

# **Tema 7**

## **La dirección del cambio químico**

# Algunas definiciones

- **Calor:** es la energía que se transfiere como resultado de una diferencia de temperatura entre un sistema y sus alrededores (entorno)
  - Reacción **exotérmica:** cuando desprende calor al ambiente
  - Reacción **endotérmica:** cuando toma calor del ambiente
- Dos tipos de calor:
  - A presión constante (varía V pero  $P = \text{cte}$ )  $q_p$
  - A volumen constante (varía P pero  $V = \text{cte}$ )  $q_v$
- **Capacidad calorífica:** es el calor que se ha de suministrar a una cantidad específica para aumentar su temperatura una unidad.
  - Capacidad calorífica a presión constante  $C_p$
  - Capacidad calorífica a volumen constante  $C_v$

# Algunas definiciones

- **Sistema aislado:** aquel que no intercambia nada (ni calor, ni trabajo) con el exterior (alrededores o entorno)
- **Sistema químico:** aquella porción aislada del universo en la que ocurre un proceso químico en el que estamos interesados
- **Termodinámica:** Ciencia que estudia los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos
  - **Termoquímica:** (contabilidad de la energía en un proceso químico) parte que estudia los cambios de energía que acompaña a un proceso químico
- **Entalpía:** calor en un proceso a *presión constante*
  - Entalpía de formación
  - Entalpía de combustión
  - ...
- Estado **normal:**  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

# Algunas definiciones

- ***Energía interna:*** es la energía total (cinética + potencial) de todas las partículas que lo componen. Se denota por E (o U en textos más antiguos)
- ***Primer principio de la termodinámica***
  - Un sistema puede intercambiar tanto energía como trabajo con el entorno
  - Como la energía ni se destruye ni se crea (conservación) cuando un sistema intercambia calor o trabajo con los alrededores su energía interna se modifica
  - La energía interna de un sistema aislado (no hay intercambio) es constante

$$\Delta E = q + W$$

- Criterio de signos:

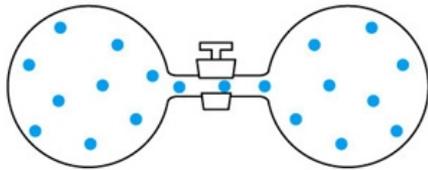
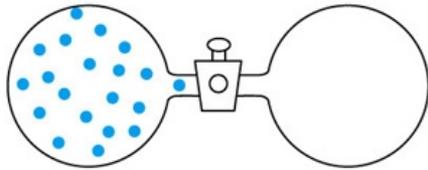
- » Todo lo recibido por el sistema ( + ) POSITIVO
- » Todo lo cedido (o realizado) por el sistema ( - ) NEGATIVO

- La energía interna,  $E$ , de una sustancia depende
  - Del estado físico: líquido, sólido o gas
  - De la temperatura
  - De la presión
  - De la cantidad de sustancia ( $E$  es una propiedad extensiva)
- La  $E$  es una propiedad de estado (función de estado): es una propiedad independiente de cómo se preparó. Su variación se puede calcular como diferencia de valores entre el estado final e inicial sin importar cómo se realizó el proceso
- Calor,  $q$ , no es una propiedad de estado ya que depende de cómo se realice el proceso
  - $q_p = \Delta E + p\Delta V$
  - $q_v = \Delta E$

# Ley de Hess

- Hess (1802-1850) observó que el calor que interviene en un proceso químico (reacción química) es **independiente** de la forma en que éste se realice
- La ley de Hess significa que los calores son **aditivos** (siempre y cuando las reacciones se realicen en las mismas condiciones de P y T)
- La ley de Hess es una consecuencia directa del **primer principio** de la termodinámica
- Aplicaciones de la ley de Hess
  - Cálculo mediante ciclos termodinámicos de entalpías de procesos ficticios o de procesos no directamente realizables en el laboratorio

*¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido  
y no en el contrario?*



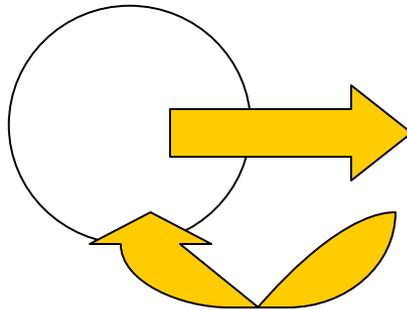
# ESPONTANEIDAD. NECESIDAD DE UNA SEGUNDA LEY.

