

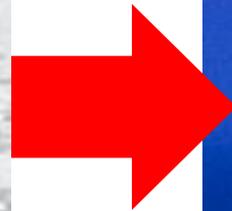
A large, rusted metal bolt is the central focus, mounted on a concrete pier. The bolt is heavily corroded, showing a dark reddish-brown patina. In the background, the ocean waves are breaking against a wooden pier structure. The overall scene is a coastal setting with a focus on weathered metal.

Termodinámica

Una pregunta que ya nos hicimos:

¿Te imaginas al diamante convertirse espontáneamente en grafito?

Diamante



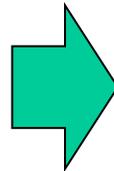
Grafito



La Termodinámica estudia los intercambios de energía que se producen en los procesos físico-químicos.



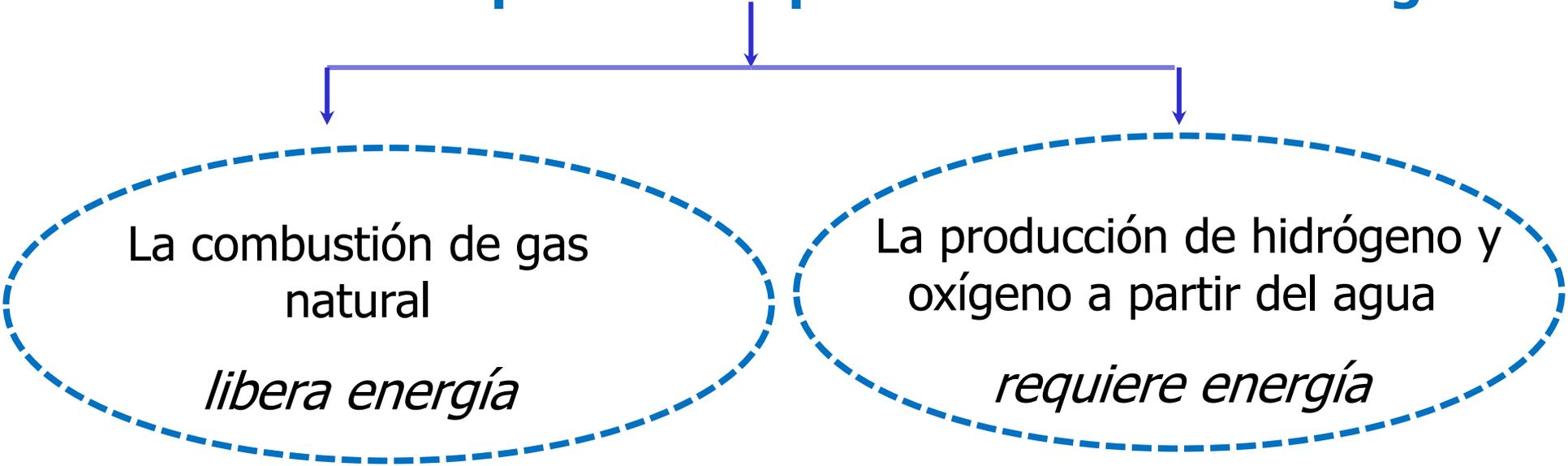
permite estimar la reactividad química, a partir de las propiedades de los reactivos y productos de reacción



en esto radica gran parte de su aplicabilidad e interés en Química.

Uno de los aspectos más importantes de la Química es la producción y el flujo de la energía

Las reacciones químicas implican cambios de energía



El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce

como **TERMO**

Therme
"calor"

DINÁMICA

Dynamis
"Potencia"

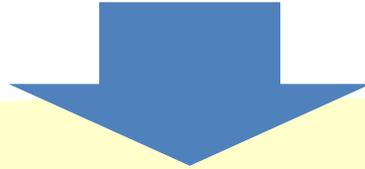
**Para que
se pueda
realizar
una
reacción
química**

**2 factores
importantes**

TERMODINÁMICA: revela si la reacción es espontánea o no, sin intervención externa y posición de la reacción en el equilibrio.

CINÉTICA QUÍMICA: Velocidad a la que se verifican los cambios

La termodinámica solamente es útil cuando se aplica a sistemas en equilibrio.



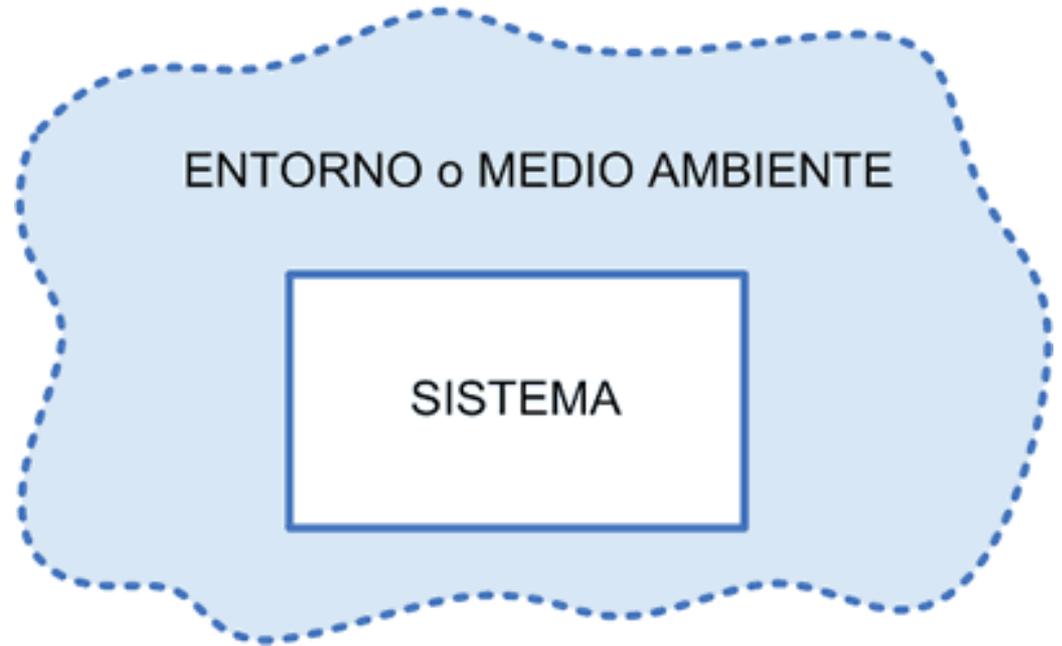
Si un sistema en equilibrio es perturbado, la termodinámica puede predecir el nuevo estado de equilibrio, pero no puede predecir como, que tan rápido o si se alcanzará ese estado de equilibrio.

Termodinámica



Termoquímica

Tiene en cuenta los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos



¿Qué es la energía?



CONCEPTOS BÁSICOS

Energía: Capacidad de realizar un trabajo o transferir calor.

Tipos de energía: energía cinética, potencial, química, térmica, etc.

Sistema: Parte del universo que es objeto de estudio.

Entorno, alrededores, medio ambiente: Resto del universo

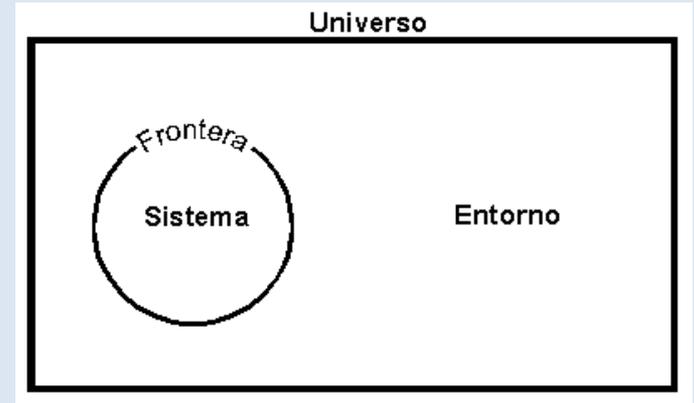
SISTEMA

Cualquier parte del universo que se desea estudiar.

La posición exacta de las fronteras del sistema se fija de acuerdo al problema que se desea estudiar.

Un sistema puede ser por ejemplo un grupo de átomos, de minerales o de rocas.

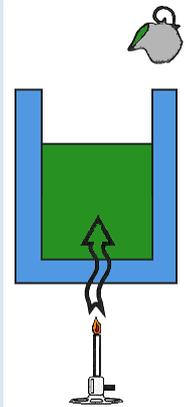
Los cambios que ocurren en el sistema pueden o no involucrar interacción con el entorno.



Sistema Abierto

Transferencia tanto de energía como de materia hacia dentro o hacia afuera del sistema.

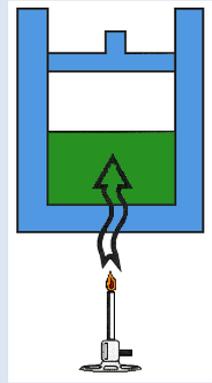
El sistema puede estar abierto a una especie o varias especies químicas.



Sistema Cerrado

Transferencia de energía hacia dentro o hacia afuera del sistema; no hay intercambio de materia.

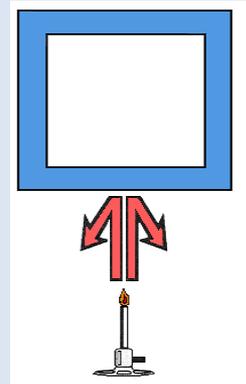
Tienen masa y composición constante, pero niveles de energía variables. Como el intercambio de materia es un proceso lento, aquéllos procesos que ocurren en corto tiempo (p. ej. el enfriamiento de un dique) se pueden considerar como sistemas cerrados.



Sistema Aislado

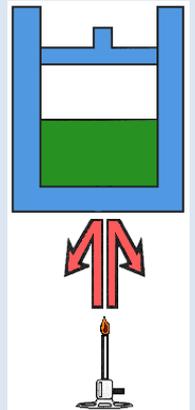
Tienen energía y masa constante.

- Estos sistemas no ocurren en la naturaleza, sin embargo son importantes porque las reacciones que ocurren en sistemas aislados son aquellas que no pueden liberar o absorber calor o cualquier otra forma de energía



Sistema Adiabático

Categoría especial de los sistemas aislados en el cual no hay intercambio de calor con el entorno, pero se puede transferir energía a través de las fronteras del sistema en forma de trabajo.



