

Entropía y Energía libre de Gibbs

Agenda

Entropía

- Procesos espontáneos
- Segunda ley de la termodinámica
- Entropía como criterio de espontaneidad
- Entropía y probabilidad

Energía libre de Gibbs

- Energía libre como criterio de espontaneidad
- Energía libre de Gibbs estándar
- Relación entre ΔG^0 y la constante de equilibrio
- Energía libre y estado de equilibrio
- Constante de equilibrio y variaciones de temperatura

Procesos espontáneos

- Proceso espontáneo:
Ocorre sin intervención del entorno.
- Proceso no espontáneo:
No ocurre sin la intervención del entorno.

Cambio espontáneo

- Los cambios espontáneos son el resultado de la tendencia del universo hacia un caos mayor.
- Cambio espontáneo: Existe una mayor dispersión de la energía.
- La dispersión de la energía de un sistema da lugar a que la energía se propague sobre muchas partículas en lugar de sólo concentrarse en unas cuantas.
- Indicador del cambio espontáneo:
Se busca la dirección del cambio que conduzca a la dispersión de la energía total.

Entropía

La dispersión de la energía y la materia se describe mediante la función de estado termodinámica llamada *entropía, S*

- 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.

Entropía (S)

Segunda ley de la termodinámica:

“Para un proceso espontáneo, la entropía del universo siempre aumenta”

- La segunda ley introduce a la entropía, una nueva función de estado.