**Cambio espontáneo:** *Aquél que tiende a ocurrir sin necesidad de ser impulsado por una influencia externa.*

*¿Cómo se puede explicar esta direccionalidad?*

*¿Con el primer principio de la Termodinámica?*

**No**



# Primeros intentos de explicación

Berthollet, 1878: en muchos procesos espontáneos la energía del sistema disminuye, es decir, se **desprende** calor.

*La dirección del cambio químico espontáneo es aquella en la que disminuye la entalpía del sistema.*

Reacción exotérmica  $\Leftrightarrow$  Reacción espontánea

No

Pero:



# SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA: ENTROPÍA.

1<sup>er</sup> Principio  Energía interna (E)  
2<sup>o</sup> Principio  Entropía (S)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Entropía  
(S) 

- Función de estado
- Propiedad extensiva
- Unidades: J·K<sup>-1</sup>

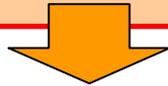
## Segundo Principio de la Termodinámica

*En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.*

*En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.*

Proceso reversible:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

Proceso irreversible:  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$



espontáneo

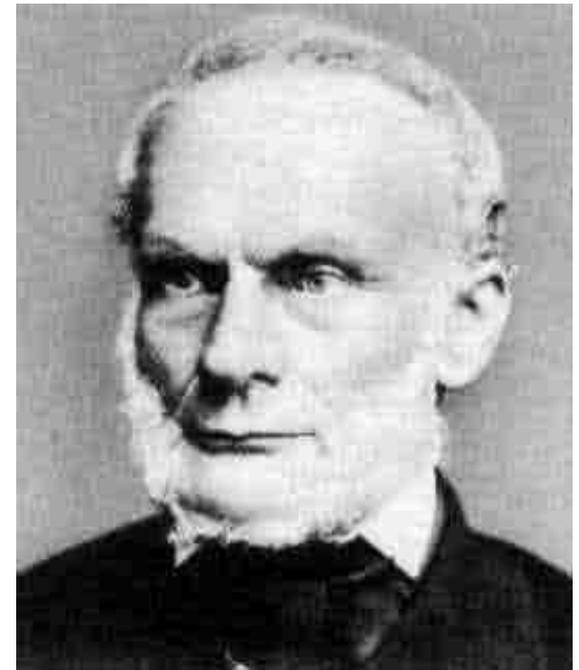
**Criterio de espontaneidad:  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$**

1850: Teoría del calor.

Energía como función de estado.

1854: Verwandlungsinhalt.

1865: Entropía y 2º Ppio. Termodinámica



## **Rudolf Julius Emmanuel Clausius**

(1822-1888)

*“Der Energie der Welt ist konstant;  
die Entropy der Welt strebt einem Maximum zu”*

“La energía del mundo es constante;  
la entropía del mundo lucha por alcanzar un máximo”

