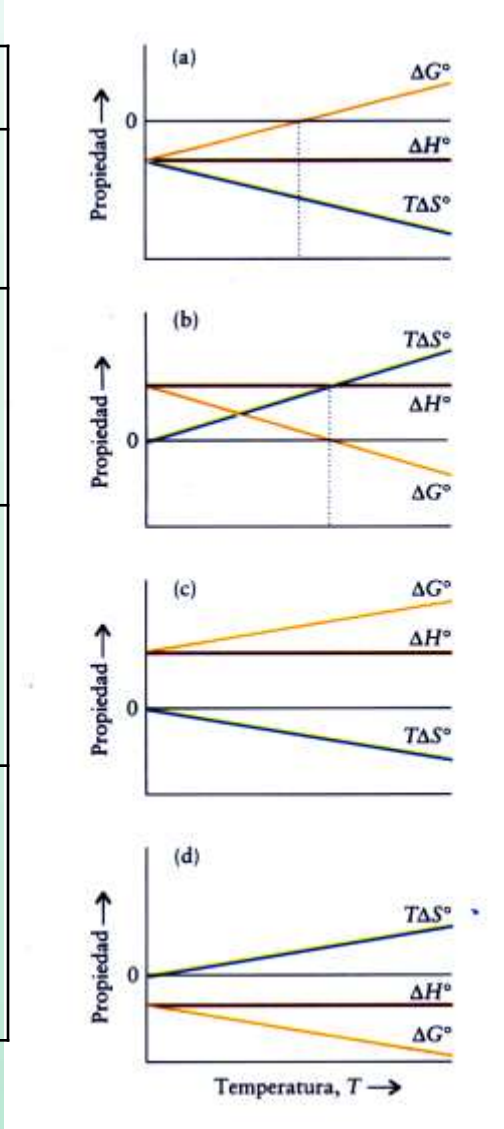
Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

ΔH	ΔS	ΔG	Características de la reacción	Ejemplo
-	+	Siempre negativo	La reacción es espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa nunca es espontánea	$2O_3\ (g) \longrightarrow 3O_2\ (g)$
+	-	Siempre positivo	La reacción es no espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa es siempre espontánea	$3O_2\ (g) \longrightarrow 2O_3\ (g)$
-	-	Negativo a temperaturas bajas, positivo a temperaturas altas	La reacción es espontánea a temperaturas bajas pero se hace no espontánea a temperaturas altas	$CaO\ (s) + CO_2\ (g) \longrightarrow CaCO_3\ (s)$
+	+	Positivo a temperaturas bajas, negativo a temperaturas altas	La reacción es no espontánea a temperaturas bajas pero se hace espontánea a temperaturas altas	$CaCO_3\ (s) \longrightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$

Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG
-	-	espontánea a T bajas
+	+	espontánea a T altas
+	-	no espontánea
-	+	espontánea



El cambio en la energía libre de un proceso, ΔG, es igual al trabajo útil máximo de no expansión que puede realizar el sistema sobre sus alrededores en un proceso espontáneo que se lleva a cabo a presión y temperatura constantes

$$w_{máx} = \Delta G$$