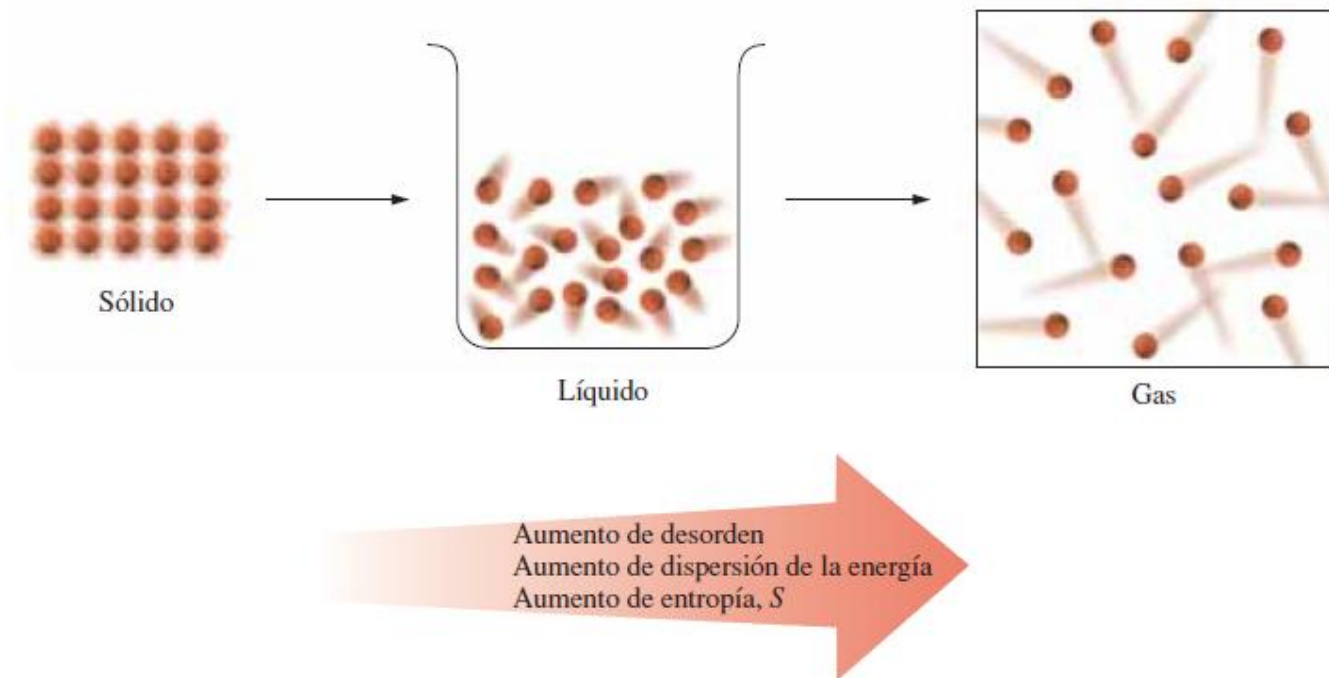


Figura 15.16 Conforme una muestra cambia de sólido a líquido a gas, sus partículas se vuelven cada vez más desordenadas, lo cual permite una mayor dispersión de la energía y, por lo tanto, aumenta su entropía.

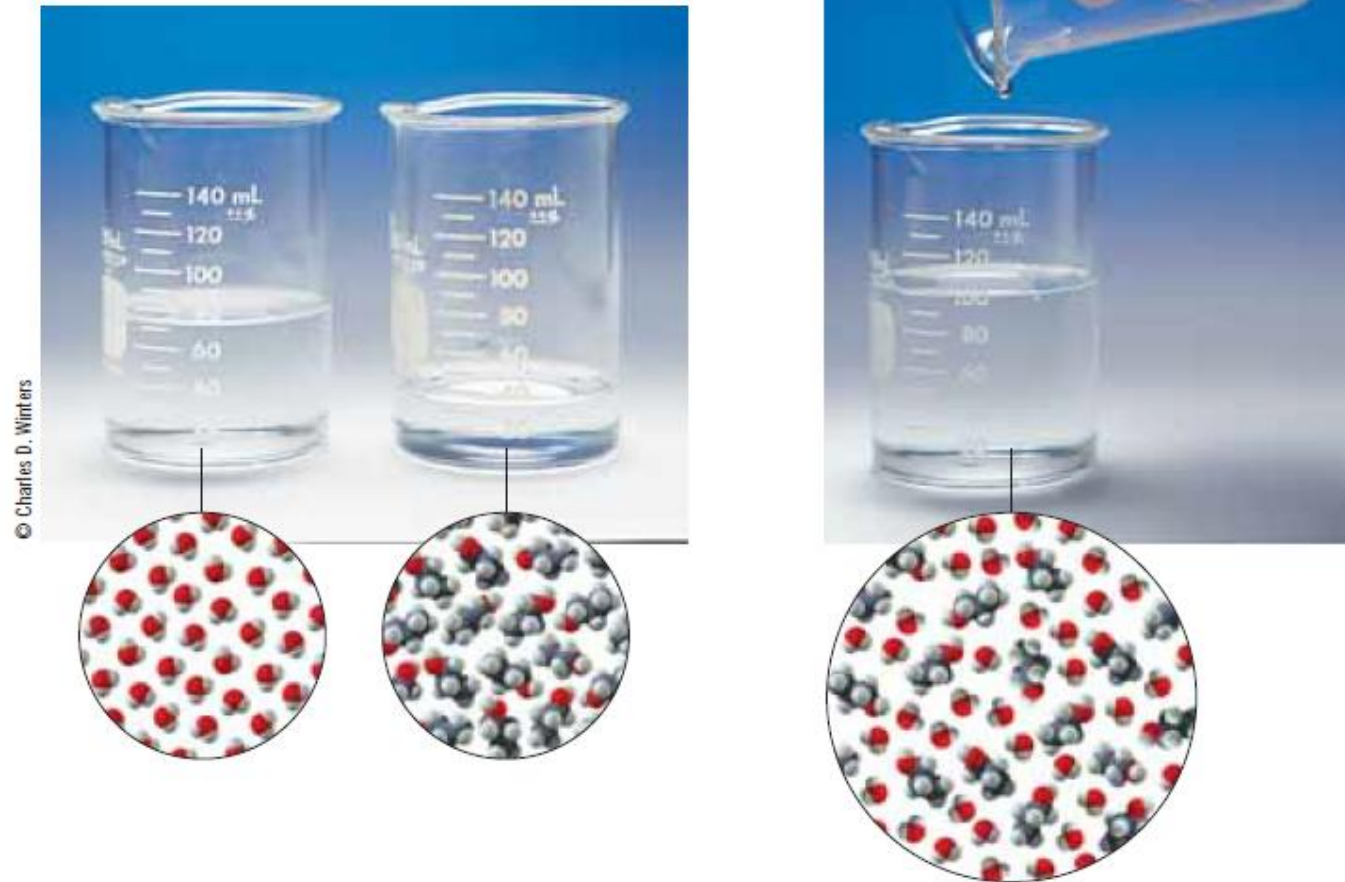
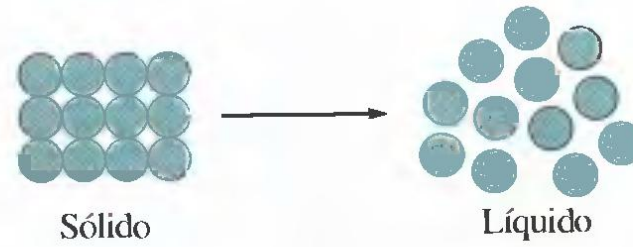
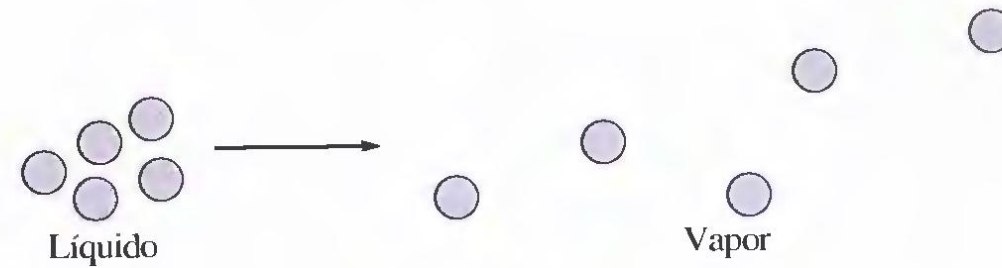


