Espontaneidad, Entropía y Energía Libre

- Procesos Espontáneos: Generalidades
- El Concepto de Entropía (S)
- La 2da Ley de la Termodinámica
- Entropía de sistema, Entropía del Universo y Efecto de la Temperatura
- La 3ra Ley de la Termodinámica
- El Concepto de Energía Libre (G) como Criterio de Espontaneidad

Resumen de La Primera Ley

- La 1ra ley nos permite llevar la “contabilidad” en términos de energía:

  - ✓ Cuanta energía es usada en un cambio químico/físico?
  - ✓ La energía fluye fuera o hacia el sistema?
  - ✓ Que forma final asume la energía?

- Sin embargo, la 1ra ley no nos permite decir ***por qué*** un proceso ocurre en una dirección definida

Procesos Espontáneos y Entropía

- Un proceso se define como ***espontáneo*** si ocurre sin intervención externa

- Un proceso ***no espontáneo***, ocurre solo si se aplica una acción externa continua

Ejemplo: El fierro se corroe espontáneamente en presencia de oxígeno y humedad. Sin embargo, el óxido de hierro formado en la corrosión no cambia espontáneamente a hierro metálico y oxígeno gaseoso

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$$



Procesos Espontáneos y Entropía

- Los pioneros de la termodinámica teorizaron que la exotermicidad de un proceso era la clave, vale decir, que un proceso sería espontáneo si liberara calor ($\Delta H < 0$). Esto no es 100% correcto

- Aunque los procesos exotérmicos son generalmente espontáneos, muchas reacciones endotérmicas también son espontáneas:

Ejemplo:

El hielo se derrite a T > 0 ^{o}C espontáneamente (proceso endotérmico)



Entropía

- La característica común de todos los procesos espontáneos es un incremento en una propiedad termodinámica denominada **Entropía (*S*)**

- Qué es la entropía? Aunque no hay una definición simple del concepto de entropía, esta puede ser vista como una medida de *aleatoriedad o desorden*

- La progresión natural de las cosas es de orden a desorden, de baja entropía a una entropía mayor (simplemente: hay más formas para las cosas para estar fuera de lugar que en su lugar)

