

Tema 2. LA DIRECCION DEL CAMBIO QUÍMICO**Grupo B. Curso 2024/25****Contenidos**

Espontaneidad: necesidad de una segunda ley.

Reversibilidad, espontaneidad y entropía: segundo principio de la Termodinámica.

Cálculos de entropía.

Interpretación molecular de la entropía.

Entropías absolutas: tercer principio de la Termodinámica.

Variación de la entropía de reacción con la temperatura.

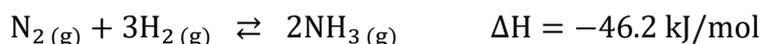
Energía libre.

Variación de la energía libre con la temperatura.

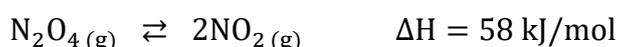
Apéndices: I. Significado físico de G y A. II. Ecuaciones fundamentales de la Termodinámica. III. Variación de S y G con la presión para un gas ideal.

1.- Espontaneidad: Necesidad de una segunda ley.

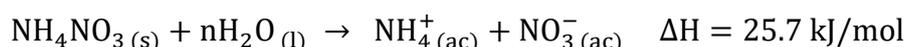
Dentro de la Química es importante conocer las condiciones en las cuales puede realizarse una reacción. De esta forma se podrán comprender los procesos de síntesis de compuestos químicos o las reacciones que tienen lugar en los organismos vivos. La primera ley de la termodinámica nos indica que en todo proceso debe conservarse la energía, pero esto no es suficiente para conocer la dirección en la que tendrán lugar de forma espontánea. Un **proceso espontáneo** es aquel que ocurre libremente en una dirección dada sin necesidad de ayuda de una fuente de energía externa. En la naturaleza los sistemas tienden a situarse en niveles de energía menores por ejemplo los electrones se sitúan en los niveles de menor energía en los átomos y los objetos caen reduciendo su energía potencial. Por ello, podríamos esperar que los procesos exotérmicos que liberan energía y reducen la energía interna del sistema, fuesen espontáneos y los endotérmicos no. De hecho, el primer criterio de espontaneidad propuesto por Berthelot y Thomsen en 1870 indicaba que todas las reacciones exotérmicas eran espontáneas, sin embargo, no siempre es así. Por ejemplo, la formación del amoníaco es exotérmica, pero no es espontánea a temperatura ambiente:

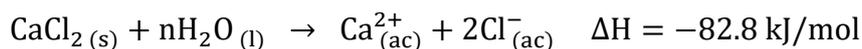


Mientras que la reacción endotérmica de descomposición del N_2O_4 si lo es a temperatura alta:



Otro ejemplo lo tenemos en las bolsas de frío y calor instantáneo que utilizan reacciones espontáneas de disolución endotérmicas y exotérmicas respectivamente:





Ejemplos de procesos espontáneos cotidianos son:

- El equilibrio de difusión: la mezcla de gases o líquidos miscibles
- El equilibrio térmico que hace que los objetos tiendan a tener la misma temperatura y un objeto caliente se enfríe calentando los alrededores hasta alcanzar la misma temperatura.
- Procesos químicos espontáneos como la combustión de gas natural o la oxidación del hierro.

Los procesos inversos no son espontáneos y nunca se ha observado, de forma natural, que dos sustancias mezcladas se separen o que dos objetos en contacto a igual temperatura se transfieran energía de forma que uno se enfríe y el otro se caliente. La primera ley de la Termodinámica no puede explicar este comportamiento pues los procesos descritos cumplen la conservación de la energía. Explicar esta falta de simetría en la dirección de los procesos naturales requiere de otro enunciado: la segunda ley de la Termodinámica.

2. Reversibilidad, espontaneidad y entropía: Segundo principio de la Termodinámica.

Anteriormente hemos comentado que los sistemas tienden a situarse en niveles de energía menores cediendo energía, esto es la energía tiende a distribuirse uniformemente. Esto está relacionado con la segunda ley pues parte de la energía que se distribuye se conserva en formas menos útiles para obtener trabajo. Cuando se dice que hay que ahorrar energía, no se está contradiciendo el principio de conservación de la energía, sino que describe la segunda ley al reconocer que hay formas de energía más útiles que otras. Por ello, aunque el carácter exotérmico de un proceso favorece la espontaneidad, no la garantiza, por lo que la entalpía por sí sola no explica el sentido de los cambios espontáneos y debe haber otra variable que favorece el que un proceso sea espontáneo. Esta variable es la **entropía** (S) y fue Clausius quien le dio nombre (del griego evolución) como una medida de la capacidad de que se realice el cambio.

El **segundo principio de la Termodinámica** fue enunciado de diversas formas, principalmente considerando la transferencia de calor y la transformación de calor en trabajo pues el estudio de las máquinas térmicas era muy importante durante la primera revolución industrial. Dos enunciados relacionados son los siguientes:

- **Enunciado de Clausius:** “es imposible un proceso cuyo único resultado sea el flujo calor de un objeto a otro más caliente”.
- **Enunciado de Kelvin:** “es imposible un proceso cuyo único efecto sea la absorción de calor de una fuente térmica y su conversión completa en trabajo”.

Ambos enunciados son equivalentes e indican que todo proceso espontáneo disipa energía. Así, desde el punto de vista termodinámico la entropía está relacionada con la

cantidad de energía que se disipa, esto es la energía que pierde su utilidad para producir trabajo. De forma más general el aumento de entropía está relacionado con el aumento del grado de desorden de la materia y la energía del sistema. Por ello, el segundo principio de la Termodinámica se puede enunciar de forma general como:

“La entropía del Universo aumenta en un proceso irreversible (espontáneo) y se mantiene constante en un proceso reversible”.

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

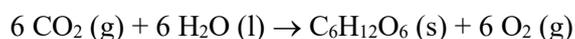
Así, la espontaneidad o irreversibilidad de un proceso está relacionada con el aumento de entropía total del universo. La variación de entropía del sistema no es suficiente para conocer la espontaneidad, por ejemplo, el agua se congela por debajo de 0 °C espontáneamente, pero la entropía del sistema disminuye, sin embargo, a la vez, aumenta la de los alrededores en mayor cuantía. El **criterio de espontaneidad** (o irreversibilidad) de un proceso es:

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

Por ello, Clausius indicó que “la energía del universo es constante, pero su entropía tiende a un máximo”.

Se pueden dar las siguientes situaciones:

- Si tanto el sistema como los alrededores experimentan un cambio positivo en la entropía, el proceso es espontáneo.
- Si ambos son negativos, $\Delta S_{\text{universo}} < 0$, y el proceso no será espontáneo. El proceso espontáneo será el opuesto.
- Si el signo de cada cambio es distinto, el proceso será espontáneo si la entropía total aumenta. En estos casos la espontaneidad depende de la temperatura. Por ejemplo, la congelación del agua no es espontánea si $T > 0^\circ\text{C}$ y si es espontánea si $T < 0^\circ\text{C}$, pues por debajo de cero grados el aumento de entropía de los alrededores es mayor que la disminución de la entropía del sistema.
- Es posible producir una reacción no espontánea suministrando energía en forma de trabajo. Por ejemplo, en la fotosíntesis:



Esta reacción no es espontánea, pero en las plantas, la luz solar proporciona la energía necesaria para su realización (primera ley). Además, en el proceso la entropía de los alrededores aumenta por encima de la disminución de la entropía del sistema (segunda ley) al acoplar varias reacciones en un proceso complejo llamado ciclo de Calvin.

Finalmente, el criterio de espontaneidad no indica nada sobre la velocidad de reacción, esto depende de la **cinética de la reacción**. El que una reacción sea espontánea no significa que sea rápida. Una reacción espontánea puede ser rápida o lenta, incluso extraordinariamente lenta.