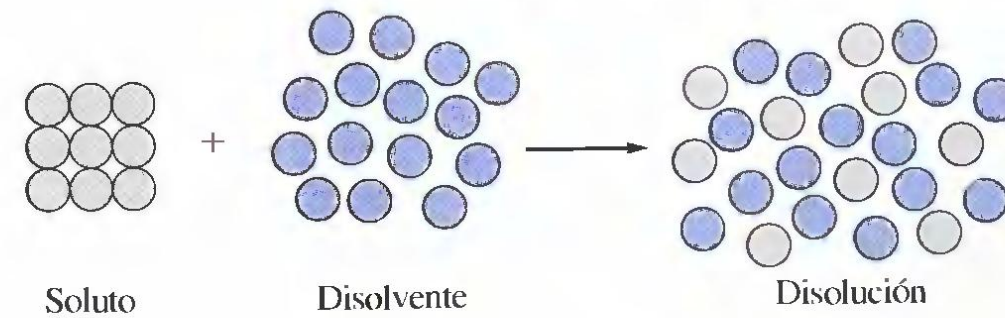
Figura 15.19 Cuando se mezclan agua, H_2O , y alcohol propílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (izquierda) para formar una solución (derecha), el desorden aumenta. $\Delta S > 0$ por la mezcla de dos sustancias moleculares cualesquiera.