VARIABLES o PROPIEDADES DE ESTADO

Los sistemas en equilibrio tienen propiedades mensurables.

Una *propiedad* es cualquier cantidad que tiene un valor fijo e invariable en un sistema en equilibrio. (p. ej., temperatura, densidad, volumen). Estas variables caracterizan a los estados termodinámicos y dependen sólo del estado presente del sistema y no de la forma en que se alcanzó ese estado.

Propiedades extensivas

Son proporcionales a la cantidad de materia considerada y por lo tanto dependen del tamaño del sistema.

Estas propiedades son aditivas; el valor del todo es igual a la suma de las partes.
Ejemplos: volumen, masa, energía.

Propiedades intensivas

Son independientes de la cantidad de materia (del tamaño del sistema). No son aditivas.

Ejemplos: concentración, temperatura, presión. Incluye propiedades molares, como el volumen molar.

PROCESOS TERMODINÁMICOS



Son aquellos que afectan a un sistema termodinámico al cambiar de un estado a otro (por ejemplo una reacción química).

La trayectoria seguida en el cambio entre dos estados no es materia de la termodinámica, sino de la cinética.

Se reconocen dos tipos extremos e ideales de procesos termodinámicos: espontáneos y no espontáneos

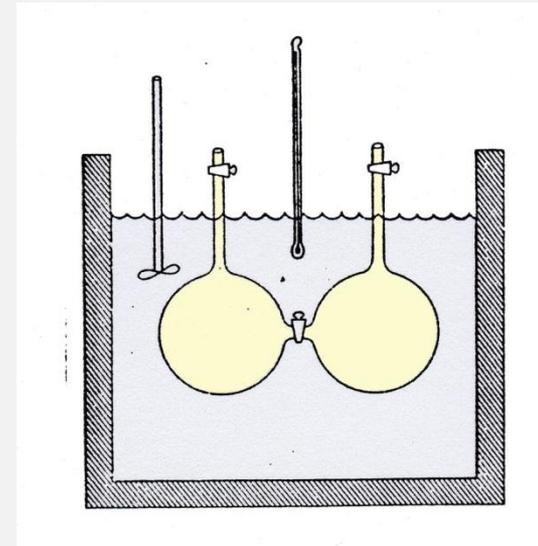
Proceso espontáneo:

es aquel proceso que se produce de forma natural en determinadas condiciones

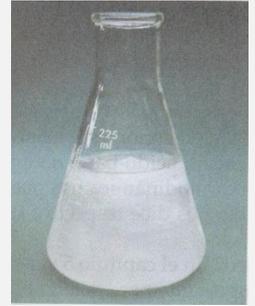
Proceso no espontáneo:

es aquel proceso que no se produce de forma natural en determinadas condiciones.

Un ejemplo es la expansión de un gas en el vacío, la cual es espontánea, mientras que el proceso inverso es no espontáneo.



El sentido en el cual un proceso es espontáneo puede depender en gran medida de la temperatura del sistema.



Consideremos el proceso de fundir hielo a la presión atmosférica (endotérmico)

Cuando $T > 0^{\circ}\text{C}$

El hielo funde espontáneamente

La conversión de agua en hielo, **no es espontáneo** a estas temperaturas.

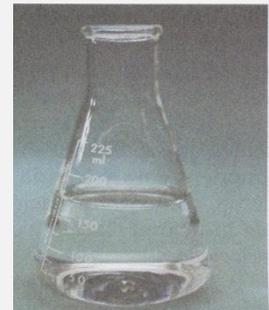
Cuando $T < 0^{\circ}\text{C}$

El agua líquida se convierte en hielo espontáneamente

y la conversión de hielo en agua **no es espontánea.**

Espontáneo para $T > 0^{\circ}\text{C}$

Espontáneo para $T < 0^{\circ}\text{C}$



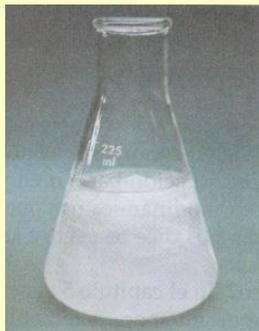
En general:

SI UN PROCESO ES ESPONTÁNEO, EL PROCESO INVERSO NO LO ES

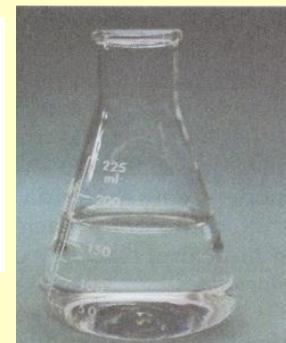
Un proceso que no es espontáneo en determinadas condiciones puede serlo si se cambian las condiciones.

Podemos definir los procesos reversibles e irreversibles como:

Proceso reversible: es aquel proceso que es espontáneo tanto en sentido directo como en sentido inverso.



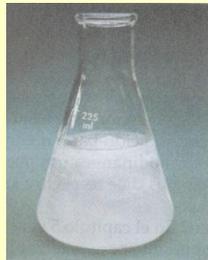
Proceso reversible a 0°C



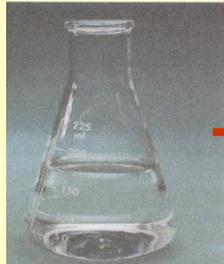
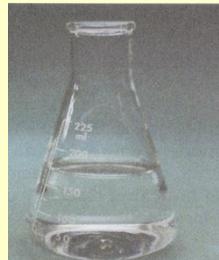
Proceso irreversible: es aquel proceso que sólo es espontáneo en sentido directo. Son los más habituales.

Por ejemplo:

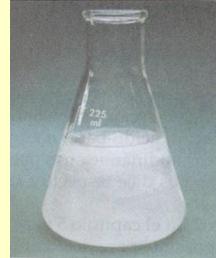
A $T=10^{\circ}\text{C}$



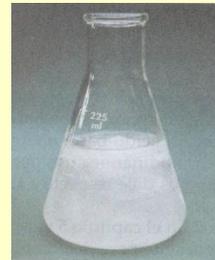
Espontáneo
para $T=10^{\circ}\text{C}$ →



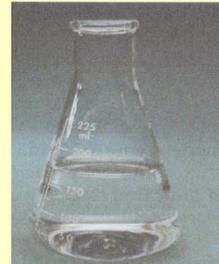
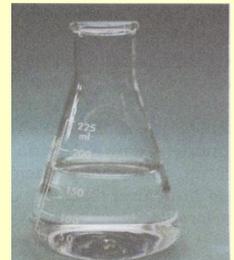
NO Espontáneo
para $T=10^{\circ}\text{C}$ →



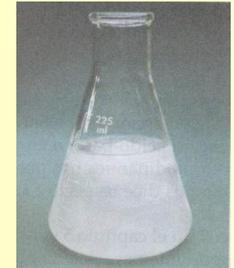
A $T= -10^{\circ}\text{C}$



NO Espontáneo
para $T=-10^{\circ}\text{C}$ →



Espontáneo
para $T=-10^{\circ}\text{C}$ →



Los procesos irreversibles los representamos con una flecha de sentido único

Un proceso espontáneo tiene un sentido inherente, aun cuando la energía se conserva.

Por ejemplo, imaginemos una secuencia en la cual un huevo cae y se rompe.

Es un proceso espontáneo.

Imaginemos una secuencia en la cual un huevo roto parece elevarse del suelo, volver a integrarse por sí mismo y terminar en la mano de alguien.

El proceso inverso no es espontáneo.

Un proceso que es espontáneo en un sentido no lo es en el sentido inverso.



1° LEY DE LA TERMODINÁMICA

Ley de conservación de la Energía

En cualquier proceso, no se crea ni se destruye energía, sino se transforma.

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$$

E: Energía Interna. Es la energía total de todas las energías que posee un sistema:

- ✓ **E. Cinética:** de los átomos, moléculas, iones.
- ✓ **E. Potencial:** que proviene de las fuerzas de enlace entre las partículas del sistema

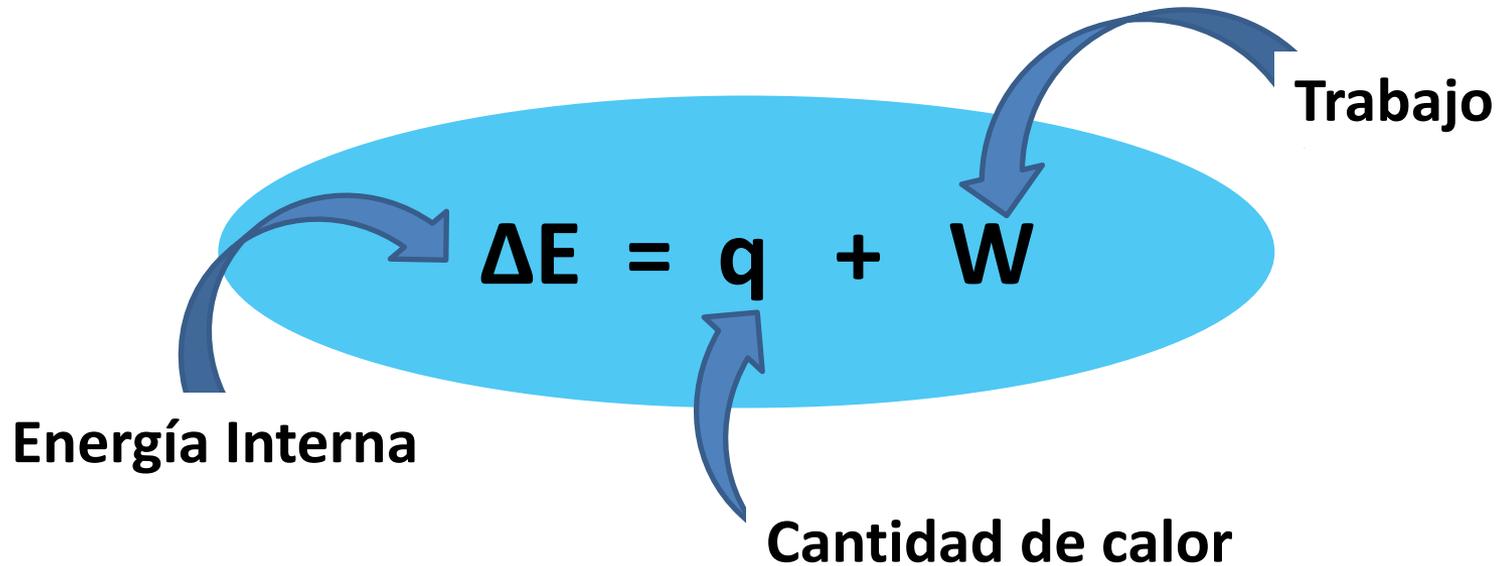
ΔE es Función de Estado: depende del estado inicial y final, y No de la trayectoria.