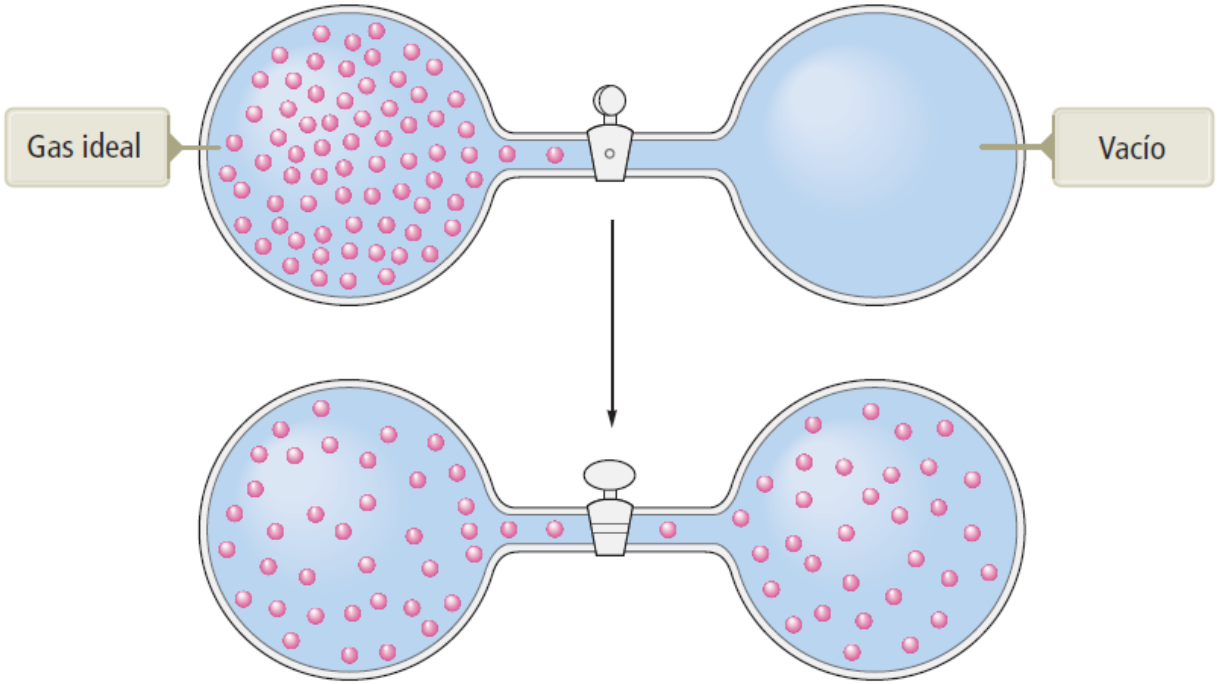






- La entropía es una función termodinámica que describe el número de combinaciones (posiciones y/o energía) disponibles para un sistema dado

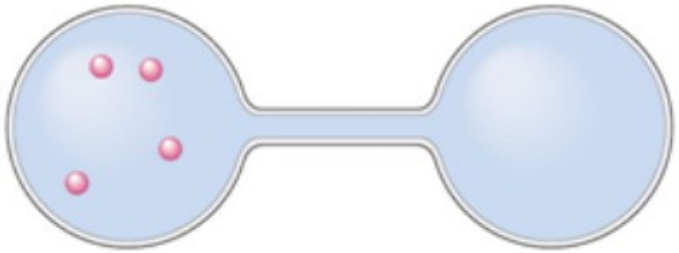
- Mientras mas formas haya de acomodar un estado en particular, mayor es la probabilidad de encontrar ese estado



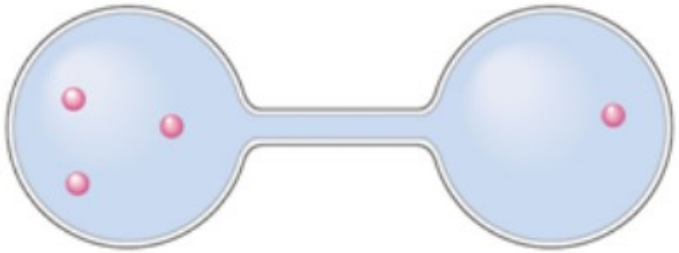
- Este proceso ocurre manera natural y espontánea

- Sin embargo, el proceso en la dirección opuesta no ocurre

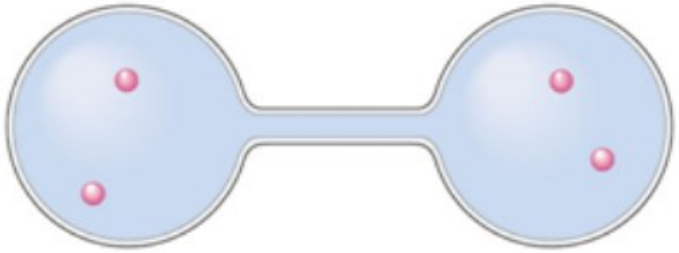
- Consideremos un sistema simple con 4 moléculas totales