En los procesos reversibles como no se disipa energía no hay aumento de entropía del universo, por ello:

$$\text{Proceso reversible} \quad \Delta S_{\text{sistema}} = -\Delta S_{\text{alrededores}}$$

Hemos relacionado espontaneidad con irreversibilidad y entropía con el calor disipado, así, la entropía puede definirse en relación con el calor y la temperatura :

$$T dS_{\text{universo}} = dQ_{\text{disipado}} = dW_{\text{perdido}}$$

La entropía tiene unidades de energía/K (por ejemplo, J/K) y es una propiedad extensiva que depende de la cantidad de sustancia, por lo que los valores tabulados corresponden a un mol ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Supongamos un proceso real irreversible isoterma, el calor disipado es el calor perdido respecto al proceso reversible y que ya no dará lugar a trabajo útil:

$$dQ_{\text{disipado}} = dQ_{\text{reversible}} - dQ_{\text{irreversible}}$$

Para el sistema, la entropía es una función de estado que no depende del proceso, por lo tanto se relaciona con el calor intercambiado en el proceso reversible que no disipa calor:

$$dS_{\text{sistema}} = dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Los alrededores aumentan su entropía en función del calor transferido por el sistema:

$$dS_{\text{alrededores}} = \frac{-dQ_{\text{irrev}}}{T}$$

Recordemos que el calor es negativo si lo cede el sistema, pero para los alrededores supone un aumento positivo de entropía, de ahí el signo negativo. Y como hemos visto de la segunda ley:

$$dS_{\text{universo}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} - \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} > 0$$

Finalmente:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} > \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}$$

Supongamos el experimento de Joule que es una **expansión irreversible adiabática isoterma de un gas ideal** contra el vacío, como la presión externa es cero, la expansión no realiza trabajo y como no intercambia calor la energía interna también será constante y el proceso será isoterma (la T no variará), por lo tanto, $Q_{\text{irrev}} = -W_{\text{irrev}} = 0$. Si realizamos el mismo proceso **de forma reversible** debemos aplicar una presión igual a la presión interna en cada momento, de forma que se genera trabajo a los alrededores y hay que dar calor al sistema para mantener la temperatura y la energía interna constantes, $Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} > 0$ (el trabajo es negativo pues se ha cedido a los alrededores), por lo que se cumple la ecuación anterior.

3. Cálculos de entropía.

La variación de entropía para una **transformación adiabática** reversible es $\Delta S = 0$, pues como no se intercambia calor $Q = 0$. Si el proceso adiabático es irreversible si habrá

variación de entropía pues en el camino reversible ficticio es posible que se intercambie calor en diferentes ocasiones.

Para un **proceso isotermo** en el que se pasa del estado 1 al 2, la variación de entropía del sistema será:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \Delta S = \int_0^{Q_{\text{rev}}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Debe recordarse que Q no es una variable de estado, sino que es la variación de energía intercambiada en forma de calor durante el proceso, por lo que al integrar se supone un proceso cuasiestático donde el calor se intercambia de forma infinitesimal sin modificar la T. Además, habrá procesos cíclicos irreversibles donde la integral no sea cero si el calor intercambiado es diferente en el camino de ida y en el de vuelta. Los procesos isotermos con intercambio de calor pueden encontrarse en cambios de estado, donde la temperatura permanece constante o en el cálculo de la variación de entropía de los alrededores que se consideran tan grandes que el calor intercambiado apenas varía la temperatura del universo. En estos procesos, si el sistema absorbe calor de los alrededores ($Q > 0$) su entropía aumenta ($\Delta S > 0$) mientras que si el sistema desprende calor ($Q < 0$) su entropía disminuye ($\Delta S < 0$).

Problema 1. Calcular la variación de entropía del universo si dos sistemas, A y B, en contacto térmico a 25 y 50 °C respectivamente, intercambian 100 julios de calor de forma reversible y sin cambio apreciable de temperatura.

Si el calor pasa del más caliente al más frío:

$$\Delta S_A = \frac{100}{298} = 0.336 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \Delta S_B = \frac{-100}{323} = -0.310 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_A + \Delta S_B = 0.026 \frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$

Por lo tanto, el proceso será espontáneo cuando el calor pase del más caliente al más frío.

Vamos a calcular la variación de entropía teniendo en cuenta el calor intercambiado en una **expansión o compresión isoterma reversible de un gas ideal**. Del Tema 1 sabemos que:

$$\Delta U = 0 \quad Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Sustituyendo, obtendremos la variación de entropía del sistema debida a la expansión o compresión isoterma de V_1 a V_2 :

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Pues a T constante se cumple que $P_1 V_1 = P_2 V_2$. Como la entropía es una función de estado, su variación es independiente de que el proceso se realice de forma reversible o irreversible. Ahora bien, en el proceso reversible, la pérdida de calor de los alrededores

es también reversible y su variación de entropía igual y de signo contrario a la del sistema, lo que no ocurre en una **expansión o compresión irreversible**:

$$\text{Proceso reversible } \Delta S_{\text{alr}} = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = 0$$

$$\text{Proceso irreversible } \Delta S_{\text{alr}} > -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} > 0$$

Por ejemplo, en el caso de una expansión isoterma irreversible frente a una **presión externa cero**, como se vio en el Tema 1, $Q=0$ pues no cambia la temperatura del sistema al no realizar ningún trabajo, por ello los alrededores no son afectados y:

$$\text{Expansión irreversible } P_{\text{ext}} = 0: \quad \Delta S_{\text{alr}} = 0 \quad \Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

Problema 2: Comparar los cambios de entropía para el sistema, los alrededores y el universo en la expansión reversible e isoterma de dos moles de gas ideal desde 0.01 m^3 hasta 0.05 m^3 a 298 K , con los cambios obtenidos en la misma expansión, pero llevada a cabo irreversiblemente en contra de una presión externa igual a la presión final.

$$V_1 = 0.01 \times 1000 = 10 \text{ L} \quad P_1 = \frac{2 \times 0.082 \times 298}{10} = 4.89 \text{ atm}$$

$$V_2 = 0.05 \times 1000 = 50 \text{ L} \quad P_2 = 0.98 \text{ atm}$$

Expansión reversible isoterma:

$$\Delta U = 0 \quad \Delta S_{\text{sis}} = 2 \times 8.314 \times \ln\left(\frac{50}{10}\right) = 26.76 \text{ J K}^{-1} \quad Q_{\text{rev}} = 26.76 \times 298 = 7974 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 \quad \Delta S_{\text{alr}} = -\Delta S_{\text{sis}} = -26.76 \text{ J K}^{-1}$$

Expansión irreversible isoterma:

$$\Delta U = 0 \quad Q_{\text{sis}} = -W_{\text{sis}} = P_{\text{ext}} \times \Delta V = 0.98 \times 40 \times 101.3 = 3971 \text{ J}$$

$$Q_{\text{alr}} = -Q_{\text{sis}} \quad \Delta S_{\text{alr}} = \frac{Q_{\text{alr}}}{T} = \frac{-3971}{298} = -13.33 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = 26.76 - 13.33 = 13.43 \text{ J K}^{-1}$$

Si ahora volvemos al punto inicial.

Compresión reversible isoterma:

$$\Delta U = 0 \quad \Delta S_{\text{sis}} = 2 \times 8.314 \times \ln\left(\frac{10}{50}\right) = -26.76 \text{ J K}^{-1} \quad Q_{\text{rev}} = -26.76 \times 298 = -7974 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 \quad \Delta S_{\text{alr}} = -\Delta S_{\text{sis}} = 26.76 \text{ J K}^{-1}$$

Compresión irreversible isoterma:

$$\Delta U = 0 \quad Q_{\text{sis}} = -W_{\text{sis}} = P_{\text{ext}} \times \Delta V = 4.89 \times (-40) \times 101.3 = -19814 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{19814}{298} = 66.49 \text{ J K}^{-1} \quad \Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = -26.76 + 66.49 = 39.73 \text{ J K}^{-1}$$

En el proceso irreversible el sistema vuelve al estado inicial, pero los alrededores no. Los alrededores han ganado entropía: $\Delta S_{\text{uni,cicli}} = 13.43 + 39.73 = 53.16 \text{ J K}^{-1}$

Y el calor disipado en el reversible es cero mientras en el irreversible $Q_{\text{rev}} = -19814 + 3971 = -15843 \text{ J}$

Estudiemos ahora la **variación de entropía en un cambio de fase** que tiene lugar de forma reversible y todo el calor intercambiado se utiliza, sin pérdidas, en el cambio de fase, por ello la temperatura permanece constante. Considerando que la presión es constante, el calor intercambiado es igual a la entalpía de cambio de fase:

$$\Delta S_{cf} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{cf}}{T}$$

Las entalpías de cambio de fase se dan a la temperatura de cambio de fase. Por ejemplo, para la fusión del hielo, a 0 °C y 1 atm:



El cambio de entropía es (entropía estándar de fusión):

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}^\circ}{T_{\text{fusión}}} = \frac{6020}{273.15} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

La temperatura de ebullición del agua es 100 °C a 1 atm y en esas condiciones la entalpía de vaporización del agua tiene un valor de 40.66 kJ/mol:



El cambio de entropía es (entropía estándar de vaporización):

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_{\text{vap}}} = \frac{40660}{373.15} = 109.0 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Dado que el proceso de vaporización supone el paso de una fase condensada más ordenada a otra gaseosa más desordenada, la mayor parte del cambio de entropía se debe a ese aumento de desorden. Por ello, se ha observado que, para muchos líquidos en su punto de ebullición estándar, la entropía de vaporización molar es muy similar, sobre $88 \pm 5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Esto se conoce como **regla de Trouton**, y permite estimar la entalpía de vaporización esperada para líquidos que no forman asociaciones ordenadas. Los líquidos como el agua que forma puentes de hidrógeno generan asociaciones ordenadas y tienen entropías más bajas en el estado líquido y entropías de vaporización mayores.