1° LEY DE LA TERMODINÁMICA

Ley de conservación de la Energía

Un sistema puede intercambiar energía con su entorno de dos maneras: como calor (q) o como trabajo (W).

Así:



q y W no son funciones de estado

La energía se puede transferir entre el sistema y sus alrededores o se puede convertir de una forma en otra, pero la energía total permanece constante.



Expresamos la primera ley matemáticamente como

$$\Delta E = q + w \quad \text{donde:}$$

ΔE es el cambio de energía interna de un sistema,

q es el calor que el sistema intercambia con los alrededores,

w es el trabajo que hacen los alrededores sobre el sistema (o el sistema sobre los alrededores).

q: Cantidad de calor

Representa la cantidad de calor que se agrega o consume el sistema cuando pasa del estado inicial al final

$q > 0$ se agrega calor al sistema

$q < 0$ se desprende calor del sistema

W: Trabajo

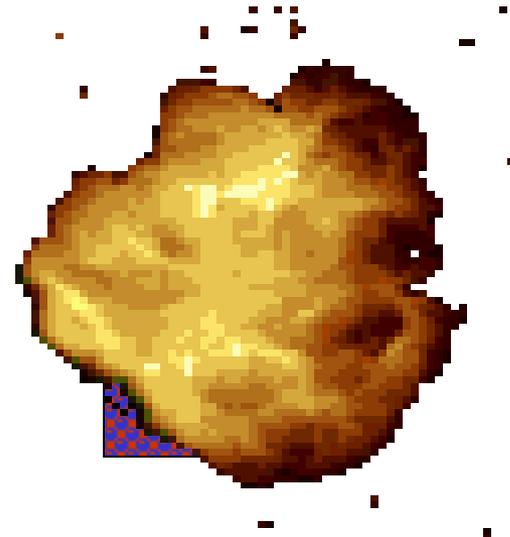
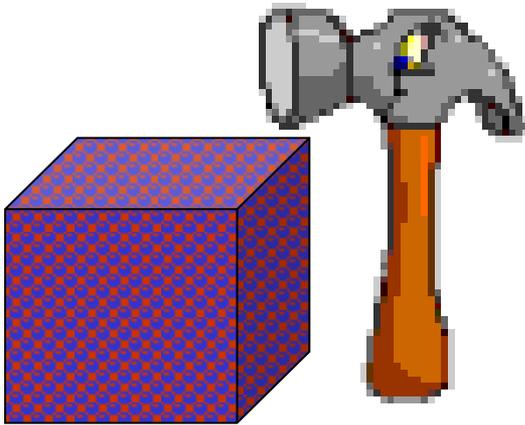
Representa el trabajo que el sistema realiza sobre los alrededores o el trabajo que se realizó sobre el sistema

$W > 0$ se efectúa trabajo sobre el sistema, se agregó energía.

$W < 0$ el sistema realiza trabajo y se elimina energía

Tanto el calor que se agrega al sistema como el trabajo que se efectúa sobre el sistema **son positivos**; aumentan su energía.

Tanto el calor perdido por el sistema como el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno **son negativos**; reducen la energía del sistema.



$$q > 0$$

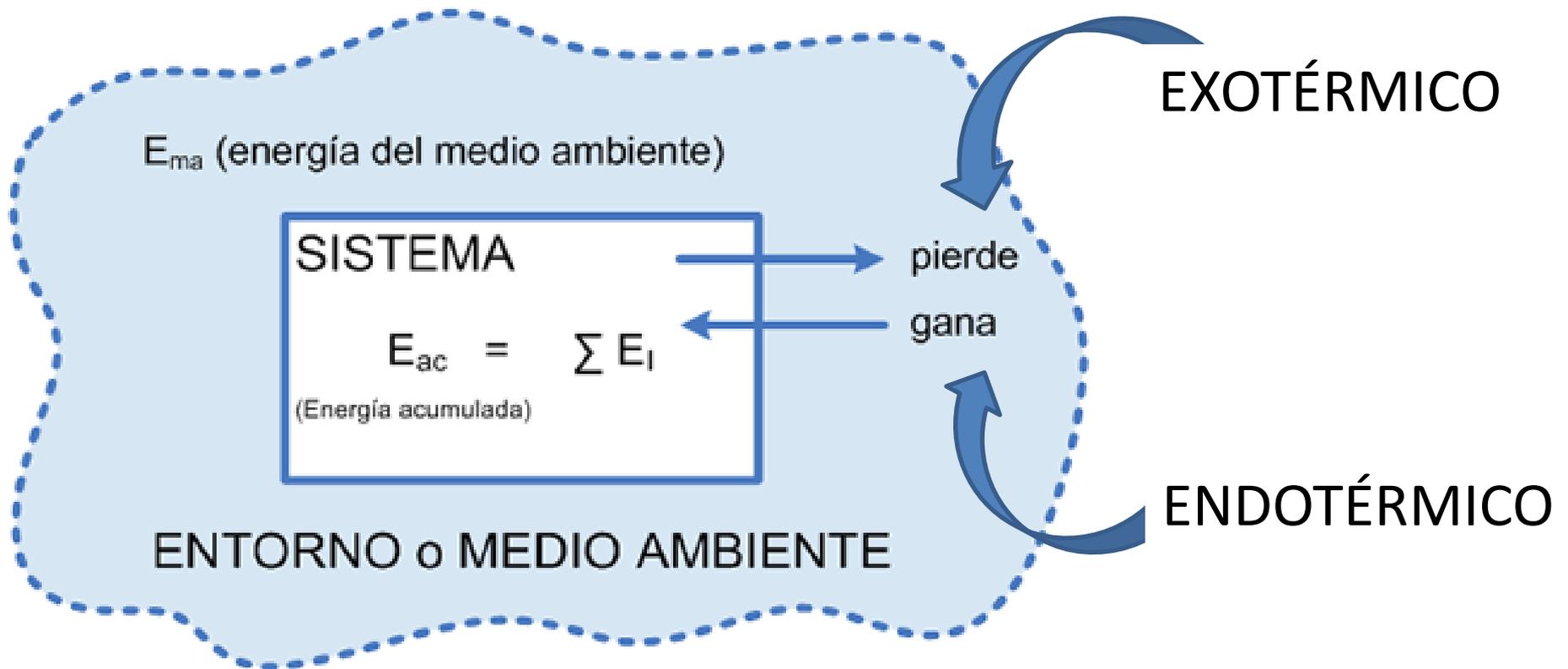
$$w > 0$$

$$q < 0$$

$$w < 0$$

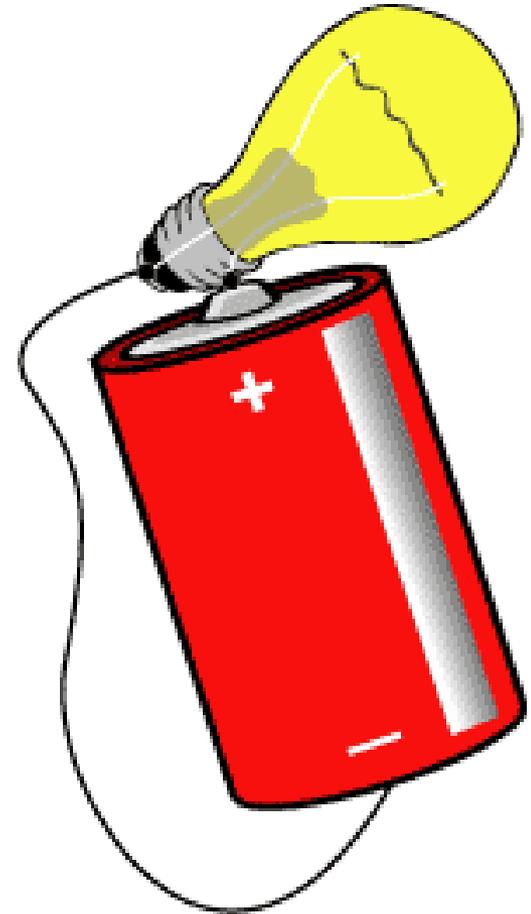
¿Qué es el Calor?

Interpretación de su signo.