Situación 1



Situación 2

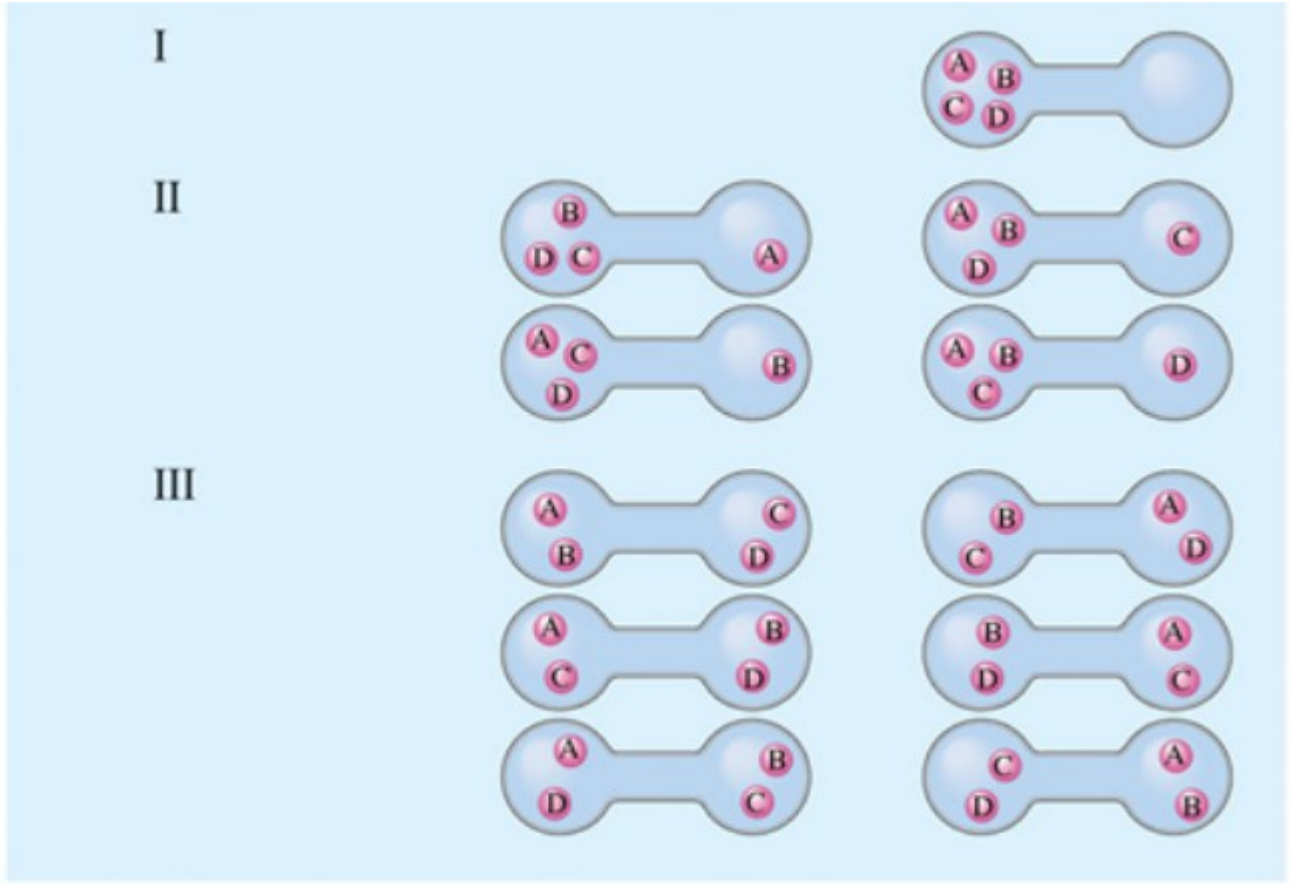


Situación 3

- Existen 3 posibles “situaciones” al distribuir 4 moléculas en 2 cámaras

- En cuantas formas podemos ordenar estas “situaciones”? Para ello miramos las configuraciones denominadas “microestados”