## Caso particular: Sistema aislado

Cualquier proceso deja a los alrededores sin modificación alguna

$$\Delta S_{\text{ent}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}}$$

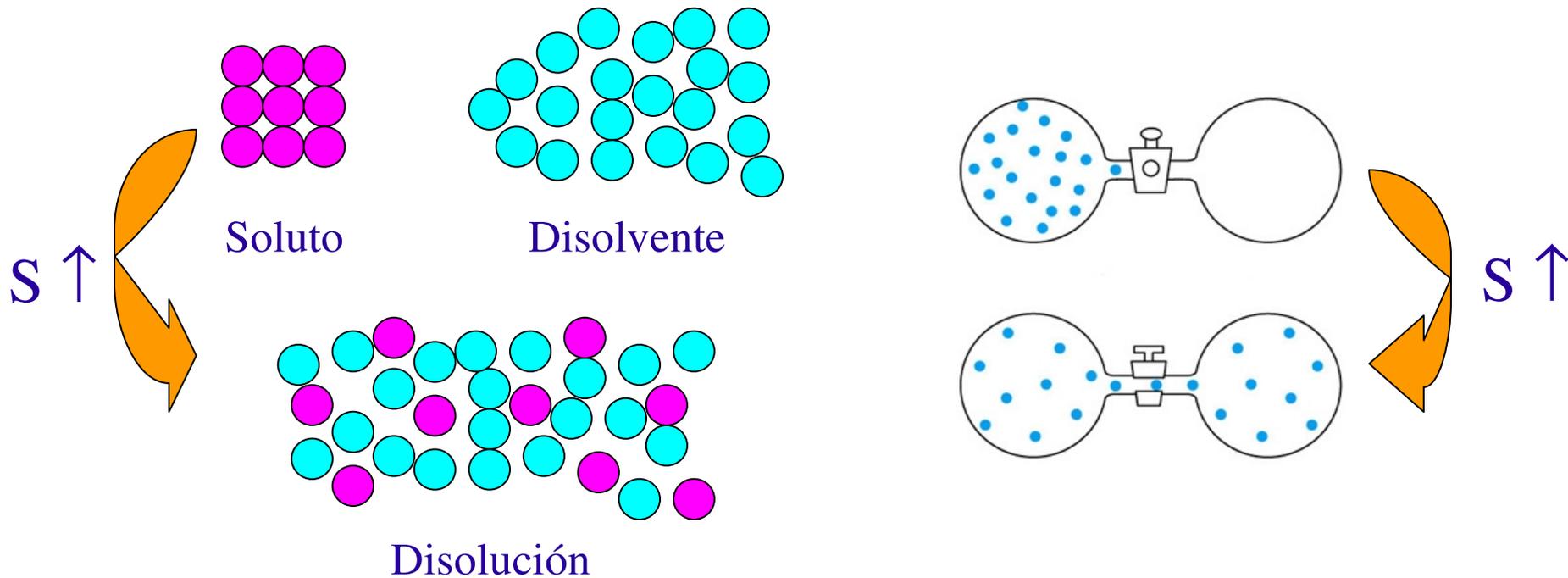
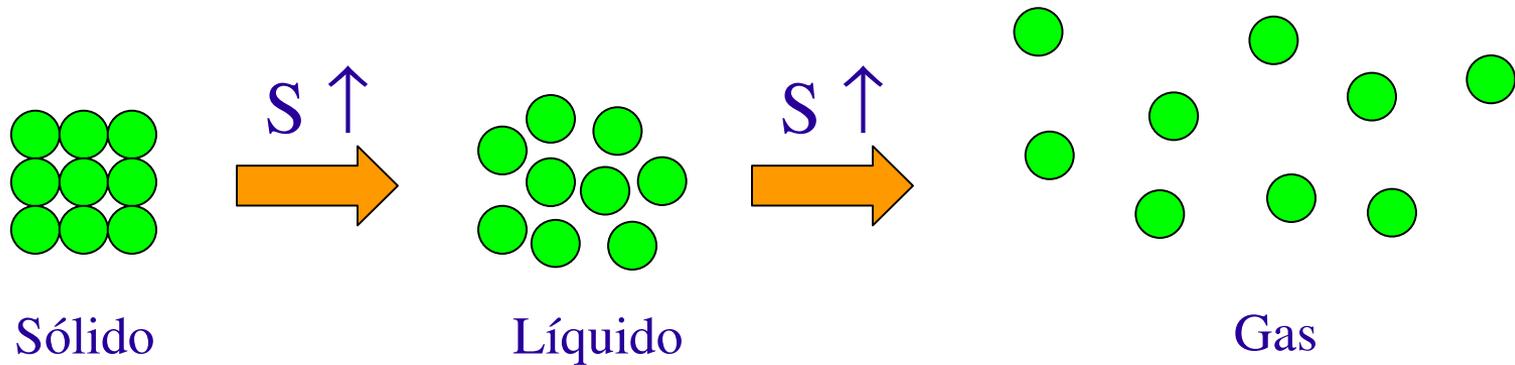
Proceso reversible, sistema aislado:  $\Delta S_{\text{sis}} = 0$

Proceso irreversible, sistema aislado:  $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

**¡Ojo!** Si no está aislado: Hay que tener en cuenta la variación de entropía del sistema y la de los alrededores.

En un proceso espontáneo aumenta la S del universo.