Trabajo producido por las reacciones químicas

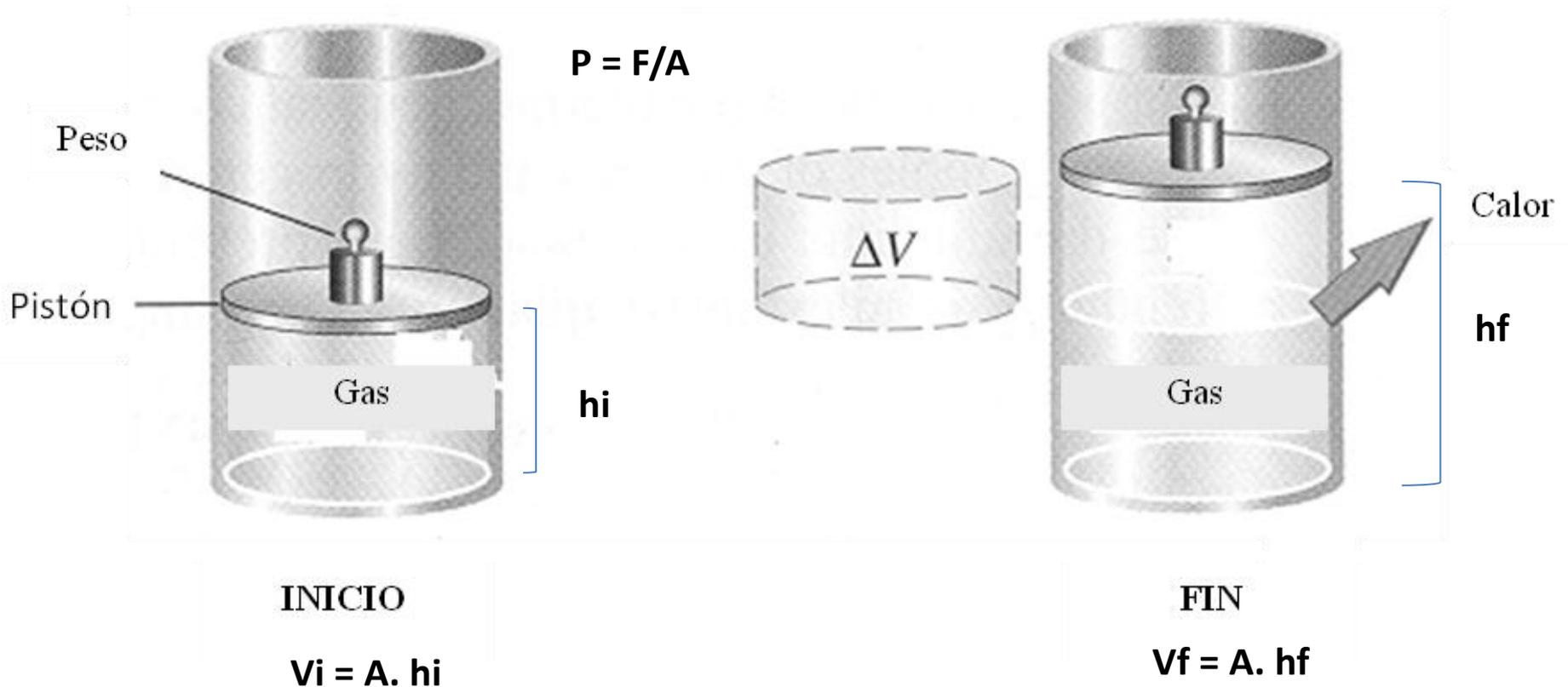
ES POSIBLE OBTENER TRABAJO A PARTIR DE LAS REACCIONES QUÍMICAS



¿Cómo efectúa trabajo el Sistema?

Analizamos la expansión de un gas

Supongamos un cilindro, tipo émbolo en cual consideramos que no existe fricción.



Analicemos el cambio de volumen entre el estado inicial y final:

Sabemos:

Trabajo = Fuerza x distancia

Presión = Fuerza por unidad de área

$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$W = F \times \text{distancia}$$

Donde:

$$W = F \times \Delta h$$

$$V_i = A \cdot h_i \quad V_f = A \cdot h_f$$

Para el pistón:

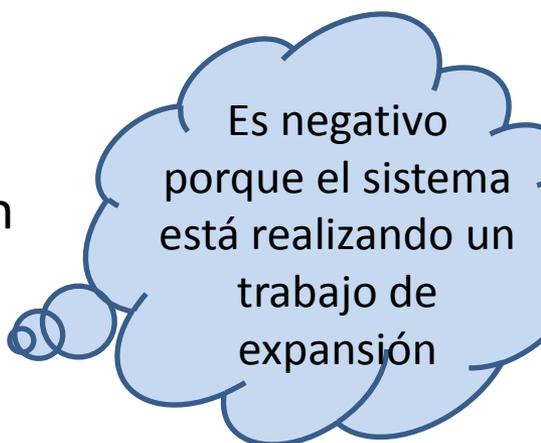
$$\Delta V = A \cdot h_f - A \cdot h_i$$

$$P = F/A \quad \Delta V = A \cdot \Delta h$$

$$\Delta V = A \cdot (h_f - h_i)$$

$$\Delta V = A \cdot \Delta h$$

$$W = -P \times \Delta h$$



Es negativo porque el sistema está realizando un trabajo de expansión

A partir del cálculo anterior, podemos expresar la Primera Ley como:

$$W = - P. \Delta V$$

$$\Delta E = q + W$$

$$\Delta E = q - P. \Delta V$$

no prohíbe los procesos no espontáneos

Termodinámica:

- Estudia los cambios de energía potencial asociada a los enlaces de los reactivos y productos que se llevan a cabo en una reacción química.
- La medición de esa energía proporciona información fundamental con respecto a la estabilidad de las moléculas y las fuerzas de los enlaces químicos

Entalpía y calores de reacción.

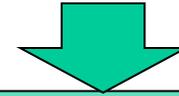
Las reacciones químicas pueden producirse en dos tipos de condiciones:



a volumen constante

cuando ocurren en el interior de un reactor cerrado hermético y rígido

Es el caso del calorímetro para reacciones de combustión.



a presión constante

cuando ocurren en recipiente abierto a la atmósfera.

Más relevante para el estudio de las reacciones químicas de interés desde el punto de vista de la ingeniería.

Cuando una reacción química se realiza en un recipiente rígido $\Delta V = 0$

$$\Delta E = q - P \cdot \Delta V$$

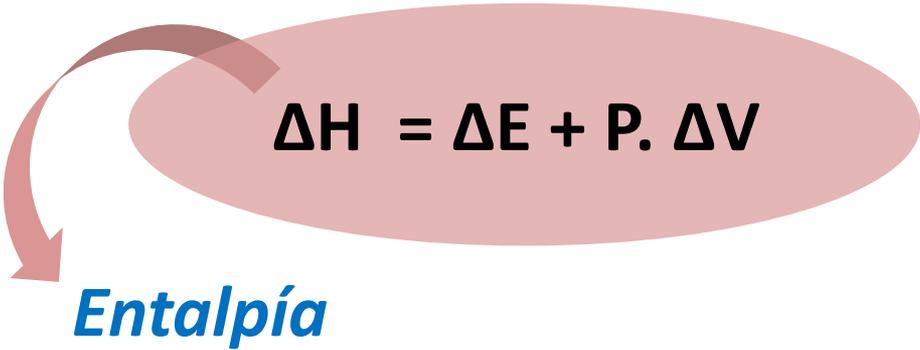
$$\Delta E = q_v$$

La mayoría de las reacciones se realizan a $P = \text{constante}$

$$\Delta E = q_p - P \times \Delta V$$

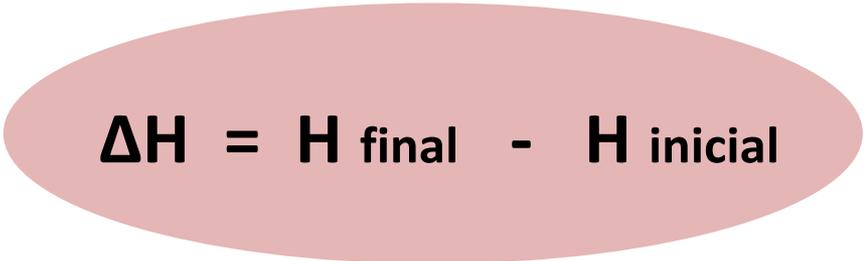
$$q_p = \Delta E + P \times \Delta V$$

Donde: $H = E + P \times V$


$$\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

Entalpía

Como E, P y V son funciones de estado, H también lo es:


$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

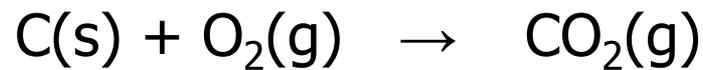
Para un Proceso Químico:

Toda reacción química puede considerarse como la suma de una etapa de descomposición (rotura de enlaces para liberar los elementos constituyentes) y una etapa de recombinación (formación de nuevos enlaces entre los átomos de los elementos constituyentes).

La entalpía de una reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos de la misma.

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ} \text{PRODUCTOS} - \Sigma \Delta H^{\circ} \text{REACTIVOS}$$

Determinar la energía de reacción en la formación del $\text{CO}_2(\text{g})$:



Las tablas termodinámicas contienen los valores de las entalpías de formación de las sustancias en condiciones estándar, ΔH_f° .

Se determinan experimentalmente en un calorímetro bajo condiciones estándar de Temperatura (298.16 K - 25 °C) y Presión (1 bar).

Recordar:

ΔH_f° es será cero para cualquier elemento químico en estado estándar.

Para la medida de los calores de reacción se utilizan los calorímetros.



En el caso de las reacciones de combustión se utiliza una bomba calorimétrica.

En este tipo de calorímetros el cierre no es hermético, por lo que la reacción se produce a presión constante.

Intercambios de calor en Procesos Químicos

Ciertas reacciones químicas desprenden calor que va al medio ambiente.

$$Q < 0$$

reacciones exotérmicas



Otras reacciones necesitan absorber calor del medio ambiente.

$$Q > 0$$

reacciones endotérmicas.



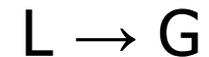
Ley de Hess



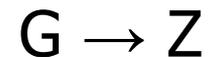
$$\Delta H_T$$



$$\Delta H_L$$



$$\Delta H_G$$



$$\Delta H_Z$$

$$\Delta H_T = \Delta H_L + \Delta H_G + \Delta H_Z$$

“Si una reacción química, puede desarrollarse por dos caminos diferentes para transformar los reactivos en productos, de forma tal que:

- Una se verifica de una vez directamente,
 - Otra pasando por productos intermedios,
- el calor de reacción de la reacción directa es igual a la suma de los calores de reacción de los productos sucesivos.”

Veamos un ejemplo:

Tratemos de hallar el ΔH de la siguiente reacción:



Esta es una reacción difícil de lograr en el laboratorio por lo que para hallar el ΔH_{Reac} aplicaremos la ley de Hess.

Para ello acudamos a tablas en las que hallaremos calculadas una cantidad muy importante de calores de reacción.

Usaremos:



¿Qué podemos hacer con estas reacciones?

De acuerdo a la ley de Hess:

podemos sumar la reacción a) y la reacción b) a la inversa



Si hay especies en cantidades iguales a ambos lados como el $\text{CO}_2(\text{g})$ se pueden simplificar.

Por otro lado hay 1 mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la izquierda y $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la derecha por lo que balanceando queda $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la izquierda.

La ecuación final será la que debíamos obtener:



¿Y el $\Delta H^\circ_{\text{Reac}}$?