Situación **Microestados**



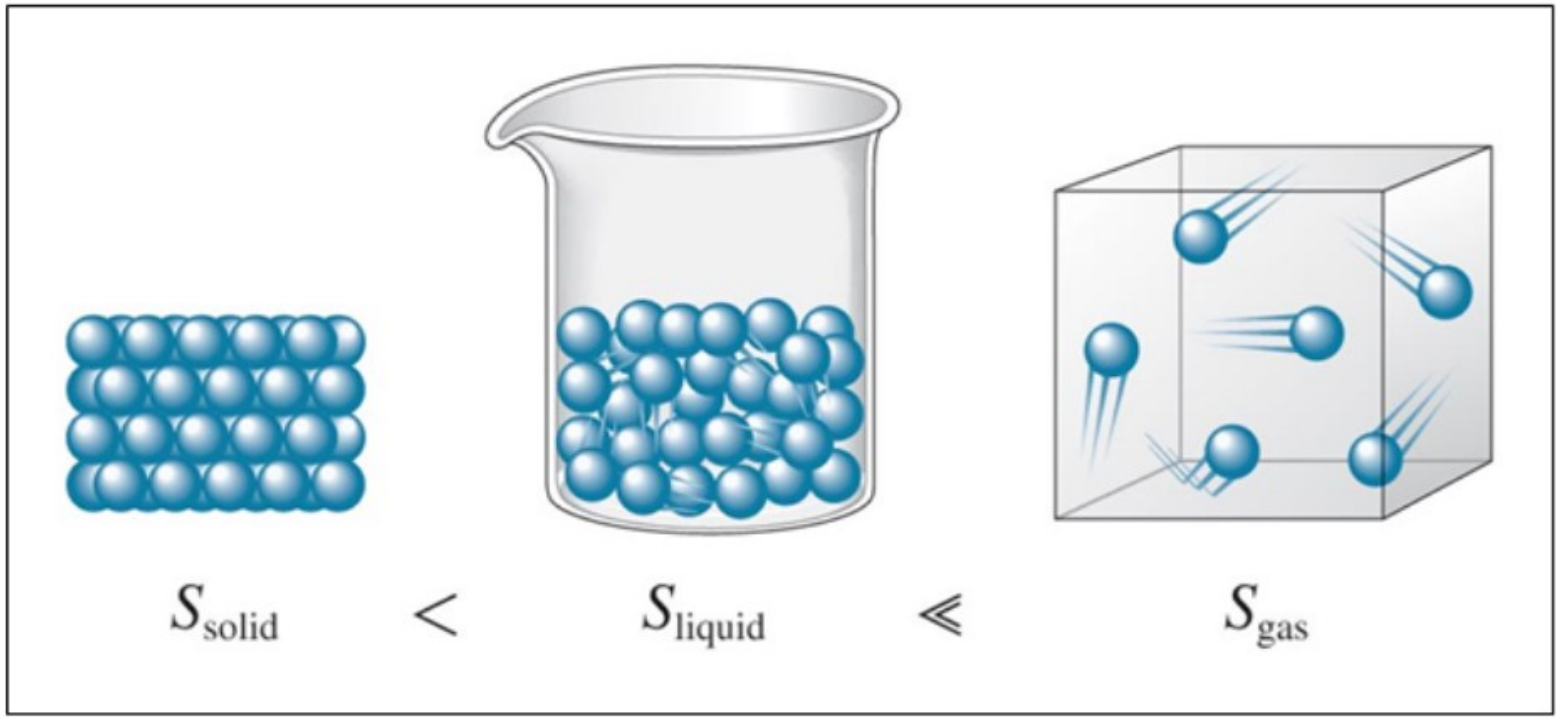
- ¿Cuál arreglo o situación es más probable que ocurra?

Aquella que pueda ser acomodada en el mayor número de formas

- Por lo tanto, podemos bosquejar lo siguiente:

Entropía: *es una medida cuantitativa del número de microestados disponibles para una molécula en un sistema. Es una medida del número de maneras en la cual la energía o las moléculas pueden ser acomodadas*

- El tipo de entropía discutida está relacionada con “probabilidad posicional”
- Esta entropía también está ilustrada en los cambios de estado
- En general, la entropía posicional aumenta en la dirección sólido → líquido → gas



Entropía y la Segunda Ley de la Termodinámica

- Hasta el momento hemos visto 2 factores relacionados al concepto de entropía

1) *Los procesos espontáneos son aquellos que resultan en un incremento del "desorden"*

2) *La naturaleza siempre avanza hacia el estado con mayor # de microestados (probabilidad)*

- **Esto nos lleva al enunciado de la 2da ley de la termodinámica:**

"En cualquier proceso espontáneo, siempre hay un incremento en la entropía del universo"

- **o dicho de otra forma:**

"La entropía del universo está en constante incremento" (como se compara con la primera ley?)

La Segunda Ley y la Entropía del Universo

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



Universo

- Para predecir si un proceso será espontáneo, debemos determinar ΔS_{univ}
- Si $\Delta S_{univ} > 0$, la entropía del universo se incrementa y el proceso es espontáneo
- Si $\Delta S_{univ} < 0$, el proceso es espontáneo en la dirección *opuesta*
- Si $\Delta S_{univ} = 0$, el proceso no tiene tendencia a ocurrir y el sistema se encuentra en equilibrio

Resumen:

Para predecir si un proceso es espontáneo, debemos considerar los cambios de entropía que ocurren *tanto en el sistema como en el ambiente y sumarlos*

Entropía y La Temperatura

Para entender la interrelación entre $\Delta S_{sistema}$ y $\Delta S_{ambiente}$ en la determinación de $\Delta S_{universo}$ consideremos el siguiente sistema:

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

Dónde el agua es el sistema y el resto es el ambiente

$\Delta S_{sistema}$

- 1 mol de agua líquida = 18 g ~ 18 mL
- 1 mol de agua vapor (1 atm, 100 °C) ~ 31 L

Muchas más posiciones (desorden) disponibles en 31 L que en 18 mL, por lo tanto $\Delta S_{sistema} > 0$