Tabla 1. Entropías de vaporización ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) para varios líquidos a su temperatura de ebullición a 1 atm

Líquido	T _{ebullición} K	ΔS_{vap}	Líquido	T _{ebullición} K	ΔS_{vap}
Acetona	329.4	97.1	Benceno	353.2	87.2
Metanol	337.8	104.5	n-Pentano	309.4	83.3
Etanol	351.6	111.2	Éter dietílico	307.8	84.5
H₂O	373.2	109.1	Mercurio	629.8	94.1

Problema 3: Calcula la entropía de vaporización de un kilogramo de etanol (C_2H_5OH) sabiendo que la temperatura de ebullición normal de este líquido es de $78.4\text{ }^\circ\text{C}$ y su entalpía de vaporización es de 39.3 kJ/mol .

Sustituyendo en la ecuación de entropía de cambio de fase:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} = \frac{39.3}{273.15 + 78.4} = 0.1118 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}$$

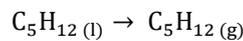
Los moles en un kilo de etanol:

$$n = \frac{1000\text{ g/kg}}{46.07\text{ g/mol}} = 21.71 \frac{\text{mol}}{\text{Kg}}$$

Por lo tanto:

$$\Delta S_{\text{vap}}(\text{kg}) = \Delta S_{\text{vap}} \times n = 0.1118 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \times 21.71 \frac{\text{mol}}{\text{Kg}} = 2.43 \frac{\text{kJ}}{\text{Kg K}}$$

Problema 4: Estimar, usando la regla de Trouton, la temperatura de ebullición normal del pentano, **Datos** $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12}(\text{l})) = -173.5\text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(C_5H_{12}(\text{g})) = -146.9\text{ kJ/mol}$



La entalpía de vaporización será:

$$\Delta H_{\text{vap}298}^\circ = -146.9 - (-173.5) = 26.6\text{ kJ/mol}$$

La aplicando la regla de Trouton $\Delta S_{\text{vap}} \cong 88\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, luego:

$$\Delta S_{\text{vap}} = 88\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cong \frac{26600\text{ J/mol}}{T_{\text{vap}}} \quad T_{\text{vap}} = \frac{26600}{88} = 302\text{ K} \cong 29\text{ }^\circ\text{C}$$

La temperatura experimental es de $36\text{ }^\circ\text{C}$. La diferencia se debe a la aproximación la regla de Trouton y a que la entalpía de vaporización se debería calcular a la temperatura de ebullición.

Para finalizar, se estudiará la **variación isóbara de entropía al calentar una sustancia**.

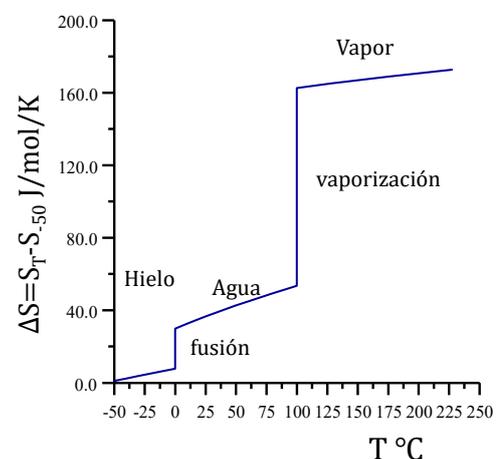
En este caso, como la presión es constante:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m c_p dT}{T}$$

Donde hemos aplicado la relación entre el calor y la variación de temperatura que se estudió en el tema 1. Integrando, suponiendo c_p constante:

$$\Delta S = m c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

La figura muestra los valores de entropía que acompañan a los cambios de estado del agua. Al aumentar la temperatura la entropía aumenta debido al mayor movimiento molecular. Durante los cambios de estado hay cambios bruscos de entropía, mayor al pasar de líquido a gas. En el tema 4 se estudiarán con más detalle estos cambios de fase.



El cambio total en entropía al pasar de una temperatura inicial, T_1 , inferior a la de fusión (T_f) de una sustancia a otra, T_2 superior a la de vaporización (T_v), para un mol se calcula de la siguiente forma:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_{p,s,mol} dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{p,l,mol} dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T_2} \frac{C_{p,v,mol} dT}{T}$$

El calor necesario para cambiar de fase, de sólido a líquido (entalpía de fusión), o de líquido a gaseoso (entalpía de vaporización) se le ha denominado en el pasado **calor latente**, pues se utiliza para el cambio de fase y no para un aumento de la temperatura.

Problema 5. En un ambiente a 20°C se funden 100 kg de hielo a -5°C convirtiéndose en agua a 20°C . El calor de fusión del hielo es $\Delta H_{fus} = 79.7 \text{ kcal/kg}$ y su calor específico $0.485 \text{ kcal/(kg}\cdot\text{K)}$. El calor específico del agua es $1 \text{ kcal/(kg}\cdot\text{K)}$. Suponiendo que no hay cambio de volumen y que la presión permanece constante e igual a 1 atm, determinar la variación de entropía del sistema, del entorno y del universo correspondiente a este proceso. ¿Será un proceso espontáneo?

Tienen lugar tres procesos:

a) calentamiento del hielo de -5°C a 0°C , consideramos el calor específico constante

$$\Delta S_1 = m c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 100 \text{ kg} \times 0.485 \frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \times \ln\left(\frac{273.15}{268.15}\right) = 0.90 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

b) cambio de fase:

$$\Delta S_2 = m \times \frac{\Delta H_f}{T_f} = 100 \times \frac{79.7}{273.15} = 29.18 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

b) calentamiento del agua de 0°C , a 20°C , consideramos el calor específico constante:

$$\Delta S_3 = m c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 100 \text{ kg} \times 1.000 \frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \times \ln\left(\frac{293.15}{273.15}\right) = 7.07 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

Finalmente:

$$\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0.90 + 29.18 + 7.07 = 37.15 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

Entropía del entorno se evalúa calculando el calor que ha perdido el entorno para calentar el agua.

$$a) Q_1 = m c_p \Delta T = 100 \times 0.485 \times 5 = 242.5 \text{ kcal}$$

$$b) Q_2 = m \times \Delta H_f = 100 \times 79.7 = 7970 \text{ kcal}$$

$$c) Q_1 = m c_p \Delta T = 100 \times 1.000 \times 20 = 2000 \text{ kcal}$$

Luego el calor cedido por los alrededores será:

$$Q_{\text{alr}} = -242.5 - 7970 - 2000 = -10212.5 \text{ kcal}$$

Supondremos que el entorno es tan grande que prácticamente se ha mantenido a 20°C , por lo tanto, la entropía será:

$$\Delta S_{\text{alr}} = \frac{Q_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-10212.5}{293.15} = -34.83 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

Y la entropía del universo:

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alr}} = 37.15 - 34.83 = 2.31 \frac{\text{kcal}}{\text{K}}$$

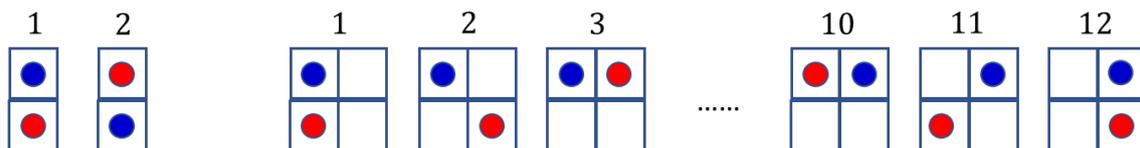
$$\Delta S_{\text{uni}} > 0 \text{ proceso espontáneo}$$