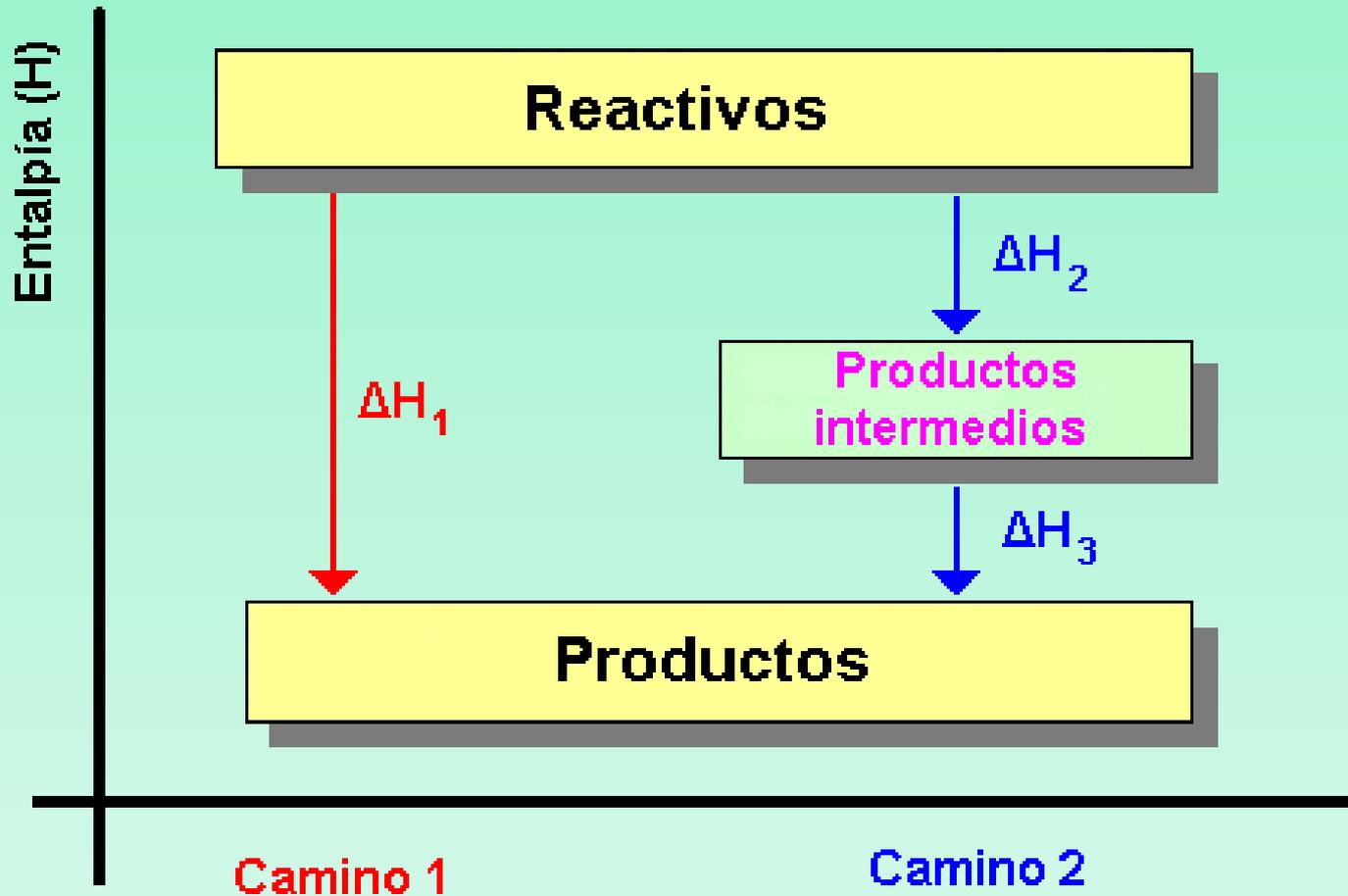
Para su cálculo se procede de idéntica manera que la realizada arriba con las ecuaciones:

$$\Delta H^\circ_{\text{a}} - \Delta H^\circ_{\text{b}} = -393,75 \text{ kJ/mol} - (-282,98 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Reac}} = -463,01 \text{ kJ/mol}$$

Reacción EXOTÉRMICA

Ley de Hess



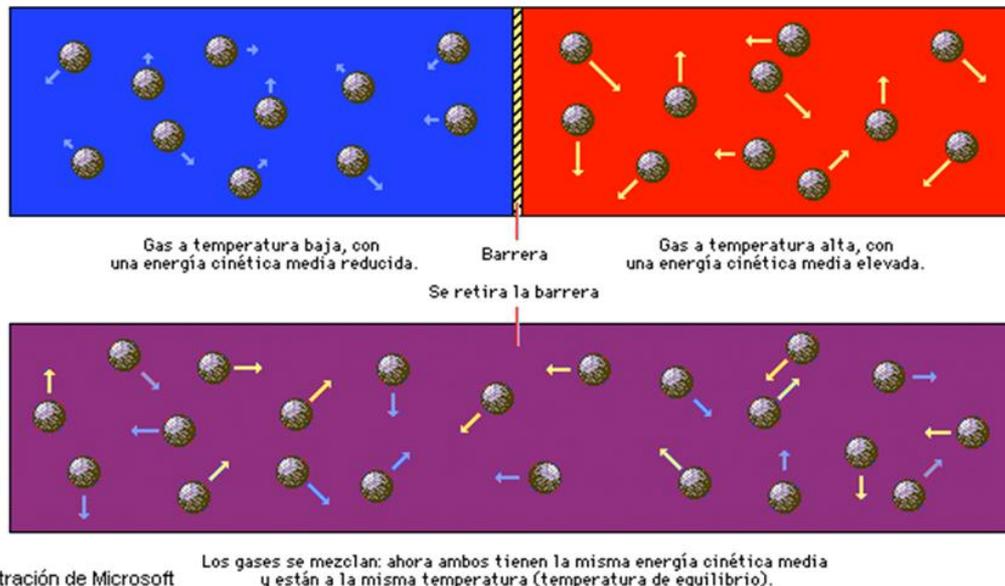
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Intercambios de calor en Procesos Físicos

La cantidad de calor intercambiado para pasar una cierta cantidad de materia de una temperatura T_1 a otra T_2 :

$$Q = n C_p (T_2 - T_1)$$

Capacidad Calorífica C_p : cantidad de calor, a presión constante, a aportar para elevar en un grado Kelvin la temperatura de **un mol** de dicha sustancia.



C_p : Sus unidades en el SI son $J/(mol K)$.

Las capacidades caloríficas se supondrán invariantes con la temperatura, aunque en rigor son dependientes de T .

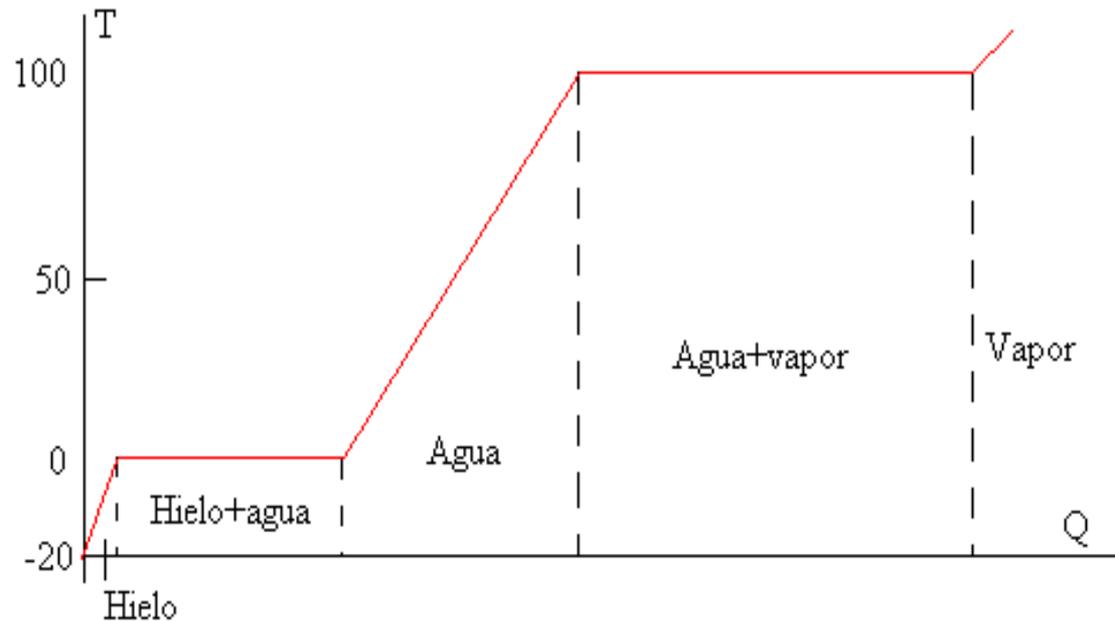
PROCESOS FÍSICOS

Durante los cambios de fase, (vaporización, fusión, etc.), se intercambia calor sin variación de temperatura.



