

Notas ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Diapositiva 3: Desde el punto de vista termodinámico, un proceso espontáneo es aquel que ocurre sin intervención del entorno. Un proceso no espontáneo, por el contrario, es aquel que no ocurre sin la intervención del entorno.

Diapositiva 4: Los cambios espontáneos son siempre el resultado de la tendencia que se observa en el universo a dirigirse hacia un caos (desorden) mayor. Desde el punto de vista de la energía, siempre que se observa un cambio espontáneo existe una mayor dispersión de la energía. La dispersión de la energía de un sistema ocurre cuando la energía se propaga sobre muchas partículas que forman un sistema en lugar de concentrarse solo en unas cuantas. Un indicador del cambio espontáneo sería buscar la dirección del cambio que conduzca hacia una dispersión de la energía total.

Diapositiva 5: Desde el punto de vista termodinámico, la Entropía es un indicador de este cambio espontáneo.

La entropía, S , es una función de estado termodinámica que describe la dispersión de la energía y la materia. Cuanto más grande es la dispersión de la energía de un sistema, mayor es su Entropía. El mayor desorden (dispersión de la materia, tanto en espacio como en variedad) conduce a una mayor dispersión de la energía y a una entropía mayor.

Esta conexión permite estudiar muchos cambios de entropía en términos de aumento o disminución del desorden y la dispersión de la energía del sistema.

Diapositiva 6: La Entropía se define a partir de la segunda ley de la termodinámica que dice que “Para un proceso espontáneo, la entropía del universo siempre aumenta”. La segunda ley introduce a la entropía, una nueva función de estado.

Diapositiva 7: Veamos ejemplos en los que observaremos la relación existente entre aumento del desorden, aumento de la dispersión de energía y aumento de la entropía. En este ejemplo vemos uno de los casos más sencillos, que es la transición de fases; cuando un conjunto de moléculas pasa del estado sólido al líquido y luego al gaseoso, cada vez están más desordenadas permitiendo una mayor dispersión de la energía y, por lo tanto, aumentando la entropía.

Diapositiva 8: Otro ejemplo es cuando preparamos distintos tipos de mezclas. En la imagen vemos la preparación de una mezcla de agua y alcohol propílico. La mezcla está más desordenada que la situación inicial y, por lo tanto, al aumentar el desorden aumenta dispersión de la energía y aumenta la entropía.

Diapositiva 9: Podemos resumir que siempre, al ocurrir una fusión, la entropía del líquido es mayor que la del sólido, al ocurrir una vaporización la entropía del vapor es mayor que la del líquido y que al prepararse una solución, la entropía de la solución va a ser mayor que la suma de las entropías del soluto y del solvente.

Diapositiva 10: También podemos observar que la entropía aumenta con la complejidad molecular. En esta serie de moléculas en las cuales observamos al metano, etano y propano, al aumentar el número de átomos que la componen, aumenta la complejidad de la molécula y aumenta su entropía total. Esto se debe a que una molécula más compleja puede presentar distintos estados conformacionales con respecto a una menos compleja. A mayor posibilidad de presentar más estados, mayor va a ser su entropía total.

Diapositiva 11: Generalizando: ¿Cómo varía la entropía?

En general, se espera que la entropía aumente en procesos en los que: se forman líquidos o soluciones a partir de sólidos; se forman gases a partir de sólidos o líquidos; el número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química; la temperatura de una sustancia aumenta, debido al aumento del movimiento de las moléculas como consecuencia de ese aumento de temperatura.

Diapositiva 12: Para realizar cálculos de entropía podemos calcularla a partir de la diferencia entre la entropía final y la entropía inicial. Por otro lado, también podemos calcular la variación de entropía de un sistema a partir de la relación entre el calor liberado o absorbido en un proceso reversible sobre su temperatura absoluta y, si hablamos específicamente de una reacción química, la variación de entropía de una reacción será la variación de entropía de sus productos menos la variación de entropía de los reactivos.

Diapositiva 13: Como define la segunda ley de la termodinámica, en todo proceso espontáneo la variación de entropía del universo aumenta. Podemos calcular la variación de entropía del universo a partir de la variación de entropía del sistema más la del entorno.

Podemos encontrarnos con varias situaciones. En principio, en procesos reversibles la variación de entropía del universo es igual a cero. En cambio, en procesos espontáneos la variación de entropía del universo tiene que ser mayor que cero.

Consideramos reacciones reversibles a aquellas que se producen en ambos sentidos (directo e inverso) y en las que ninguno de los reactivos se agota.

Diapositiva 14: Vamos a realizar ahora una interpretación molecular de la entropía. Para ello debemos considerar que cada sistema se encuentra en un determinado estado termodinámico. Cada estado termodinámico tiene, además, un número característico de microestados asociados con él. Se utilizará el símbolo W para denominar a ese número.