4. Interpretación molecular de la entropía.

Cuando aumenta la entropía de un sistema las partículas del sistema asumen un estado más desordenado, bien porque aumenta su energía térmica o porque aumenta el espacio en el que se mueven. La entropía, por lo tanto, es una medida del desorden. La expansión isoterma de un gas es un ejemplo, el movimiento aleatorio de las partículas las empuja a ocupar todo el espacio aumentando el desorden pues las moléculas se mueven por un mayor espacio de forma desordenada (igual que si los objetos de una habitación desordenada se extendiesen por toda la casa el desorden sería mayor). Quizás sea más claro si pensamos en dos volúmenes iguales de dos gases que se dejan en contacto, al cabo de un tiempo ambos ocuparan todo el volumen mezclándose aleatoriamente, hemos pasado de un estado ordenado con cada gas en su volumen a otro desordenado con ambos mezclados ocupando el doble de volumen. La fuerza que mueve ese desorden es la misma que en el caso anterior, el movimiento aleatorio de las partículas del gas. Para dar una explicación matemática Boltzmann estableció una relación entre entropía y desorden medido como el número de microestados posibles para un sistema (Ω):

$$S = k \ln(\Omega)$$

Donde k es la constante de Boltzmann. Si se considera un sistema simple de dos partículas diferentes confinadas en un espacio con dos lugares, el número de microestados es 2. Si doblamos el volumen, ahora el número de microestados aumenta a 12:



Por lo tanto, al aumentar el volumen aumenta el desorden medido como los microestados que puede ocupar el sistema. A esta situación habría que añadir los microestados debidos a las distintas energías de las moléculas, por ello, al aumentar la temperatura de un sistema aumenta el número de posibles energías individuales entre las partículas y también aumenta el número de microestados y la entropía.

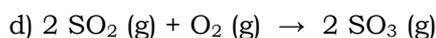
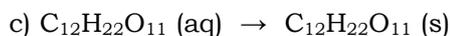
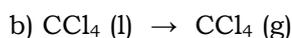
Ahora podemos entender el segundo principio en términos de probabilidad. Al aumentar el volumen, el gas se expande pues la probabilidad de que las moléculas se distribuyan por todos los microestados accesibles es muy alta, mientras que es prácticamente cero que vuelvan a comprimirse espontáneamente a los microestados iniciales dejando sin ocupar el volumen libre. En un proceso reversible se pasa de un estado a otro con igual número de microestados, esto es con igual orden. Por ello, el universo se desplaza

mediante procesos irreversibles, mucho más probables debido al movimiento aleatorio las partículas del sistema que tienden a ocupar todos los microestados accesibles.

Como la entropía mide el número de estados microscópicos asociados a un estado macroscópico determinado, puede esperarse que la entropía aumente en las siguientes situaciones:

- (a) Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
- (b) Al formarse gases a partir de líquidos o sólidos.
- (c) En las reacciones que se formen más moles de gases en los productos que en los reactivos
- (d) Para las reacciones que sólo implican líquidos o disoluciones, las predicciones de entropía son más difíciles, pero en muchos casos, un aumento en el número total de moléculas o de iones del sistema va acompañado de un incremento de entropía.
- (e) Al aumentar la temperatura de una sustancia, puesto que se incrementa el movimiento molecular aleatorio.

Problema 6. Predecir si la entropía del sistema aumentará o disminuirá en cada uno de los siguientes procesos.



Teniendo en cuenta los estados de los reactivos y productos:

- a) Aumenta pues el reactivo sólido pasa a productos en fase gas
- b) Aumenta, es un cambio de fase de líquido a gas
- c) Disminuye, un compuesto disuelto (sacarosa) y mezclado con el disolvente, precipita pasando a fase sólida y aumenta el orden.
- d) Disminuye, de 3 moles de gases en los reactivos pasa a 2 moles en los productos.

5. Entropías absolutas: Tercer principio de la Termodinámica.

Se ha visto la relación entre entropía y desorden y como este aumentaba con la temperatura. De la misma forma al disminuir la temperatura el movimiento de las partículas es más lento llegando a un mínimo en el cero absoluto. De esta forma puede plantearse un origen de entropía mínima. En esto se basa el **tercer principio de la termodinámica**:

“Cuando un sistema se aproxima al cero absoluto su entropía tiende a un valor constante específico y es cero para un cristal ideal, puro y perfecto. Además, es

imposible alcanzar una temperatura igual al cero absoluto mediante un número finito de procesos físicos.”

Un cristal perfecto es aquel en el que la estructura interna de la red es la misma en todo momento; en otras palabras, es fijo y no se mueve, y no tiene energía de rotación o vibración. Esto significa que solo hay una manera de alcanzar este orden: cuando cada partícula de la estructura está en su lugar adecuado.

Para entender este principio supongamos un cristal de moléculas de CO, en el cero absoluto. Si todas ellas mantuviesen la misma posición solo habría un microestado (CO) y su entropía sería cero ($S = k \ln(1) = 0$). Sin embargo, cada molécula puede estar en dos posiciones (CO y OC), por lo que si tenemos un mol de moléculas los posibles microestados son:

$$\Omega = 2^{N_A} \quad S = k \ln(\Omega) = \frac{R}{N_A} \ln(2^{N_A}) = R \ln(2) = 5.76 \text{ JK}^{-1}$$

El valor real para la entropía residual para el CO es de 4.6 J/K lo que indica un orden ligeramente mayor que el estimado suponiendo que todas las moléculas pueden acceder a los dos microestados. Si aumentamos la temperatura aumenta la entropía pues además de la posición aumentan los niveles energéticos posibles para cada molécula.

El tercer principio permite definir un origen para la entropía y tabular entropías estándares. Esto no es posible en el caso de la entalpía o la energía interna pues estas no se anulan en el cero absoluto y conocer su valor es prácticamente imposible. Por lo tanto, para la entropía de una sustancia, asignando un valor residual en una temperatura cercana al cero absoluto (T_0), tendremos a presión constante:

$$S_T = S_0 + \int_{T_0}^{T_f} \frac{C_{p,s,mol} dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_{p,l,mol} dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_{p,v,mol} dT}{T}$$

Una temperatura de referencia podría ser $T_0=1 \text{ K}$ y S_0 es la entropía a esa temperatura muy baja cercana al cero absoluto que puede determinarse experimentalmente o mediante cálculos teóricos. Tengamos en cuenta que si $T_0=0 \text{ K}$ se crea una indeterminación en el cálculo de la integral pues dT/T sería infinito. En la práctica, también hay que considerar el cambio de presión.

Tabla 2. Entropías absolutas ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) para varias sustancias a 298.15 K y 1 bar

Sustancia	$S_{298.15}^0$	Sustancia	$S_{298.15}^0$	Sustancia	$S_{298.15}^0$
H₂ (g)	130.7	H₂O (g)	188.8	C_{graf.} (s)	5.7
N₂ (g)	191.6	H₂O (l)	69.9	C_{diam.}(s)	2.4
O₂ (g)	205.1	H₂O₂ (l)	109.6	Ca crist(s)	41.4
CO₂ (g)	213.7	Etanol (l)	160.7	H⁺(aq)	0

Como se ve en esta tabla, la entropía de los gases suele ser mayor que la de los líquidos, y la de los líquidos, mayor que la de los sólidos. Un caso especial son los iones a los que se le asigna una entropía relativa respecto al ion $H^+_{(aq)}$ que como referencia toma el valor cero.

Con las entropías absolutas estándar es posible calcular la variación de entropía estándar de reacción que definiremos como la variación de entropía:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{productos}} - S^\circ_{\text{reactivos}} = \sum v_i S_i^\circ$$

Recordemos la regla “productos menos reactivos” al asignar el signo a los coeficientes estequiométricos. Si consideramos que las entropías absolutas se han calculado para cada sustancia pura por separado, entendemos que la **entropía estándar de reacción** mide la variación de entropía cuando los reactivos en sus estados estándar pasan completamente a productos en sus estados estándar. Como el **estado estándar** es la sustancia pura a 1 bar, no se considera la entropía debida a la mezcla. Si al mezclarlas la presión total se mantiene en 1 bar las presiones parciales disminuyen y la entropía aumenta (ver problema 14) al ocupar cada gas un volumen mayor.