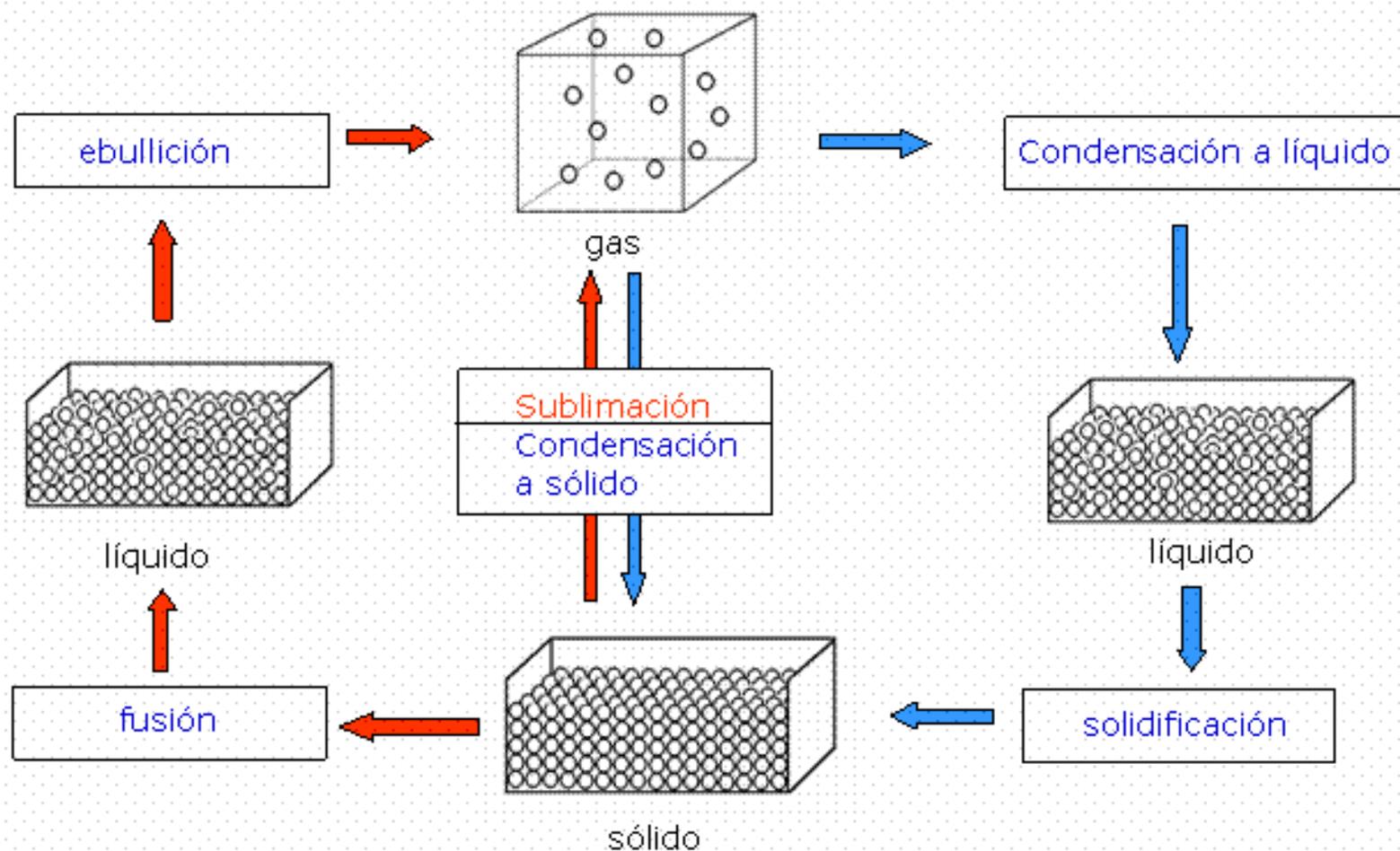
Estos intercambios se cuantifican a partir de los calores latentes de cambio de estado.

Por ejemplo para la vaporización: $Q = n \times Q_{\text{vap}}$



Q_{vap} , en J/mol, es la cantidad de calor necesaria para vaporizar un mol de una sustancia.

Los cambios de estado



Debe aportarse energía

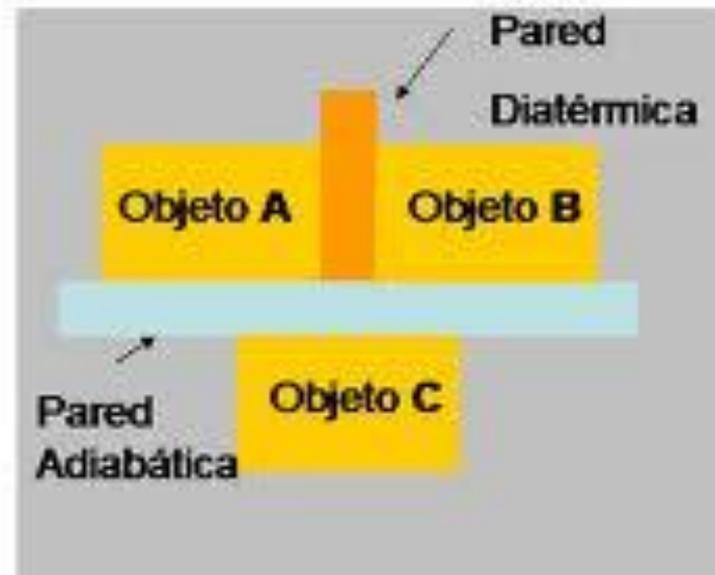
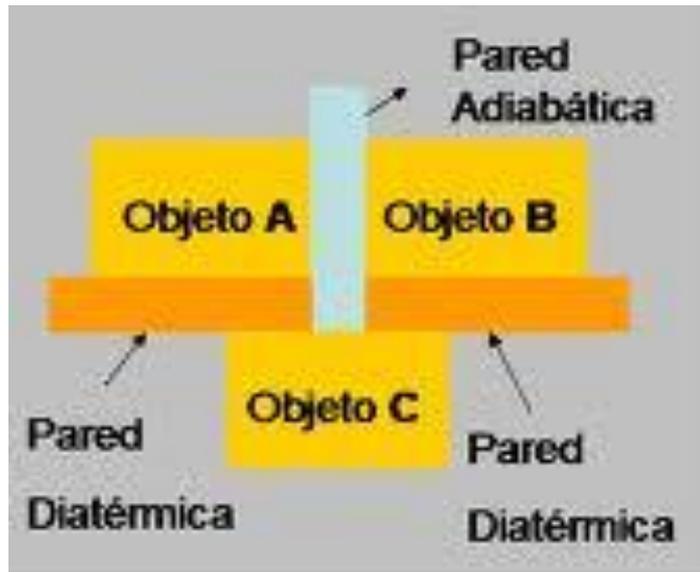


La sustancia cede energía.

Principio cero de la Termodinámica

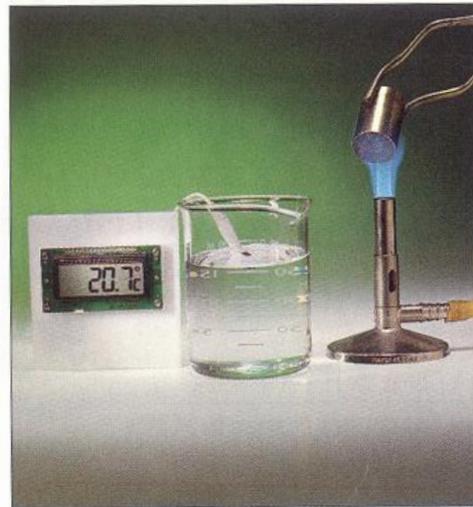
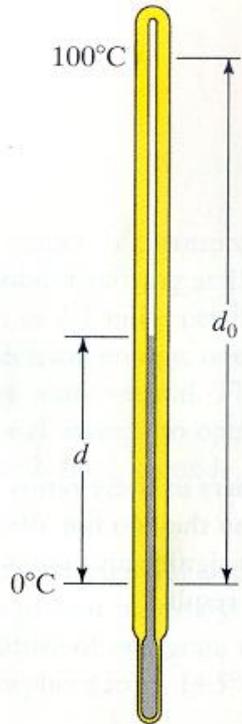
El calor se transfiere espontáneamente de un cuerpo de alta temperatura a otro de menor temperatura.

Cuando dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercero C, A y B también están en equilibrio térmico entre si

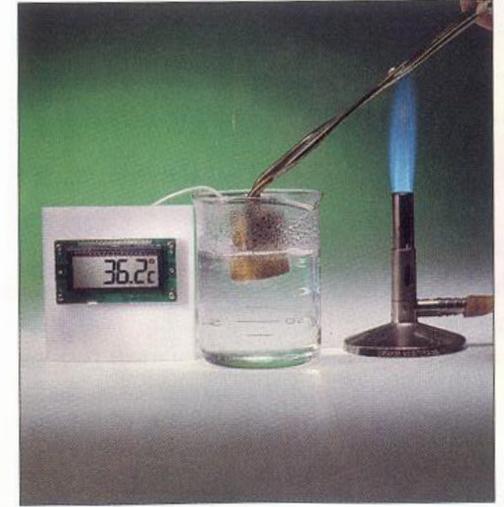


TEMPERATURA

La temperatura es una propiedad intensiva del sistema, relacionada con la energía cinética media de las moléculas que lo constituyen.



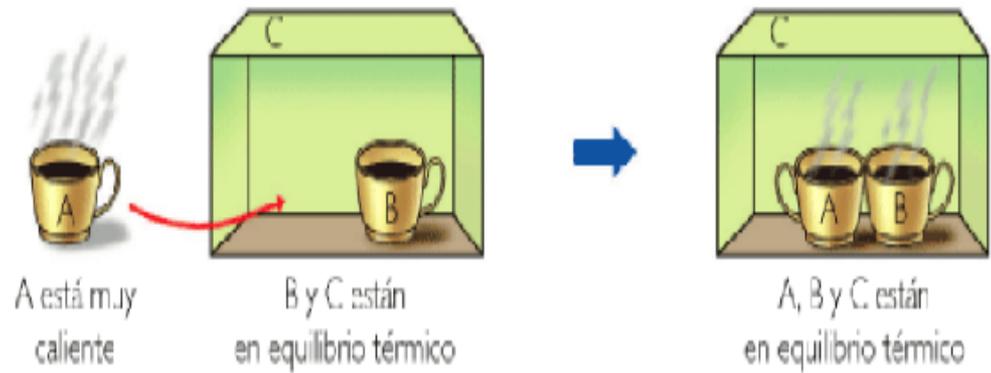
(a)



(b)

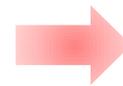
Su cambio supone el cambio repetitivo y predecible en otras propiedades del sistema, lo que permite asignarle un valor numérico

Consideremos dos cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura.



A disminuye su temperatura, B y C aumentan la suya; hasta alcanzar todos la misma temperatura final.

El proceso inverso no se producirá porque es no espontáneo



es un proceso espontáneo e irreversible

ES COMPATIBLE CON EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Si el cuerpo frío cediese calor al cuerpo caliente, enfriándose el primero y calentándose el segundo, la energía se seguiría conservando, por lo que el primer principio de la termodinámica se cumpliría.

necesitamos otro criterio termodinámico distinto para saber cuando un proceso será espontáneo y cuando no lo será

Sabemos que los sistemas tienden a minimizar la energía

Podríamos pensar en la entalpía como criterio de espontaneidad.