Partiendo de este concepto vamos a relacionar la entropía de un sistema a partir de la probabilidad de encontrar al sistema en un determinado estado. La entropía es directamente proporcional a la probabilidad de la ocurrencia de un determinado microestado en particular. Esta relación se define a partir de la ecuación de Boltzmann que dice que la entropía del sistema es igual a la constante de Boltzmann por el logaritmo de W .

$$S_{\text{sistema}} = k_B \cdot \ln W$$

Diapositiva 15: Volviendo a la ecuación de Boltzmann donde la entropía del sistema es igual a la constante de Boltzmann (la constante es la relación entre la constante general de los gases ideales y el número de Avogadro y por lo tanto toma el número de $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) por el logaritmo de W (número de estados en que pueden disponerse los átomos o las moléculas en la muestra y aun así dar lugar a la misma energía total).

Diapositiva 16: Imaginemos un compartimento en el cual colocamos 4 moléculas diatómicas (por ejemplo, monóxido de carbono) ¿cuál sería el estado más probable que adoptarán las moléculas? ¿Cuál sería el estado de mayor entropía y el de menor entropía? Evidentemente la entropía será mínima cuando las moléculas están dispuestas en la misma dirección, es decir cuando encuentran el estado más ordenado. Mientras que el estado más aleatorio respecto a sus orientaciones, el más desordenado, va a ser el de entropía mayor.

Diapositiva 17: Aplicaremos el mismo concepto a las fases de la materia, específicamente para el agua. Vamos a ver cuáles de los estados presentan un mayor número de microestados. A mayor número de microestados, el sistema tendrá mayor entropía.

En el hielo (estado sólido) tenemos una estructura rígida, estructura cristalina, las moléculas solo presentan movimientos vibracionales por lo que encontramos el menor número de microestados y la menor entropía.

En el agua líquida van a tener una libertad incrementada con respecto a los movimientos de traslación y una libertad absoluta para vibrar y girar; por lo tanto, va a presentar mayor número de microestados que el agua en estado sólido.

Cuando observamos el vapor de agua, las moléculas están dispersas y esencialmente independientes entre sí, entonces tienen una completa libertad para movimientos traslacionales, vibracionales y rotacionales. Aquí presentará el mayor número de microestados y, por lo tanto, una mayor entropía.

Diapositiva 18: Siguiendo con la ecuación de Boltzmann, veamos cómo se relacionan el concepto de entropía y probabilidad con la presencia de estados más desordenados.

Pensemos que estamos jugando una partida de póker y que en cada mano de póker se reparten 5 cartas. En esas 5 cartas, ¿cuál sería la probabilidad de encontrar un estado ordenado respecto a uno desordenado? Fíjense que, de las casi 2.600.000 manos posibles de póker, en prácticamente la mitad obtenemos un estado completamente desordenado que equivale, en el póker, a nada. Mientras que solo 4 manos corresponderán a una combinación ordenada, una escalera real. Por lo tanto, siempre los estados más desordenados son los más probables.

Diapositiva 19: La entropía puede usarse como criterio de espontaneidad. De acuerdo a lo definido por la segunda ley:

$S_{\text{universo}} > 0$ Indica proceso espontáneo. Este valor puede utilizarse ya que no posee restricciones, es decir, no se restringe a procesos a presión constante o a volumen constante.

En cambio, cuando $S_{\text{universo}} = 0$ Indica proceso reversible y si $S_{\text{universo}} < 0$ Indica proceso no espontáneo.

Diapositiva 20: Cuando realizamos cálculos matemáticos referidos a la variación de entropía del universo, necesitamos contar con el valor de variación de entropía del sistema y el valor de la variación de entropía del entorno.

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

En general los cálculos para variación de entropía del sistema son sencillos, mientras que los cálculos para el entorno son mucho más complicados. Por lo tanto, es necesaria alguna función termodinámica que aplique solo al sistema y que nos permita establecer la espontaneidad del proceso que sufre ese sistema.

Proceso reversible: $S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$

Proceso espontáneo: $S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$

Diapositiva 21: Surge, entonces, una nueva función termodinámica, la energía libre de Gibbs, denominada de esta manera en honor de quien la postuló en su tesis doctoral, Josiah Williard Gibbs.

La Energía libre de Gibbs se define como la diferencia entre la entalpía menos el producto de la temperatura absoluta por la entropía.

$$G = H - TS$$

Cuando la aplicamos a cambios que sufre el sistema, la variación de energía libre de Gibbs será la variación de entalpía menos el producto de la variación de entropía por la temperatura absoluta.