Problema 7: Determinar la variación de entropía estándar de formación del H_2O en fase líquida.

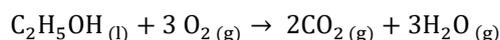


Por lo tanto:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{H_2O(l)} - S^\circ_{H_2(g)} - \frac{1}{2}S^\circ_{O_2(g)} = 69.9 - 130.7 - \frac{205.1}{2} = -163.4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Problema 8. Obtener la entropía de reacción estándar de combustión del etanol a 1 atm y 25°C (suponer que el agua producida se mantiene en fase gas).

La reacción de combustión ajustadas es:



Por lo tanto

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 \times S^\circ_{CO_2(g)} + 3 \times S^\circ_{H_2O(g)} - 3 \times S^\circ_{O_2(g)} - S^\circ_{C_2H_5OH(l)} \\ \Delta S^\circ &= 2 \times 213.7 + 3 \times 188.8 - 3 \times 205.1 - 160.7 = 217.8 \text{ J/(mol K)} \end{aligned}$$

6. Variación de la entropía de reacción con la temperatura.

En el apartado 2.3 estudiamos como varía la entalpía de reacción con la temperatura, en este aplicaremos el mismo procedimiento para calcular la variación de la entropía de reacción con la temperatura suponiendo que no hay cambio de fase. A partir de la definición de entropía de reacción, diferenciando y considerando la relación entre calor de reacción a presión constante y variación de entalpía:

$$d\Delta S = \sum v_i dS_i = \sum v_i \frac{C_{p,i}(\text{molar}) dT}{T} = \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

Integrando:

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

Si las capacidades caloríficas específicas molares permanecen constantes en el intervalo de temperatura:

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Problema 9: Calcular el cambio ΔS° para la reacción de combustión del etanol a 373 K

En el problema 8 hemos visto que para esta reacción: $\Delta S^\circ = 217.8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ y en el problema 11 del Tema 1 se calculó $\Delta C_p = -15.92 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Por lo tanto:

$$\Delta S_{373} = 217.8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} - 15.92 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times \ln\left(\frac{373}{298}\right) = 214.2 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

7. Energía libre.

En un sistema aislado como el universo solo son posibles aquellos procesos en los que la energía interna permanece constante ($\Delta U=0$) y la entropía aumenta o permanece constante ($\Delta S \geq 0$). Sin embargo, la mayoría de los sistemas no están aislados, por lo que interesa tener un criterio de espontaneidad que **considere solo las variables del sistema**.

Para ello definiremos una nueva función de estado:

$$G = H - T S$$

Esta variable se llama energía libre de Gibbs y tiene unidades de energía. Para procesos monoterms con T constante:

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

Si consideramos que el calor se cede o se toma completamente de los alrededores con el único efecto de cambiar su temperatura de forma infinitesimal **a presión constante**:

$$\Delta H = Q_{\text{sis}} = -Q_{\text{alr}} = -T \Delta S_{\text{alr}}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S_{\text{alr}} - T \Delta S_{\text{sis}} = -T \Delta S_{\text{universo}}$$

Ahora, tenemos un **criterio de espontaneidad** que depende solo de variables del sistema:

$$T \Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

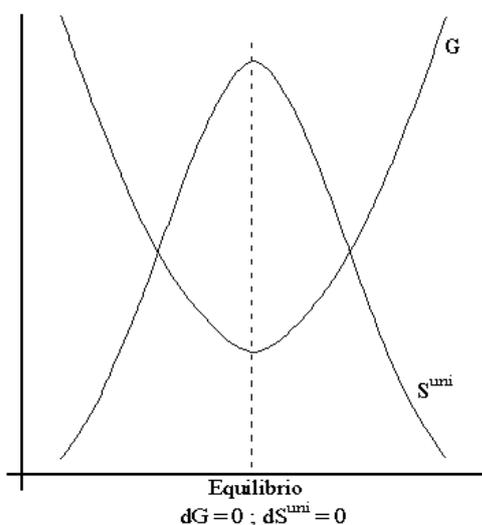
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S_{\text{universo}} \leq 0$$

Por lo tanto:

Proceso espontáneo si: $\Delta G < 0 \Leftrightarrow \Delta S_{\text{universo}} > 0$

Sistema en equilibrio si: $dG = 0 \Leftrightarrow dS_{\text{universo}} = 0$

Proceso no espontáneo: $\Delta G > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{universo}} < 0$, el espontáneo es el inverso.



El equilibrio se establece cuando $dG=0$, esto es, el sistema está en equilibrio cuando cualquier variación infinitesimal da lugar a un aumento de energía libre. Así, la maximización de S_{univ} para un sistema cerrado capaz sólo de trabajo P-V que se mantiene a T y P constantes, equivale a la reducción al mínimo de la función de Gibbs $G = H - TS$.

En ocasiones, cuando se mantiene T y V constantes, se utiliza otra variable termodinámica, la energía libre de Helmholtz, que se define como $A = U - TS$, y para

procesos con T constante:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Para ampliar información, en el Apéndice I se estudia el significado físico de G y A, en el Apéndice II se introducen las ecuaciones fundamentales de la termodinámica que relacionan las variables termodinámicas y en el Apéndice III, se obtiene la variación de S y G con la presión para un gas ideal y se discute como varía la entropía al mezclar dos gases ideales y la Paradoja de Gibbs.

La energía libre es una función de estado y posee un comportamiento similar al de la entalpía y entropía. Así:

- Es una propiedad extensiva: Es directamente proporcional a la cantidad de sustancia de un sistema. Si la reacción se multiplica por un factor, también lo hace la energía libre.
- La energía libre cambia de signo al invertirse el proceso.
- La energía libre para un proceso global coincide con la suma de los valores de las etapas individuales.

Para una reacción química, considerando la entalpía y la entropía estándar de reacción se puede definir una energía libre de Gibbs estándar de reacción:

$$\Delta G^{\circ} = \sum v_i G_i^{\circ} = \sum v_i H_i^{\circ} - T \sum v_i S_i^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

Donde G_i° , H_i° y S_i° son las variables molares de los productos y reactivos en sus estados estándar (puros y 1 bar) y a T constante. Hay que considerar que, al igual que con las otras variables termodinámicas de reacción, la energía libre de reacción no es la energía libre de una transformación concreta, sino la variación de energía libre que tendría lugar si los moles de los reactivos indicados por los coeficientes estequiométricos se transforman completamente en los moles de productos indicados por sus coeficientes

estequiométricos. Por ello, ΔG° es una constante que depende de T y su relación con el equilibrio se estudiará en el tema 3. Para una reacción dada, el equilibrio estará más desplazado hacia los productos si $\Delta G^\circ < 0$, hacia los reactivos si $\Delta G^\circ > 0$, y equilibrado entre ambos si $\Delta G^\circ = 0$.

Energía de Gibbs estándar de formación

Al igual que para la entalpía, no se puede medir un valor absoluto de energía libre y para calcular la variación de energía libre de una reacción, se hace uso de la energía libre estándar de las reacciones de formación de las sustancias.

Tabla 3. Energía libre de Gibbs de formación de algunos compuestos a 25°C y 1 bar, en kJ/mol

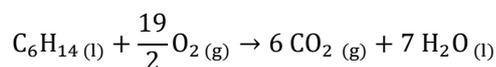
Compuesto	ΔG°_f	Compuesto	ΔG°_f	Compuesto	ΔG°_f
C₂H₆ (g)	-32.8	H₂O (g)	-228.6	NO₂ (g)	+51.3
n-C₆H₁₄ (l)	-3.9	H₂O (l)	-237.1	NO (g)	+86.6
C₂H₅OH (l)	-174.8	CO₂ (g)	-394.4	KCl(s)	-409.1
C₆H₁₂O₆ (s)	-910	CO (g)	-137.2	KClO₃ (s)	-296.3

La energía libre de Gibbs de una reacción puede obtenerse de igual forma que la entalpía, pero utilizando los datos de energía libre de Gibbs de formación de cada sustancia:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i \times \Delta G^\circ_f$$

También en este caso las energías libres de formación de los elementos en sus estados más estables son cero.

Problema 10. Calcular la variación de energía libre estándar para la combustión del hexano. **Datos:** ΔG° (kJ/mol) vale -3.9 para el hexano (l), -394.4 para el CO₂ (g) y -237.1 H₂O (l).