¿Serán espontáneos los procesos que ceden calor y no espontáneos los que ganan calor?

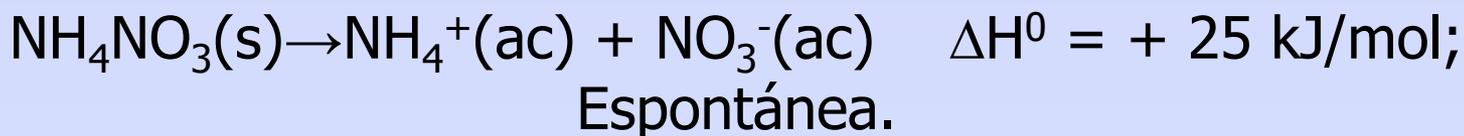
$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico → ¿Espontáneo?

$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico → ¿No espontáneo?

La observación muestra que muchos procesos exotérmicos son espontáneos y muchos procesos endotérmicos son no espontáneos, pero no siempre es así.

Procesos químicos endotérmicos que ocurren de manera espontánea:

** Las sales como el $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ y el $\text{KCl}(\text{s})$ se disuelven fácilmente en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, pese a que $\Delta H_{\text{soln}} > 0$*



** El hielo se funde espontáneamente a temperaturas superiores a su punto de fusión, aunque se trata de un proceso endotérmico.*



el carácter exotérmico de una reacción favorece la espontaneidad, pero no la garantiza.

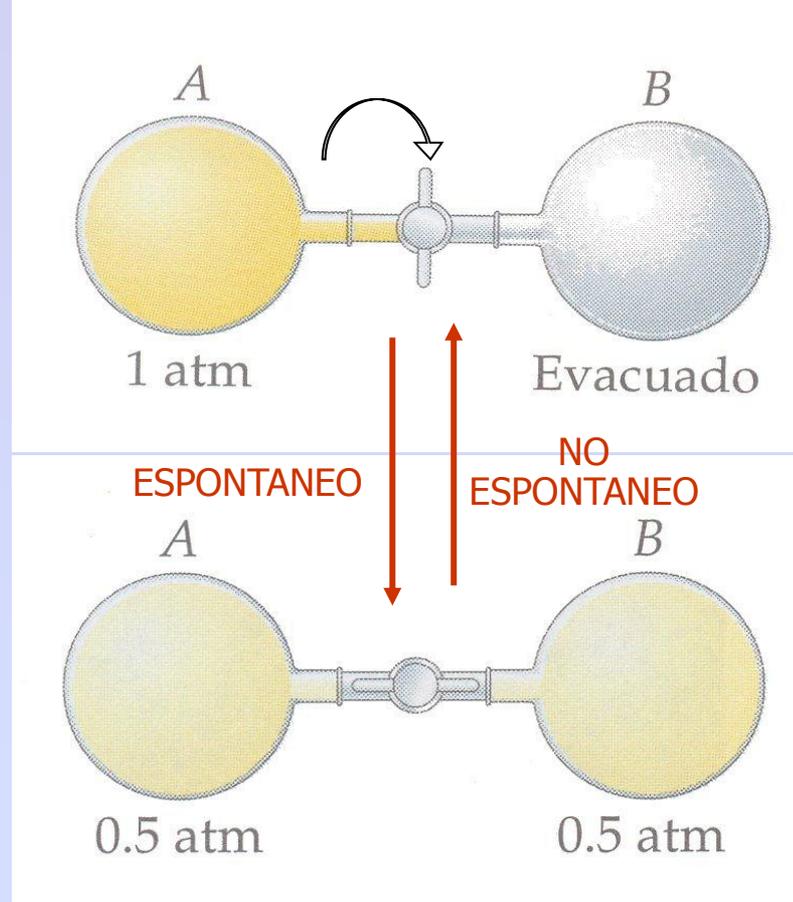
Durante esta expansión a temperatura constante en el vacío,

$$(W = 0)$$

y

$$(q = 0).$$

No se transfiere calor ni produce trabajo



El proceso es espontáneo

El proceso inverso no es espontáneo

Está claro que algún factor distinto al calor o el trabajo es importante para hacer que la expansión del gas sea espontánea.

Además de la entalpía
debemos considerar otro factor que determina cuando un
proceso es espontáneo y cuando no lo es.



Se trata del desorden

Todos los sistemas tienden a evolucionar hacia el desorden.

*Los sistemas tienden hacia el desorden porque la probabilidad
de encontrar al sistema en un estado desordenado es mayor
que la de encontrarlo en un estado ordenado.*

¿Por qué se disuelve el nitrato amónico en agua?

En el NH_4NO_3 sólido los iones NH_4^+ y NO_3^- están en un estado cristalino muy ordenado.



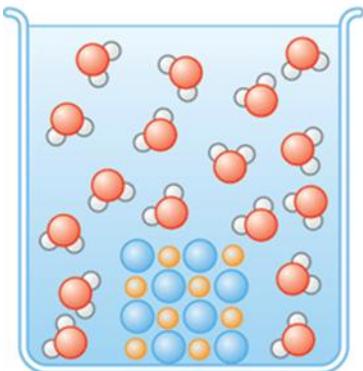
Cuando se disuelve, los iones están mucho más desordenados que antes.

Pero las moléculas de agua se encuentran en un estado más ordenado que antes como agua de hidratación.

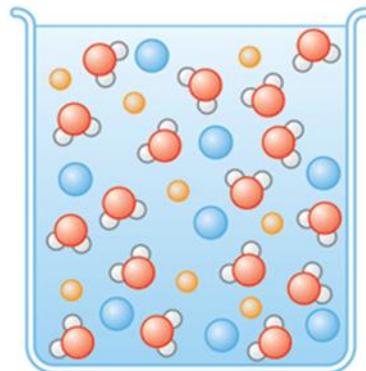


La disolución de una sal implica procesos tanto de ordenamiento como de desorganización.

Sal
sin disolver



Sal
disuelta



Los procesos de **desorganización** son por lo común **dominantes** el efecto global es un aumento **en el desorden** cuando se disuelve casi cualquier sal en agua.

La magnitud termodinámica que utilizamos para cuantificar el desorden de un sistema es la **ENTROPÍA**

La Entropía se representa con el símbolo **S**

La entropía es una magnitud extensiva cuyas unidades son J/K.

La entropía es una función de estado

- se le puede asignar un valor de entropía a cada estado
- su variación al pasar de un estado a otro es independiente del camino seguido para ir desde el estado inicial al estado final

Segundo Principio de la Termodinámica

La variación de entropía en un sistema aislado es positiva si el proceso es irreversible y nula si el proceso es reversible.

El signo de ΔS durante un proceso nos indica si el sistema aumenta o disminuye su desorden.

$\Delta S < 0 \rightarrow$ El desorden del sistema disminuye.

$\Delta S = 0 \rightarrow$ El desorden del sistema permanece constante.

$\Delta S > 0 \rightarrow$ El desorden del sistema aumenta.

CUANTO MAYOR ES LA ENTROPÍA DE UN SISTEMA, MAYOR ES SU DESORDEN.



El desorden de un sistema aislado siempre aumenta o no varía, pero nunca disminuye.

Si el sistema no está aislado si puede disminuir su desorden (entropía).

Ejemplo, durante la congelación del agua a -10°C (proceso irreversible) se produce una disminución del desorden

pasa de un estado desordenado

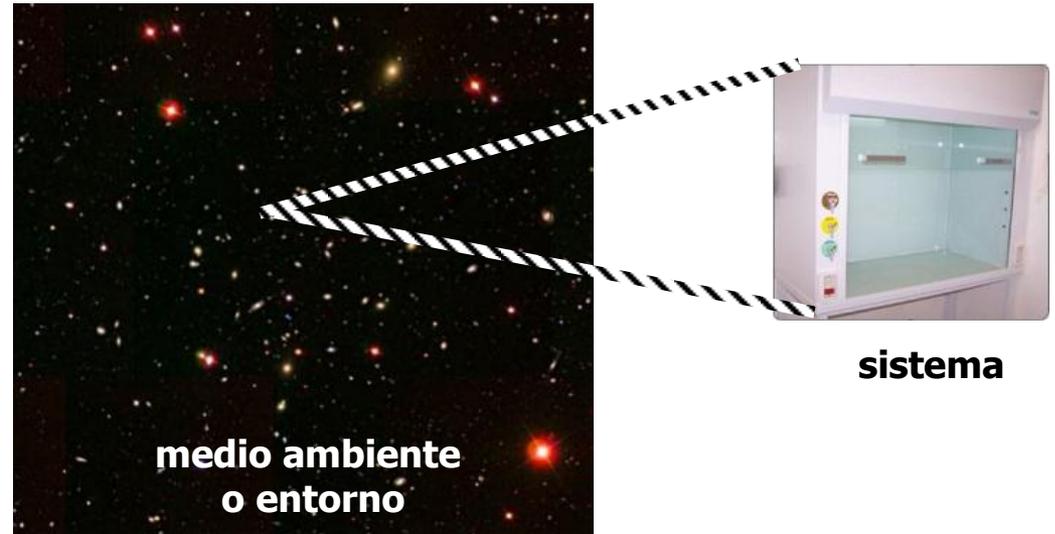


a un estado ordenado



Sin embargo, el agua no constituye un sistema aislado porque la congelación es exotérmica y se cede calor al entorno.

Al sistema formado por el sistema y su entorno se le conoce como "universo".



La entropía del universo es igual a la suma de las entropías de las partes que lo componen, por lo que podemos escribir:

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

El universo constituye un sistema aislado, ya que no posee entorno con el que intercambiar calor, trabajo o materia.

Segundo Principio de la Termodinámica

EL DESORDEN DEL UNIVERSO NUNCA DISMINUYE

Como el universo es un sistema aislado,
el segundo principio implica que $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$

$$\Delta S_{\text{sist}} > -\Delta S_{\text{ent}}$$

Para procesos irreversibles

$$\Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{ent}}$$

Para procesos reversibles



Segunda Ley de la Termodinámica

La segunda ley establece que existe una dirección natural en la que las reacciones tienden a ocurrir. Esta dirección es la de mayor entropía del sistema y su entorno.