# La entropía puede considerarse como una medida del **desorden**



# INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA.

Un sistema puede describirse de dos formas:

- \* **Macroscópicamente** (P, V, T)
- \* **Microscópicamente** (posición y velocidad de cada átomo)

Con un estado macroscópico hay muchos estados microscópicos compatibles.

La entropía es una medida del número de estados microscópicos asociados con un estado macroscópico determinado.



Estado macroscópico:

- \* Ordenado
- \* Desordenado

Estado microscópico:

- \* Orden exacto de los naipes

Un sistema **desordenado** es más **probable** que uno ordenado porque tiene **más estados microscópicos** disponibles.

*La entropía tiene una tendencia natural a aumentar dado que corresponde al cambio de condiciones de **baja probabilidad** a estados de **probabilidad mayor**.*

Implicaciones: *¿cómo se puede explicar la vida?*

*“La vida es una lucha constante para poder generar suficiente entropía en nuestro entorno como para seguir construyendo y manteniendo nuestras complejas interioridades”*

[Atkins, pg 626]

# Expansión isoterma irreversible de un gas ideal.

S: función de estado

$$\Delta S_{\text{sis}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## Cambio de fase.

$$\Delta S_{\text{cf}} = \frac{\Delta H_{\text{cf}}}{T_{\text{cf}}}$$

Vaporización: líq → gas

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{ebull}}} > 0$$

> 0

> 0

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{líq}} ; \Delta S_{\text{vap}} = S_{\text{gas}} - S_{\text{líq}} > 0$$

Regla de **Trouton**: A la temperatura de ebullición estándar, la entropía de vaporización molar tiene, para muchos líquidos, un valor aproximado de  $87 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

# ENTROPIÁS ABSOLUTAS.

## 3<sup>er</sup> PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

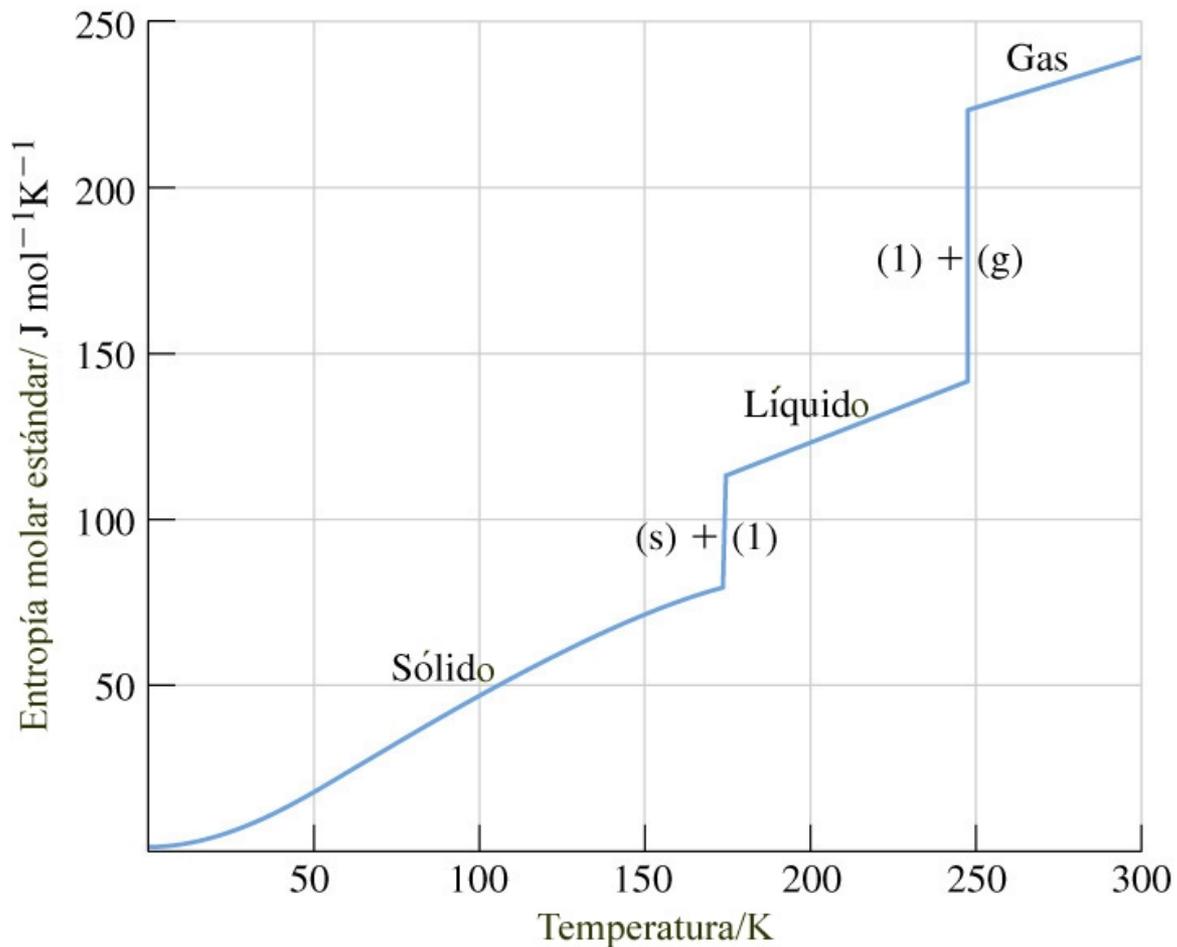
No la usamos porque no podemos medir entalpías absolutas.