Tomando los datos de la tabla 2:

$$\Delta G^\circ = 6\Delta G^\circ_{f\text{CO}_2(\text{g})} + 7\Delta G^\circ_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta G^\circ_{f\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})} - \frac{19}{2}\Delta G^\circ_{f\text{O}_2(\text{g})}$$

Por lo tanto:

$$\Delta G^\circ = -6 \times 394.4 - 7 \times 237.1 - (-3.9) - \frac{19}{2} \times 0 = -4022.2 \text{ kJ/mol}$$

8. Variación de la energía libre con la temperatura.

En condiciones estándar:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

Si se considera que ΔH° y ΔS° son constantes con la temperatura, es sencillo obtener la energía libre en función de la temperatura, sustituyendo en la ecuación anterior. En esta ecuación se suman los factores entálpico (constante) y el entrópico que aumenta su peso con la temperatura. Por ello, la espontaneidad puede variar con T dependiendo de los signos de los factores entálpico y entrópico como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4. Criterios de espontaneidad de una reacción

Caso	ΔH°	ΔS°	ΔG°	Resultado	Ejemplo
1	-	+	-	Espontánea a cualquier T	$2\text{N}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{N}_2_{(g)} + \text{O}_2_{(g)}$
2	-	-	-/+	Espontánea a baja T	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
3	+	+	+/-	Espontánea a alta T	$2\text{NH}_3_{(g)} \rightarrow 2\text{N}_2_{(g)} + 3\text{H}_2_{(g)}$
4	+	-	+	No espontánea a ninguna T	$3\text{O}_2_{(g)} \rightarrow 2\text{O}_3_{(g)}$

En algunos procesos domina el factor entrópico, por ejemplo, cuando el incremento de entalpía es nulo como en procesos de mezcla de gases ideales que son espontáneos a cualquier temperatura pues la entropía es positiva. En otros procesos la variación de entropía es nula o muy pequeña y es el factor entálpico el que predomina. En los procesos en los que los dos factores son significativos puede darse un cambio en la espontaneidad si el signo de cada contribución es diferente (lo que debido al signo negativo del término entrópico se produce cuando los signos de ΔH° y ΔS° son iguales). Para obtener aproximadamente la **temperatura de cambio del sentido de la espontaneidad**, se iguala a cero la ecuación de Gibbs y se despeja:

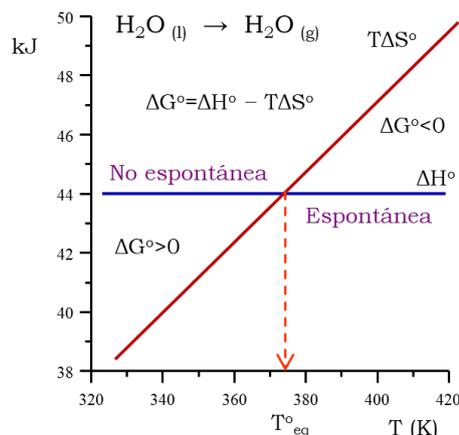
$$T_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$$

Para que esta expresión tenga sentido, el signo de ΔH° y ΔS° debe ser el mismo. Esta será la temperatura en la que se equilibra la energía libre de productos y reactivos en el estado estándar. Por ejemplo, en la vaporización del agua es la temperatura a la que la presión de vapor en equilibrio es igual a la estándar (1 bar). Como veremos en el Tema 3, el equilibrio también se alcanza a otras temperaturas, así a 25 °C el agua está en equilibrio con su vapor a una presión de vapor de 0.032 bar y a 110 °C el equilibrio se alcanza a 1.4 bar (por eso, si la P atmosférica es 1 bar, toda el agua se evaporará a 110 °C).

Problema 11. La entalpía para la vaporización del agua a 1 bar y 25° C vale 44.0 kJ mol⁻¹ y la entropía 118.9 J K⁻¹ mol⁻¹. Suponiendo que estos valores permanecen constantes con la temperatura, calcular la temperatura de ebullición.

$$T_{eq}^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{44000}{118.9} = 370.06 \text{ K}$$

A P= 1 bar, la temperatura de ebullición del agua es de 372.76 K. La discrepancia con el resultado obtenido se debe a que hemos considerado constantes con la temperatura las variaciones de entalpía y entropía.



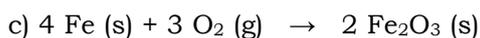
Problema 12. Estudia la espontaneidad de las siguientes reacciones con la temperatura:



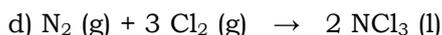
$$\Delta H^{\circ} = 62.24 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -225.5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -1648.4 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^{\circ} = 230 \text{ kJ}$$

a) $\Delta H^{\circ} > 0$ $\Delta S^{\circ} > 0$ pues se forma un gas a partir de un sólido. Por lo tanto:

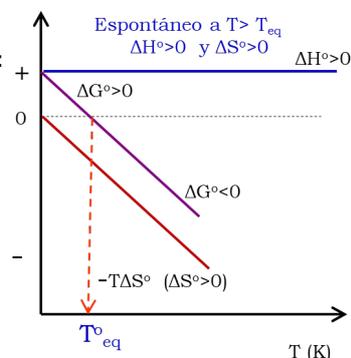
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = + - (T)$$

si T es baja el término entrópico será menor que el entálpico:

$$|\Delta H^{\circ}| > |T \Delta S^{\circ}| \quad \Delta G^{\circ} > 0 \text{ no espontánea}$$

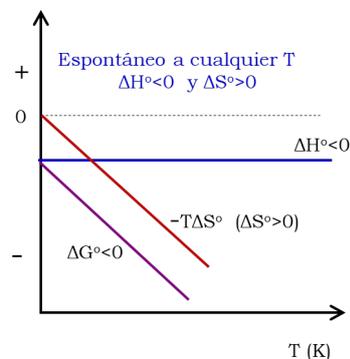
si T es alta el término entrópico superará al entálpico

$$|\Delta H^{\circ}| < |T \Delta S^{\circ}| \quad \Delta G^{\circ} < 0 \text{ espontánea}$$



b) $\Delta H^{\circ} < 0$ $\Delta S^{\circ} > 0$ se forman gases a partir de un sólido $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = - - (T)$

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ espontánea a cualquier T}$$



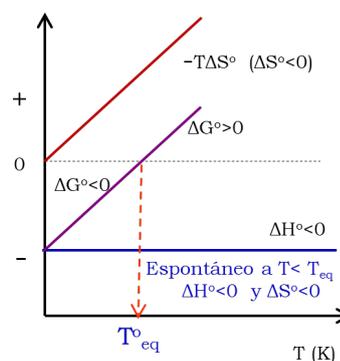
c) $\Delta H^{\circ} < 0$ y $\Delta S^{\circ} < 0$ pues disminuyen los moles de gas al pasar a los productos

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = - + (T)$$

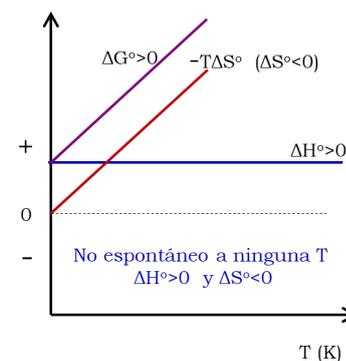
A T suficientemente baja el término entrópico llegará a ser menor que el entálpico:

$$|\Delta H^{\circ}| > |T \Delta S^{\circ}|$$

y $\Delta G^\circ < 0$ pues $\Delta H^\circ < 0$ luego espontánea
 A T alta el término entrópico supera al entálpico
 y como es positivo:
 $|\Delta H^\circ| < |T \Delta S^\circ| \quad \Delta G^\circ > 0$ no espontánea



d) $\Delta H^\circ > 0 \quad \Delta S^\circ < 0$ pues se forma un líquido
 a partir de gases
 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = + + (T)$
 $\Delta G^\circ > 0$ No espontánea a ninguna temperatura



Problema 13. Calcular los valores de ΔH° , ΔS° y ΔG° a 298 K y a 373 K para la reacción:



a partir de los siguientes datos a 298 K:

Sustancia	ΔH_f° (kcal/mol)	S° (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	C_p (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
SO ₂ (g)	-70.96	59.43	9.84
H ₂ S (g)	-5.3	49.15	8.91
S (r\acute{ombico)	0	7.62	5.67
H ₂ O (l)	-68.32	16.72	18.01