El sistema tendrá la máxima entropía en el equilibrio.

$$\Delta E = \Delta q + \Delta W$$

$$\Delta q_{rev} = T \Delta S \quad \text{a } T = \text{cte}$$

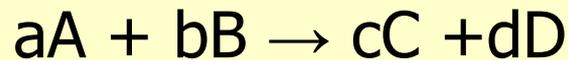
$$\Delta W_{rev} = - P \Delta V \quad \text{a } P = \text{cte}$$

$$\Delta E = T \cdot \Delta S - P \cdot \Delta V$$

Ecuación Fundamental

Una reacción química representa un proceso en el que los reactivos constituyen el estado inicial y los productos el estado final.

Para calcular una variación de entropía de la reacción $\Delta S_{\text{reacción}}$



$$\Delta S^{\circ}_{\text{Reac}} = c S^{\circ}_C + d S^{\circ}_D - a S^{\circ}_A - b S^{\circ}_B$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Reac}} = \sum_{i=\text{productos}} v_i S^{\circ}_i - \sum_{j=\text{reactivos}} v_j S^{\circ}_j$$

Donde v_i representa el coeficiente estequiométrico de la sustancia i y S°_i es la entropía estándar de la sustancia i .

Los valores de S°_i para cada sustancia se pueden encontrar en las tablas termodinámicas.

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Reac}} = \sum_{i=\text{productos}} \nu_i S^{\circ}_i - \sum_{j=\text{reactivos}} \nu_j S^{\circ}_j$$

Estas expresiones son similares

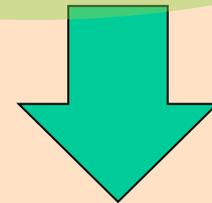
$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{PRODUCTOS}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{REACTIVOS}}$$

En este caso las entropías estándar S°_i juegan el mismo papel que las entalpías estándar de formación de los compuestos ΔH°_f

Obsérvese: que se hace referencia a entropías absolutas de los compuestos y no a variaciones de entropía de formación del compuesto.

Para las funciones de estado, como la H , E o energía libre de Gibbs G , no es posible calcular valores absolutos, tan sólo se puede calcular variaciones en un proceso.

Sin embargo, para la entropía S si que es posible calcular valores absolutos para cada compuesto.



Se debe al **Tercer Principio de la Termodinámica**
la entropía de una sustancia cristalina pura es cero a la temperatura del cero absoluto.

Tercera Ley de la Termodinámica

La entropía de todas las sustancias puras, cristalinas, perfectamente ordenadas es cero en el cero absoluto (0 kelvin = -273.15°C).

La entropía de las demás sustancias es positiva.

Al disminuir la temperatura (o al aumentar la presión) las sustancias se vuelven cada vez más ordenadas, las sustituciones atómicas son menores y la entropía disminuye.

$$(S_{gas})_{baja P} > (S_{gas})_{alta P} > S_{líquido} > S_{sust. amorfa} > S_{sólido}$$

Para determinar S°_A :



Podemos determinar la variación de entropía de este proceso, que será igual a la entropía estándar del compuesto A,

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = S^{\circ}_A - S_{A(T=0\text{K})} = S^{\circ}_A - 0 \rightarrow \Delta S = S^{\circ}_A$$

Atendiendo a este resultado, ¿será espontánea la reacción?

No lo podemos
asegurar

El sistema no está aislado,
por tanto no podemos aplicar el criterio de
la segunda ley de la termodinámica.

En general, trabajaremos con sistemas que no están aislados,
por lo que el criterio de la segunda ley nos es poco útil.

Debemos buscar otro criterio termodinámico que sea
válido para sistemas no aislados.

Espontaneidad en sistemas no aislados

El criterio de espontaneidad para sistemas aislados



se basa en el uso de la función de estado entropía S

Para sistemas no aislados



introducimos otra función de estado:

la energía libre de Gibbs G

La energía libre de Gibbs

Es la fracción de variación total de energía capaz de efectuar trabajo a medida que el sistema tiende al equilibrio, a P y T ctes.

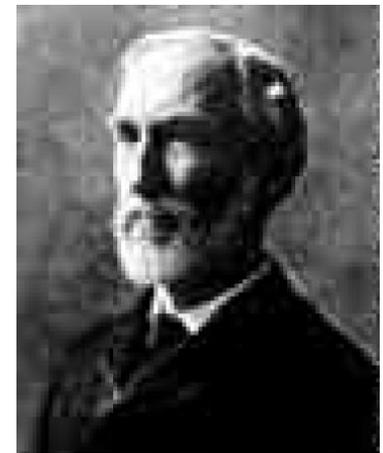
Es la energía disponible para realizar un trabajo.

A partir del Segundo Principio de la Termodinámica se demuestra que:

$$G = H - TS$$

La energía libre de Gibbs G se puede utilizar como criterio de espontaneidad en sistemas a presión y temperatura constantes.

A presión y temperatura constantes son espontáneos los procesos para los que $\Delta G < 0$.



Demostración Matemática:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

como:

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

reemplazando:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

multiplicando por T

$$T \cdot \Delta S_{\text{universo}} = T \cdot \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}$$

es decir:

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}}$$

ΔG : cambio en energía libre

- Energía para hacer trabajo.
- Se acerca a cero a medida que la reacción se acerca al equilibrio
- Predice si una reacción es favorable.

ΔH : cambio en la entalpía

- Calor liberado o absorbido durante la reacción
- No predice si la reacción es favorable

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

Temperatura absoluta en grados Kelvin
(°K = °C + 273.15)

ΔS : cambio en la entropía

- Cuantifica el orden del sistema
- No predice si la reacción es favorable.

$$G = H - TS \quad \text{y} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

G es una variable de estado que disminuye en procesos espontáneos y alcanza el mínimo en sistemas en equilibrio.

Es útil para definir la espontaneidad de una reacción, o cual lado de la reacción es más estable a ciertas condiciones de P y T.

La ΔG estándar de un proceso se puede expresar en función de ΔH y ΔS estándar (la t° y presión son constantes): $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Tomando P y T cte.:

Si **G** productos < **G** reactivos

$$\Delta G_{T,P} = G \text{ productos} - G \text{ reactivos}$$

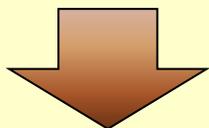
$$\Delta G_{T,P} < 0 \quad \text{PROCESO ESPONTÁNEO}$$

En el equilibrio, a P y T cte.:

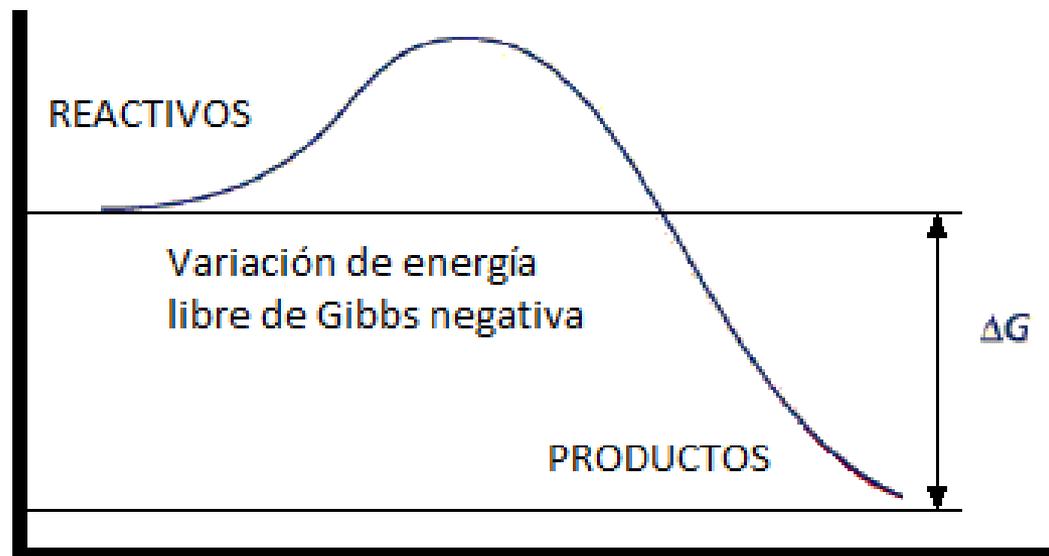
G productos = **G** reactivos

$$\Delta G_{T,P} = 0$$

*Variaciones de
Energía Libre de Gibbs
en Reacciones Químicas
Espontáneas
y no Espontáneas*



*Recordar que si un
proceso no es espontáneo
en un sentido lo es en
sentido inverso*



REACCIÓN ESPONTÁNEA

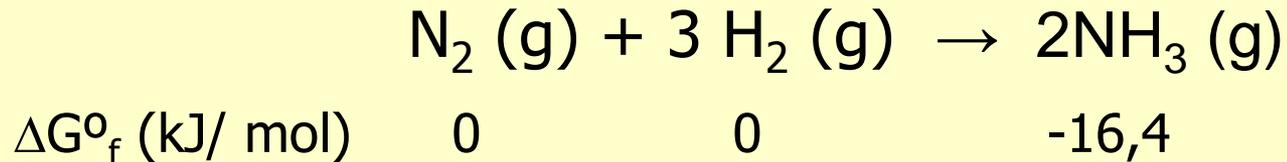


REACCIÓN NO ESPONTÁNEA

Los valores de variación de energía libre de una reacción se pueden calcular de forma análoga a como se calcularon las entalpías de reacción.

Se utilizan los valores tabulados de energías libres estándar de formación de los compuestos químicos $\rightarrow \Delta G^{\circ}_f$

Ejemplo: calcular la variación de energía libre estándar de Gibbs para la formación de dos moles de amoníaco a partir de sus elementos:



$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}_r &= 2\text{mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{NH}_3(\text{g})] - 1\text{ mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{N}_2(\text{g})] - 3\text{ mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{H}_2(\text{g})] \\ &= 2\text{mol} \times (-16,4)\text{ kJ/mol} - 1\text{ mol} \times 0\text{ kJ/mol} - 3\text{ mol} \times 0\text{ kJ/mol} \\ &= -32,8\text{ kJ}\end{aligned}$$

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

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