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

Como estamos operando con la entalpía, la temperatura absoluta y la entropía, todas funciones de estado, la variación de la energía libre de Gibbs también es una función de estado.

En contraste con la variación de entropía del universo, variable que no posee restricciones, el uso de la energía libre de Gibbs como criterio de espontaneidad, sólo vale para el sistema, a presión y temperatura constantes.

Diapositiva 22: Entonces, si la variación de la energía libre de Gibbs es negativa ($\Delta G < 0$) estamos en presencia de un proceso espontáneo. Por el contrario, si la variación es positiva ($\Delta G > 0$) el proceso será no espontáneo.

Finalmente, cuando la variación de la energía libre de Gibbs es igual a cero ($\Delta G = 0$) estamos en presencia de un proceso donde el sistema alcanzó una situación de equilibrio.

Diapositiva 23: ¿Qué representa el valor de la energía libre de Gibbs? El cambio en la energía libre de un proceso, ΔG , es igual al trabajo útil máximo que puede realizar el sistema sobre sus alrededores, en un proceso espontáneo y que se lleva a cabo a presión y temperatura constantes.

$$w_{\text{máx}} = \Delta G$$

Diapositiva 24: Recapitulando lo visto hasta aquí, podemos decir que en todos los procesos espontáneos se cumple que:

1. El cambio en la energía libre de Gibbs debe ser negativo;
2. La entropía del universo debe aumentar.

Fundamentalmente, un proceso es espontáneo si el sistema es capaz de realizar trabajo útil sobre el entorno.

Esto define que las únicas variables termodinámicas que pueden utilizarse como criterio de espontaneidad, son la variación de la energía libre de Gibbs y la variación de entropía del universo.

Diapositiva 25: Volviendo a la energía libre de Gibbs, función que utilizaremos regularmente para establecer la espontaneidad de un proceso, el cambio en la energía libre es igual al cambio en la entalpía menos el cambio en la entropía multiplicado por la temperatura absoluta. $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

El valor de ΔG posee un componente entrálpico y un componente entrópico.

Además, depende del valor de la temperatura (expresada en K) a la que se realiza el proceso.

Diapositiva 26: En la siguiente tabla se observa cómo influyen los tres componentes de la ecuación. Muestra cómo los valores de ΔH , ΔS y la temperatura absoluta determinan el valor de ΔG .

Veamos la primera línea de la tabla en la cual observamos una ecuación, la descomposición del ozono en oxígeno, que presenta un ΔH negativo (reacción exotérmica) y un ΔS positivo, es decir, es una reacción que cursa con un aumento en la entropía. En el caso que ΔH sea negativo y ΔS sea positivo, el valor de ΔG va a ser siempre negativo, independientemente de la temperatura a la que se realice el proceso. Por lo tanto, en este caso, la reacción es siempre espontánea.

En el caso contrario, reacciones endotérmicas que cursan con disminución de la entropía, el valor de ΔG será siempre positivo, independientemente de la temperatura.

En el caso en el cual, ΔH sea negativo y ΔS también sea negativo, la reacción será espontánea a temperaturas bajas, mientras que será no espontánea a temperaturas altas. En forma análoga, si ambos valores de ΔH y ΔS toman valores positivos, la reacción será no espontánea a temperaturas bajas y espontánea a temperaturas altas.

Diapositiva 27: Es de utilidad definir también la variación de energía libre de Gibbs estándar, representada como ΔG° .

El cambio de energía libre estándar, ΔG° es el cambio de energía libre que acompaña a la conversión de reactivos, en sus estados estándar, a productos, en sus estados estándar, según como está escrita.

Diapositiva 28: Existen ciertas convenciones para definir el estado estándar, que son las siguientes:

Para gases, el estado estándar se define a 1 atmósfera de presión. Para líquidos y sólidos, el estado estándar se define como el estado del líquido o sólido puro. Y para soluciones, el estado estándar se define disoluciones que se encuentran en una concentración 1 molar.

Diapositiva 29: Sabemos que en condiciones estándar: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$. En condiciones que no son del estado estándar, para predecir la dirección de la reacción se debe utilizar ΔG en vez de ΔG° . ¿Cuál es la relación, entonces, entre ΔG y ΔG° ?

La relación está dada por una ecuación denominada isoterma de reacción, donde el cambio de energía libre de Gibbs es igual al cambio de energía libre de Gibbs estándar más un término que incluye la constante general de los gases ideales, la temperatura absoluta y el logaritmo natural del cociente de reacción. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Esta ecuación nos indica cuánto nuestro sistema particular, representado por ΔG , se aleja de las condiciones estándar, representado por ΔG° , siendo el factor de corrección entre ambos, el término $RT \ln Q$.