$\Delta S_{ambiente}$

- Dependerá del flujo de energía en forma de calor con el sistema
- Q es extraído del ambiente, provocando una disminución del movimiento de los átomos en el ambiente. Por lo tanto:

$\Delta S_{ambiente} < 0$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

$\Delta S_{sistema} > 0$

$\Delta S_{ambiente} < 0$

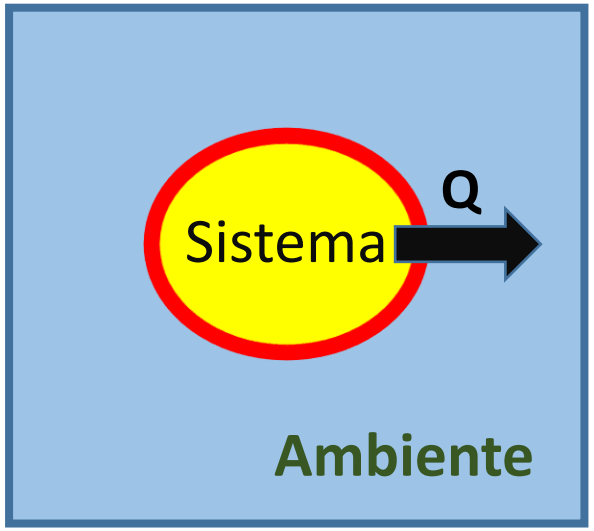
- Quién gana en el ejemplo anterior? $\Delta S_{sistema}$? $\Delta S_{ambiente}$?
- Quién controla la situación?

Respuesta: Depende de la temperatura

- Sabemos que a 1 atm, el agua cambia de estado de líquido a gas a T > 100 ^oC, mientras que lo opuesto (condensación) ocurre a T < 100 ^oC

- Cambios de entropía en el ambiente son determinados por el flujo de calor

- Un proceso exotérmico incrementa la entropía del ambiente, puesto que esta energía incrementa el movimiento aleatorio de las partículas del ambiente



O Matemáticamente:

$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{Q_{rev}}{T}$$

Si *P* = constante

$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$\therefore S$ tiene unidades de $\frac{J}{K}$

- La magnitud del cambio entrópico depende de la T a la cual Q es transferido

- Si T es alta, el efecto es pequeño. Si T es baja, el efecto es mucho mayor

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

$\Delta S_{sistema}$	$\Delta S_{ambiente}$	$\Delta S_{universo}$	Es espontáneo el proceso?
+	+	+	Si
-	-	-	No
+	-	?	Si, si es que $\Delta S_{sistema} > \Delta S_{ambiente}$
-	+	?	Si, si es que $\Delta S_{sistema} < \Delta S_{ambiente}$

Predicciones Cualitativas de Entropía en Reacciones Químicas

- Hasta el momento hemos considerado cambios físicos como ejemplos para definir entropía
- Pero….nuestro interés principal son las reacciones químicas (como sistemas a *T,P* constante)
- En R_x químicas los cambios de entropía son determinados por probabilidad posicional
- Menos moléculas, implica menos cantidad posible de configuraciones

Ejemplos

La síntesis de amoníaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

Respuesta: *S* disminuye, 4 moléculas se transforman en 2 de producto

La extracción de sacarosa de la caña de azúcar:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(ac) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(s)$$

Respuesta: *S* disminuye, un sólido altamente ordenado se forma al cristalizar la solución

La reacción de "desplazamiento del gas de agua":

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Respuesta: difícil de predecir (mismo número de moléculas a ambos lados). Entropía dictada por diferencias en estructura molecular, pero muy probable cambio entrópico pequeño

La Tercera Ley de la Termodinámica

- En termodinámica el cambio (Δ) en una función es usualmente lo que interesa

- Valores absolutos en general no pueden ser determinados

- Sin embargo, valores absolutos de entropía si pueden ser determinados. Este es el enunciado de la 3ra ley de la termodinámica:

"La entropía de un cristal perfecto a 0 K es cero"

- Si la sustancia es un cristal perfecto, su estructura interna es 100% regular. Todas las partículas están en su lugar

- Si se incrementa la T, los movimientos vibratorios se incrementan, el desorden crece y por lo tanto, la entropía

- Dado que ***S*** = 0 a cero K, el valor de entropía para una sustancia en particular puede ser calculada sabiendo la dependencia de ***S*** con la temperatura