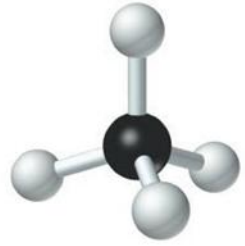
(a) Fusión: $S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$



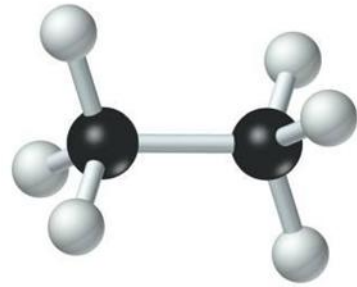
(b) Vaporización: $S_{\text{vapor}} > S_{\text{líquido}}$



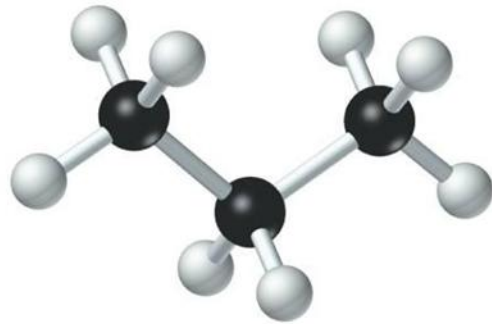
(c) Disolución: $S_{\text{disolución}} > (S_{\text{disolvente}} + S_{\text{solute}})$



Metano, CH_4
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Etano, C_2H_6
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propano, C_3H_8
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La entropía
aumenta con la
complejidad
molecular

¿Cómo varía la entropía?

En general, se espera que la entropía aumente en procesos en los cuales:

- 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.

Cálculo de la entropía

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \Delta S_{\text{final}} - \Delta S_{\text{inicial}}$$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

Para una reacción química:

$$\Delta S_{\text{reacción}} = \Delta S_{\text{productos}} - \Delta S_{\text{reactivos}}$$

Variación de entropía del universo

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

Proceso reversible:

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

Proceso espontáneo:

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

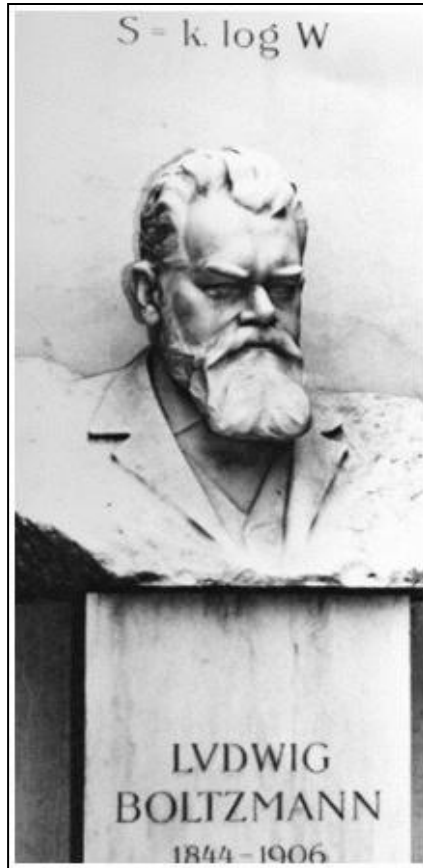
Consideramos reacciones reversibles a aquellas que se producen en ambos sentidos (directo e inverso) y en las que ninguno de los reactivos se agota.

Entropía y probabilidad

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

- Cada estado termodinámico tiene un número característico de microestados asociados con él. Se utilizará el símbolo W para denominar a ese número.
- Por lo tanto, se asocia al símbolo W con la probabilidad de encontrar a un sistema en un determinado estado.
- La entropía es directamente proporcional a la probabilidad de la ocurrencia de un determinado microestado particular.