Se calcula la entalpía de reacción a 298 K:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= 3\Delta H_{f\text{S(r\acute{ombico})}}^\circ + 2\Delta H_{f\text{H}_2\text{O(l)}}^\circ - \Delta H_{f\text{SO}_2(\text{g})}^\circ - 2\Delta H_{f\text{H}_2\text{S}(\text{g})}^\circ \\ \Delta H_{298}^\circ &= 3 \times 0 - 2 \times 68.32 - (-70.96) - 2 \times (-5.3) = -55.08 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{298}^\circ &= -55.08 \times 4.184 = -230.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Y la entropía de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= 3S_{\text{S(r\acute{ombico})}}^\circ + 2S_{\text{H}_2\text{O(l)}}^\circ - S_{\text{SO}_2(\text{g})}^\circ - 2S_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}^\circ \\ \Delta S_{298}^\circ &= 3 \times 7.62 + 2 \times 16.72 - 59.43 - 2 \times 49.15 = -101.43 \text{ cal/K} \equiv -0.4244 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = -230.5 - 298 \times (-0.4244) = -104.0 \text{ kJ/K}$$

A 373 K:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 3C_{p\text{S(r\acute{ombico})}} + 2C_{p\text{H}_2\text{O(l)}} - C_{p\text{SO}_2(\text{g})} - 2C_{p\text{H}_2\text{S}(\text{g})} \\ \Delta C_p &= 3 \times 5.67 + 2 \times 18.01 - 9.84 - 2 \times 8.91 = 25.37 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{373}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_p \times \Delta T = -55.08 + \frac{25.37}{1000} \times (373 - 298) = -53.18 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{373}^{\circ} = -53.18 \times 4.184 = -222.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{373}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -101.43 + 25.37 \times \ln\left(\frac{373}{298}\right) = -95.73 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{373}^{\circ} = -\frac{95.73}{1000} \times 4.184 = -0.40 \text{ kJ/K}$$

Finalmente:

$$\Delta G_{373}^{\circ} = \Delta H_{373}^{\circ} - T \Delta S_{373}^{\circ} = -222.5 - 373 \times (-0.40) = -73.3 \text{ kJ/K}$$

Apéndice I: Significado físico de ΔG , ΔA y $\Delta S_{\text{universo}}$

En un proceso monotermino y monóbaro, la variación negativa de la energía libre mide el trabajo útil máximo diferente al trabajo PV que podría obtenerse en dicho proceso. En procesos monoterminos y monóbaros, P y T son iguales al inicio y final de la transformación:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta U + P\Delta V - T \Delta S = Q + W_{\text{total}} + P\Delta V - T \Delta S$$

Si el proceso es reversible, $Q=T\Delta S$, y $W_{\text{total}} = -P\Delta V + W_{\text{útil}}$, sustituyendo:

$$\Delta G = T \Delta S - P\Delta V + W_{\text{útil}} + P\Delta V - T \Delta S = W_{\text{útil}}$$

Por lo tanto, la variación de energía libre nos indica el trabajo útil máximo (distinto del trabajo PV) que podría obtenerse, si la transformación se realizase de forma reversible, si el proceso es irreversible, el trabajo obtenido sería menor:

$$\Delta G \leq W_{\text{útil}}$$

Debe considerarse que si el sistema nos da trabajo ambas magnitudes son negativas y por lo tanto en valor absoluto $|\Delta G| \geq |W_{\text{útil}}|$. Cuando ambas magnitudes son positivas, el sistema recibe el trabajo para variar G, en este caso cuando el proceso es irreversible hay que darle más trabajo que en el caso reversible, para lograr la misma transformación.

También se ha introducido la energía de Helmholtz, que se define como $A = U - TS$. Para procesos monoterminos con T constante:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

De igual forma que antes:

$$\Delta A = T \Delta S + W_{\text{total}} - T \Delta S = W_{\text{total}}$$

Finalmente:

$$\Delta A \leq W_{\text{total}}$$

Si volvemos a la entropía total del universo, para un proceso irreversible:

$$T dS_{\text{universo}} = T dS_{\text{sistema}} + T dS_{\text{alrededores}} > 0$$

$$T dS_{\text{universo}} = dQ_{\text{reversible}} - dQ_{\text{irreversible}} > 0$$

Considerando el primer principio $dU=dQ+dW$:

$$TdS_{\text{universo}} = dU - dW_{\text{reversible}} - dU + dW_{\text{irreversible}} > 0$$

$$TdS_{\text{universo}} = dW_{\text{irreversible}} - dW_{\text{reversible}} = dW_{\text{perdido}} > 0$$

Es decir, en un proceso isoterma en el que el sistema transforme energía interna en trabajo, el trabajo obtenido si el proceso es irreversible será menor que en un proceso reversible (cuando el sistema genera trabajo el signo es negativo) y si hacemos trabajo sobre el sistema (signo positivo), debemos hacer más trabajo en el proceso irreversible que en el reversible para obtener el mismo resultado, es decir los procesos irreversibles suponen una pérdida del trabajo obtenido o un uso ineficaz del mismo.

Apéndice II: Ecuaciones fundamentales de la termodinámica

Estas ecuaciones relacionan la variación de las funciones termodinámicas en un sistema cerrado sin cambio de composición.

Consideremos un sistema y un cambio infinitesimal en la presión y la temperatura, sin modificar la composición, la variación de la energía interna será:

$$dU = dQ + dW$$

como vimos en el Tema 1, si solo hay trabajo de expansión, $dW=-PdV$ y en este tema hemos visto que $dQ_{\text{rev}}=TdS$, por lo tanto:

$$dU = TdS - PdV$$

Aunque para obtener esta expresión, se haya tenido que utilizar un camino reversible, es válida para procesos reversibles e irreversibles pues todas las variables son funciones de estado y no dependen del camino seguido, sino de los valores que toman en el estado inicial y final. La diferencia está en los alrededores que sufrirán un cambio diferente si el camino es reversible o irreversible. La variación en la entalpía $H = U + PV$, será:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

por lo tanto:

$$dH = TdS + VdP$$

La energía de Gibbs es, $G = H - TS$:

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT$$

finalmente:

$$dG = VdP - SdT$$

La energía de Helmholtz se define como $A = U - TS$ y

$$dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$$

Por lo que:

$$dA = -PdV - SdT$$

Si consideramos las propiedades de la diferencial:

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Las ecuaciones anteriores pueden ponerse como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - PdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP = TdS + VdP$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT = VdP - SdT$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT = -PdV - SdT$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Apéndice III: Variación de S y G con la presión para un gas ideal.

Las ecuaciones anteriores permiten obtener relaciones útiles, por ejemplo, de la variación de G con la presión para un gas ideal tenemos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{nRT}{P} \quad \rightarrow \quad dG = nRT \frac{dP}{P}$$

Integrando se obtiene:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si se considera la regla de Schwartz:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

Aplicándola a la ecuación de dG:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad y \quad \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Esta es una de las relaciones de Maxwell, el resto de las relaciones de Maxwell pueden obtenerse a partir de las otras ecuaciones fundamentales.

Para un gas ideal $PV=nRT$, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \rightarrow \quad dS = nR \frac{dP}{P}$$

De donde, integrando entre dos presiones a T constante:

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Como:

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

Se observa que en la expansión de un gas ideal a T constante, la variación de energía de Gibbs se debe a la variación de entropía y que $\Delta H = 0$. Esto se debe a la ausencia de **fuerzas intermoleculares** lo que hace que U y PV solo dependan de T para un gas ideal, por lo que:

$$(\Delta H)_{T=\text{cte}} = \Delta U - \Delta(PV) = 0$$

Apéndice III: Entropía de mezcla de gases ideales y Paradoja de Gibbs.

Veamos un problema de calculo de la entropía de mezcla de gases ideales

Problema 14: Determinar la variación de entropía a temperatura constante, al mezclar 1 mol de A y 2 moles de B que inicialmente están en su estado estándar ($P^\circ = 1$ bar), suponiendo que la presión final total es también 1 bar.