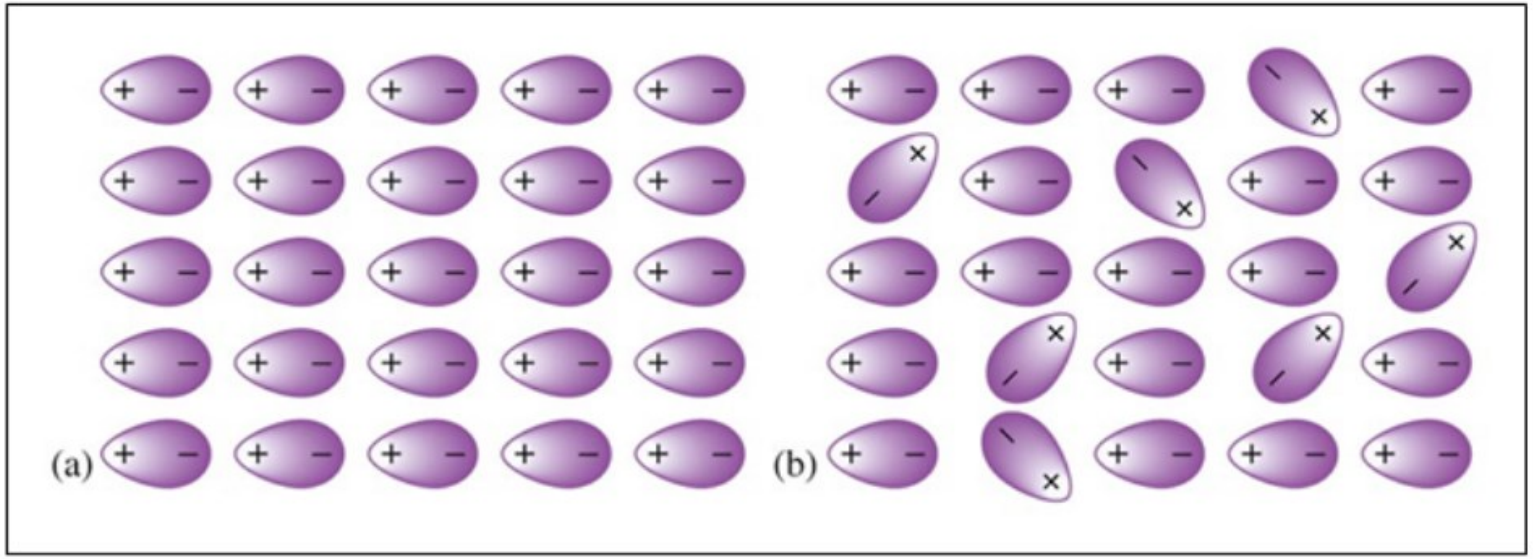


Tabla de Valores de Entropía Estándar

TABLE 17.1 Standard Molar Entropies for Some Common Substances at 25°C

Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]	Substance	Formula	S° [J/(K · mol)]
Gases			**Liquids**		
Acetylene	C_2H_2	200.8	Acetic acid	CH_3CO_2H	160
Ammonia	NH_3	192.3	Ethanol	CH_3CH_2OH	161
Carbon dioxide	CO_2	213.6	Methanol	CH_3OH	127
Carbon monoxide	CO	197.6	Water	H_2O	69.9
Ethylene	C_2H_4	219.5	**Solids**		
Hydrogen	H_2	130.6	Calcium carbonate	$CaCO_3$	92.9
Methane	CH_4	186.2	Calcium oxide	CaO	39.7
Nitrogen	N_2	191.5	Diamond	C	2.4
Nitrogen dioxide	NO_2	240.0	Graphite	C	5.7
Dinitrogen tetroxide	N_2O_4	304.2	Iron	Fe	27.3
Oxygen	O_2	205.0	Iron(III) oxide	Fe_2O_3	87.4

Cercano a cristal ideal

Cálculo de Entropía Estándar

- Dado que la entropía es una función de estado del sistema (no depende de la trayectoria), el cambio en entropía puede ser calculado de la diferencia entre entropías estándar de productos y reactantes

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \, S^\circ_{productos} - \sum n_r \, S^\circ_{reactantes}$$