Entropía y probabilidad



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

$$k_B = R / N$$

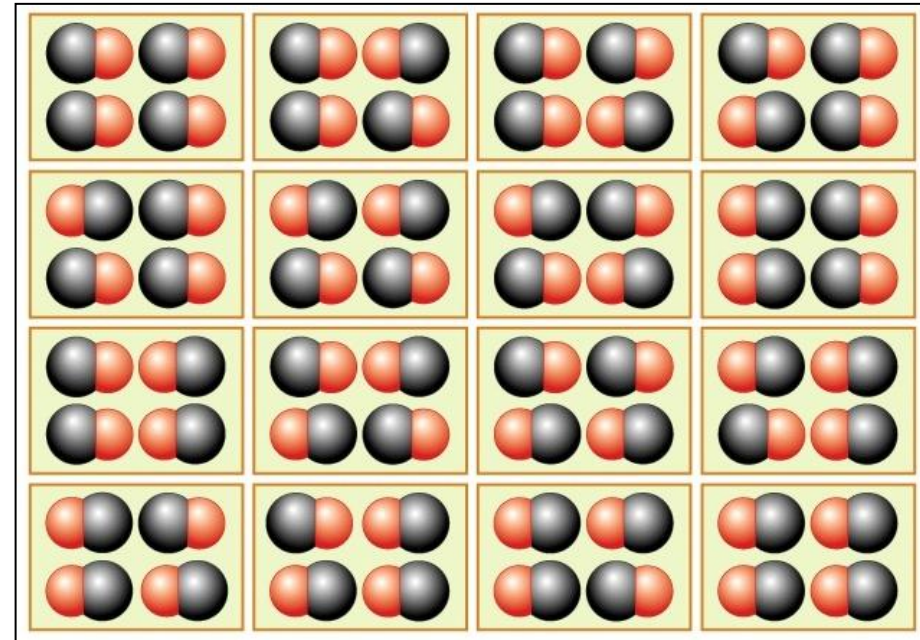
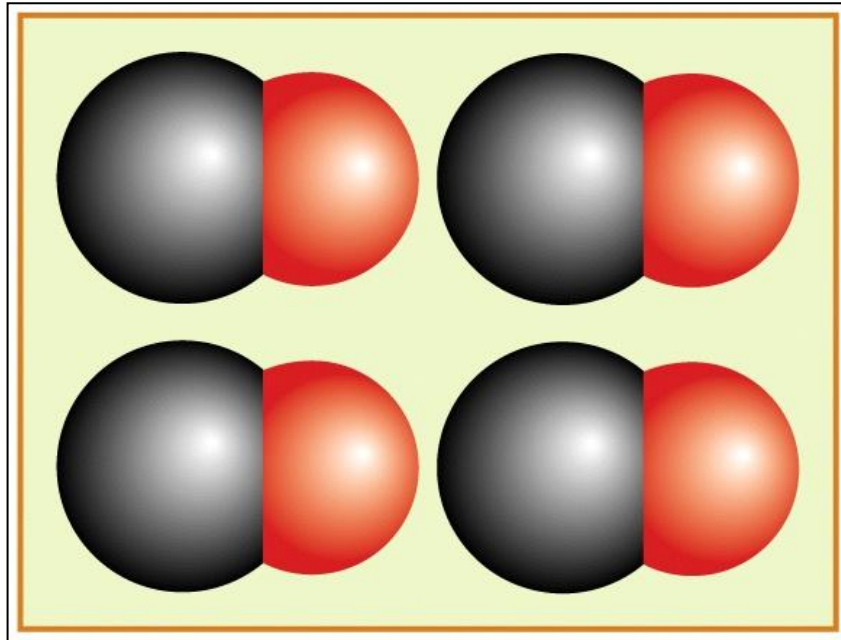
R = Constante general de los gases ideales

N = Número de Avogadro

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

Entropía y probabilidad

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



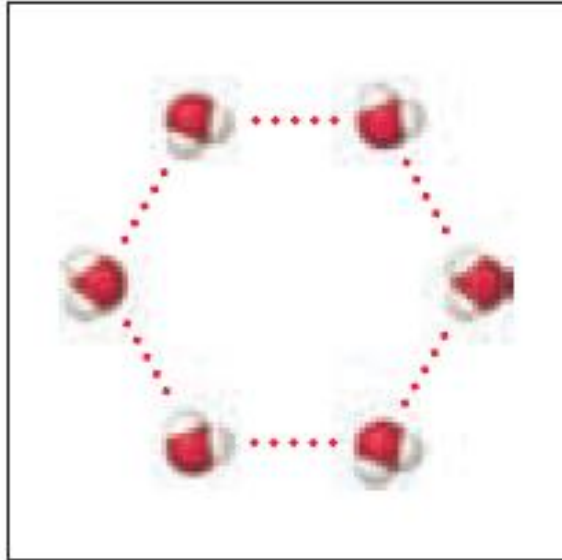
Si colocamos 4 moléculas diatómicas en un compartimento,
¿cuál es el estado más probable que adoptarán las moléculas?
El más aleatorio respecto a sus orientaciones.