Como la presión final es igual a la inicial de ambos gases, el volumen final es la suma de los volúmenes iniciales de cada gas y por lo tanto las presiones parciales $P_A=1/3$ bar y $P_B=2/3$ bar, pues a temperatura constante, $P_1V_1=P_2V_2$. Dado que los gases ideales no interaccionan entre sí, el cambio de entropía puede obtenerse suponiendo que cada gas se expande reversiblemente desde su volumen inicial hasta ocupar todo el volumen final, o desde su presión inicial a su presión final:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \left(\frac{P^\circ}{P_A}\right) = -n_A R \ln(P_A)$$

Pues la presión inicial es la presión estándar ($P^\circ=1$ bar) y la final la presión parcial del gas. Para B obtendremos una expresión similar. El **teorema de Gibbs** indica que “la entropía de una mezcla de gases ideales inertes es la suma de las entropías parciales que cada gas poseería si ocupase solo el mismo volumen de la mezcla”, por lo que finalmente:

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R \ln(P_A) - n_B R \ln(P_B) \\ \Delta S_M &= -1 \times 8.314 \times \ln(1/3) - 2 \times 8.314 \times \ln(2/3) = 15.9 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Cuando A y B son indistinguibles, es decir son el mismo gas, la variación de entropía es cero pues la presión inicial y la final es la misma. Esto se conoce como **Paradoja de Gibbs**, pues cabría pensar que al tener mayor volumen para moverse la entropía debería aumentar puesto

que ha habido una mezcla efectiva, además se genera una discontinuidad en el aumento de entropía respecto a la similitud de los gases. La solución reside en la comprensión de microestado, puesto que cuando dos partículas distintas se intercambian el microestado cambia, pero si las partículas son iguales el microestado es el mismo.

Vamos estudiar la Paradoja de Gibbs relacionando la entropía de mezcla utilizando la ecuación macroscópica y la de Boltzmann. Supongamos que ambos gases ocupan el mismo espacio y tienen la misma presión y se mezclan para ocupar cada una el doble de volumen, luego la entropía de mezcla será:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2nR \ln(2)$$

Consideremos la ecuación de Boltzmann en el caso más sencillo donde los microestados solo se deben a la posición de cada partícula de forma que el número de microestados es la combinación de los átomos del gas (A) en las posiciones (P) del espacio:

$$\Omega = \frac{P!}{A!(P-A)!}$$

Para saber la magnitud de los números, podemos suponer que el radio de un átomo es 50 pm, el volumen de un cubo que lo contenga será $(100 \times 10^{-12})^3 = 10^{-30} \text{ m}^3$ o 10^{-27} L , Por lo tanto, en un litro tendremos 10^{27} posiciones. A temperatura ambiente (25 °C y un bar) un mol ocupa $V=RT=0.08314 \times 298.15 = 24.8 \text{ L}$, tendremos $P=24.78 \times 10^{27} = 2.478 \times 10^{28}$ y $x=6.022 \times 10^{23} / 2.478 \times 10^{28} = 2.43 \times 10^{-5}$. Sobre 40000 posiciones por átomo.

Dado que los números son tan grandes aplicaremos la simplificación de Stirling:

$$\ln(P!) = P \ln P$$

Tomando logaritmos:

$$\ln \Omega = \ln \frac{P!}{A!(P-A)!} = \ln P! - \ln A! - \ln(P-A)!$$

Finalmente:

$$\ln \Omega = P \ln P - A \ln A - (P-A) \ln(P-A)$$

Si ponemos el número de átomos como fracción x del número de posiciones $A=xP$:

$$\ln \Omega_A = P \ln P - xP \ln xP - (1-x)P \ln[P(1-x)]$$

$$\ln \Omega_A = P \ln P - xP \ln x - xP \ln P - (1-x)P \ln P - (1-x)P \ln(1-x)$$

$$\ln \Omega_A = (1-x)P \ln P - xP \ln x - (1-x)P \ln P - (1-x)P \ln(1-x)$$

$$\ln \Omega_A = -P[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Inicialmente, hemos supuesto condiciones iguales luego, sumando la entropía de cada mitad:

$$\frac{S_i}{kP} = -2x \ln x - 2(1-x) \ln(1-x)$$

Al mezclar el número de posiciones se dobla, pero el número de átomos permanece igual tendremos:

$$\Omega = \frac{2P!}{A! B! (2P - A - B)!}$$

Como $A=B=xP$ (x se reduce a la mitad pero el número de posiciones se dobla)

$$\Omega = \frac{2P!}{(A!)^2 (2P - 2A)!} = \frac{2P!}{(xP!)^2 [2P(1-x)]!}$$

Al mezclar el número de posiciones se dobla y la proporción se divide por dos:

$$\frac{S_f}{kP} = 2 \ln 2P - 2x \ln xP - 2(1-x) \ln [2P(1-x)]$$

Operando:

$$\frac{S_f}{kP} = 2x \ln 2 - 2x \ln x - 2(1-x) \ln(1-x)$$

Finalmente:

$$\frac{\Delta S}{kP} = 2x \ln 2 - 2x \ln x - 2(1-x) \ln(1-x) + 2x \ln x + 2(1-x) \ln(1-x)$$

$$\frac{\Delta S}{kP} = 2x \ln 2$$

En el caso macroscópico $R=kN_A$ y $n=A/N_A$, luego:

$$\frac{\Delta S}{k} = 2A \ln(2) = 2xP \ln(2)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta S}{kP} = 2x \ln(2) = 2 \times 2.43 \times 10^{-5} \times \ln(2) = 3.37 \times 10^{-5}$$

Vemos que se obtiene el mismo resultado.

$$\frac{\Delta S}{k} = 2A \ln(2) = 2xP \ln(2)$$

Cuando los átomos son iguales, la ecuación en función del volumen daría el mismo resultado pero la ecuación en función de las presiones no pues la presión es la misma al inicio y al final:

$$\Delta S = 2nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2nR \ln(2)$$

$$\Delta S = 2nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 2nR \ln(1) = 0$$

Veamos el procedimiento microscópico. En este caso, los microestados finales serían:

$$\ln \Omega = \ln \frac{2P!}{2A! (2P - 2A)!} = \ln \frac{2P!}{2xP! 2P(1-x)!}$$

Dado que se ha doblado tanto el número de espacios como el de átomos.

$$\frac{S_f}{kP} = 2 \ln 2P - 2x \ln 2xP - 2(1-x) \ln[2P(1-x)]$$

$$\frac{S_f}{kP} = -2x \ln x - 2(1-x) \ln(1-x)$$

Y la variación de entropía:

$$\frac{\Delta S}{kP} = -2x \ln x - 2(1-x) \ln(1-x) + 2x \ln x + 2(1-x) \ln(1-x) = 0$$

Vemos que otra vez coinciden la ecuación macroscópica y la microscópica.

Sin embargo, hay que hacer una consideración relativa a la simplificación de Stirling que solo se aplica a conjuntos grandes de átomos. De esta forma, si consideramos que al eliminar la barrera que separa los dos gases iguales estamos aumentando la libertad de movimiento debe haber un ligero aumento de entropía. Una forma de entender este pequeñísimo aumento es aumentar el número de barreras, en el límite tendríamos tantas barreras como para contener todos los átomos en su posición sin dejarlos moverse. En este caso la entropía inicial sería mínima y la eliminación de las barreras una a una iría aumentando la entropía muy poco a poco hasta la mezcla final completa. Por lo tanto la eliminación de la última barrera también debe suponer un aumento de entropía. Podemos hacer una analogía con el aumento de temperatura desde el cero absoluto representado por el número grande de barreras.

Aplicando la ecuación de Boltzman sin simplificaciones:

$$\frac{\Delta S}{kP} = \frac{1}{P} \ln \frac{2P!}{2A! (2P-2A)!} - \frac{2}{P} \ln \frac{P!}{A! (P-A)!}$$

Realicemos una tabla aumentando el número de átomos y de volumen proporcionalmente desde $A=10$ $P=A/x=A/2.43 \times 10^{-5}$

A	P	ΔS
1	41152	1.68×10^{-5}
2	82304	1.19×10^{-5}
3	123456	9.42×10^{-6}
4	246912	7.88×10^{-6}
5	493824	6.81×10^{-6}

Vemos que para un solo átomo en cada recipiente (se mezclan dos átomos) el aumento de entropía relativa será la mitad de la obtenida si los átomos fuesen diferentes (3.37) y al aumentar los átomos ira disminuyendo hasta prácticamente cero cuando el número de átomos sea muy grande.