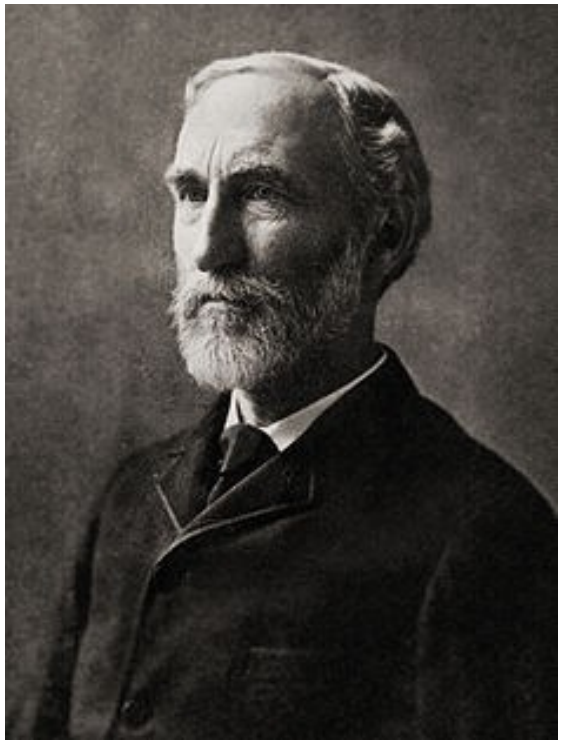
Energía Libre (G)

- Hasta ahora hemos usado $\Delta S_{universo}$ para predecir espontaneidad de un sistema
- Sin embargo, hay una función termodinámica mucho más útil para predecir esto, denominada *energía libre o energía de Gibbs*

$$\boldsymbol{G = H - TS}$$

$$\underbrace{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}_{\text{Para un proceso a T = constante}} \Rightarrow -\frac{\Delta G}{T} = \underbrace{-\frac{\Delta H}{T}}_{\Delta S_{ambiente}} + \Delta S \Rightarrow -\frac{\Delta G}{T} = \underbrace{\Delta S_{ambiente} + \Delta S}_{\Delta S_{universo}}$$

$$\boxed{-\frac{\Delta G}{T} = \Delta S_{universo}}$$ A ***P*** y ***T*** constantes



Josiah Willard Gibbs

Físico y químico Norteamericano (1839-1903), considerado uno de los científicos más importantes del siglo XIX y quien hiciera contribuciones fundamentales a la teoría de la termodinámica

∴ tenemos un criterio final para el cambio espontáneo, basado únicamente en el sistema

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

$$-\frac{\Delta G}{T} = \Delta S_{universo}$$

A ***P*** y ***T*** constantes:

- $\Delta G < 0\ (negativo)\ el\ proceso\ es\ espontáneo$
- $\Delta G > 0\ (positivo) el\ proceso\ no\ es\ espontáneo$
- $\Delta G = 0\ el\ proceso\ está\ en\ equilibrio$

- Aunque no puede ser medido directamente, ΔG es un término de energía y se expresa en *Joules* (ver unidades de ecuación)

Predicciones Cualitativas Usando Energía Libre (G)

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

ΔS	ΔH	Resultado
+	-	*Espontáneo a cualquier T*
+	+	*Espontáneo a alta temperatura (dónde exotermicidad influye poco)*
-	-	*Espontáneo a baja temperatura (dónde exotermicidad es dominante)*
-	+	*Proceso no espontáneo a ninguna temperatura*

Predicciones Cualitativas Usando Energía Libre (G)

- Para las reacciones químicas nos interesa determinar el cambio de energía libre estándar (ΔG^o)

- Al igual que en el caso de ΔH^o, esto implica el cambio en energía correspondiente a los reactantes y productos en su estado estándar

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta G^o = -33{,}3$$

- En este caso, el valor de ΔG^o representa el cambio en energía libre cuando 1 mol de N_2 reacciona a 1 atm, con 3 moles de H_2, para producir 2 moles de NH_3 a 1 atm

- Por qué es útil ΔG^o? Nos permite comparar las tendencias relativas de diferentes reacciones a “ocurrir”.

- Mientras más negativo el valor, mayor la tendencia de la reacción a desplazarse a productos

- La energía libre también varía marcadamente con P y T, por lo cual ΔG^o también nos permite comparar valores en igualdad de condiciones

Bibliografía

- Petrucci, R. Química general: principios y aplicaciones modernas. (2011) 8ª Ed. Capitulo 20. “Espontaneidad, Entropía y Energía de Gibbs”