Entropía y probabilidad

Entropía creciente

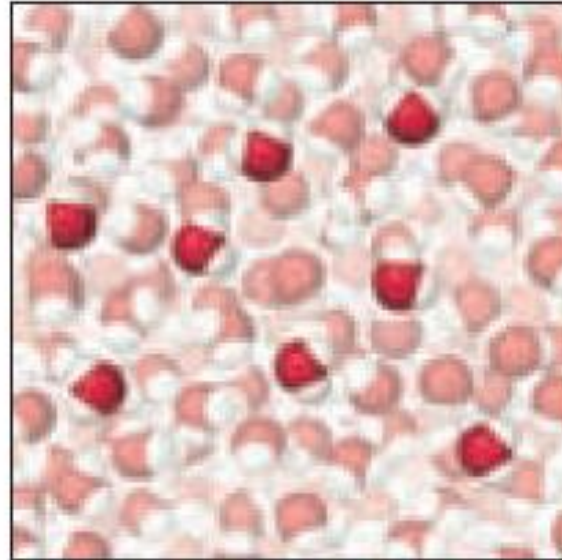


Hielo



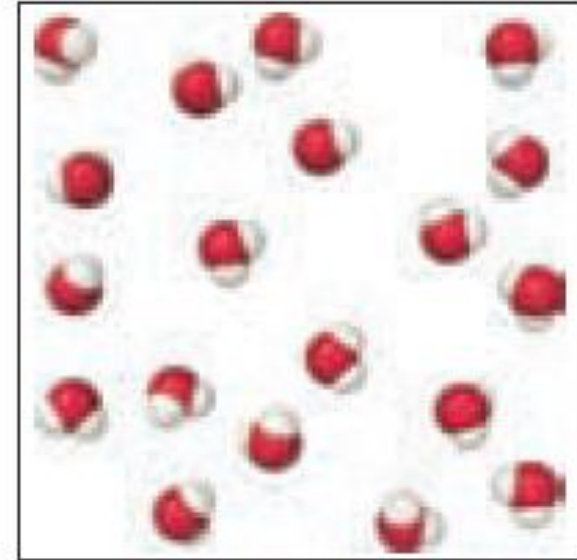
Rígida, estructura cristalina
Movimiento únicamente con **vibración**
El más pequeño número de microestados

Agua líquida



Libertad incrementada con respecto a la **traslación**
Libertad para **vibrar y girar**
Mayor número de microestados

Vapor de agua



Moléculas dispersas, esencialmente independientes entre sí
Completa libertad para **traslación, vibración y rotación**
Mucho mayor número de microestados

Entropía y probabilidad



Combinación	Número de manos que producen esa combinación
Escalera real	4
‘Nada’	1.302.540

Hay 2.598.960 manos posibles de cinco cartas en el póker

La entropía como criterio de espontaneidad

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

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

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

Variación de entropía del universo

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

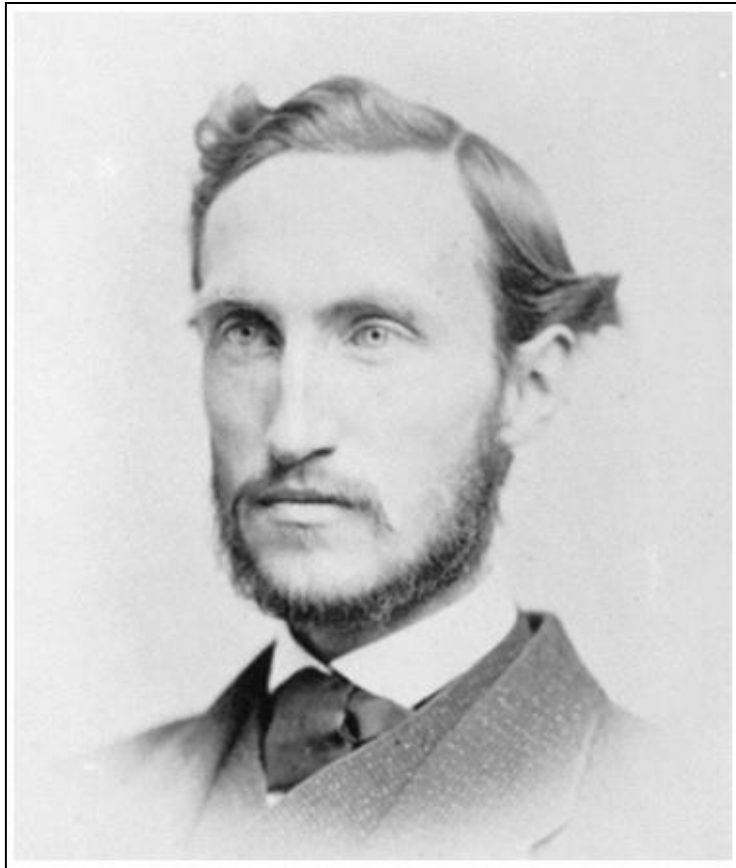
Proceso reversible:

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

Proceso espontáneo:

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

Energía libre de Gibbs



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

$$G = H - TS$$

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

Es **función de estado**.

Sólo vale para el sistema, a
presión y temperatura
constantes.

La energía libre de Gibbs como criterio de espontaneidad

$\Delta G < 0$ *Proceso espontáneo*

$\Delta G = 0$ *Equilibrio*

$\Delta G > 0$ *Proceso no espontáneo*

¿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 que se lleva a cabo a presión y temperatura constantes

$$w_{\text{máx}} = \Delta G$$

Proceso espontáneo

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.**

Energía libre de Gibbs

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

- El valor de ΔG posee un **componente entálpico** y un **componente entrópico**.
- Además, depende del valor de la **temperatura** (expresada en K) a la que se realiza el proceso.

En la siguiente tabla se observa cómo los tres componentes de la ecuación determinan el valor de ΔG

Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

ΔH	ΔS	ΔG	Características de la reacción	Ejemplo
-	+	Siempre negativo	La reacción es espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa nunca es espontánea	$2\text{O}_3 (\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2 (\text{g})$
+	-	Siempre positivo	La reacción es no espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa es siempre espontánea	$3\text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3 (\text{g})$
-	-	Negativo a temperaturas bajas, positivo a temperaturas altas	La reacción es espontánea a temperaturas bajas pero se hace no espontánea a temperaturas altas	$\text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s})$
+	+	Positivo a temperaturas bajas, negativo a temperaturas altas	La reacción es no espontánea a temperaturas bajas pero se hace espontánea a temperaturas altas	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Energía libre de Gibbs estándar, 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 está escrita.

Convenciones para estados estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	1 atm de presión
Líquido	líquido puro
Sólido	sólido puro
Elementos	$\Delta G^\circ_f(\text{elemento}) = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

Relación entre ΔG y ΔG°

En condiciones estándar: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

En condiciones que no son del estado estándar para predecir la dirección de la reacción se debe utilizar ΔG *en vez de* ΔG°

La relación entre ΔG y ΔG° es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Repaso

Entropía

- Procesos espontáneos
- Segunda ley de la termodinámica
- Entropía como criterio de espontaneidad
- Entropía y probabilidad

Energía libre de Gibbs

- Energía libre como criterio de espontaneidad
- Energía libre de Gibbs estándar

Bibliografía

- Chang R. Química. Ed. Mc Graw Hill.
→ Capítulos 6 y 18.
- Atkins P.W, Jones L. Principios de química . Editorial Panamericana.
→ Capítulos 6 y 7.