### 3<sup>er</sup> Principio de la Termodinámica:

La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero.

- ↳ Proporciona un origen de entropías
- ↳ Podemos tabular entropías absolutas

$$\Delta S^{\circ} = S_T^{\circ} - S_0^{\circ} = n \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = S_T^{\circ}$$



$$S_{298}^\circ = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{ebull}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_{\text{ebull}}} + \int_{T_{\text{ebull}}}^{298} \frac{C_p^{(g)}}{T} dT$$

Se tabulan entropías molares estándar

Utilidad: Cálculo de **entropías de reacción** estándar ( $\Delta S^\circ$ )

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} S^\circ(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} S^\circ(\text{reac})$$

# Estado estándar

- **Gases**

- » Un gas está en estado estándar si  $P = 1 \text{ atm}$  y cualquier  $T$ ,
- » generalmente se toma  $25 \text{ °C}$  ( $298\text{K}$ )

- **Especies en disolución**

- » Estado estándar si la concentración es  $1 \text{ M}$

- **Sólido o líquido puro**

- » Están en estado estándar por definición.  $P = 1 \text{ atm}$ .

- En general, pues, el estado estándar  $P = 1 \text{ atm}$  y  $T$  normalmente  $25 \text{ °C}$

*¿Cómo es que el agua a menos de 0°C congela espontáneamente?*

*¿Acaso no disminuye la entropía?*

$$\Delta S_{\text{sis}} < 0$$

El hielo (sólido) más ordenado que el líquido

*¿Cómo es que el agua a menos de 0°C congela espontáneamente?*

*¿Acaso no disminuye la entropía?*

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$



< 0



> 0

La entropía del universo aumenta aunque la del sistema disminuya y el resultado global es **aumento** de entropía

# ENERGÍA LIBRE.

Criterio de espontaneidad:  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

*¿No podríamos disponer de un criterio de espontaneidad expresado sólo en función de las propiedades del sistema?*

Supongamos P y T = ctes

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{sis}} = Q_p = \Delta H_{\text{sis}} \\ Q_{\text{ent}} = -Q_{\text{sis}} = -\Delta H_{\text{sis}} \end{array} \right\} \quad \Delta S_{\text{ent}} = \frac{Q_{\text{ent}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T} > 0; \quad T \Delta S_{\text{sis}} - H_{\text{sis}} > 0; \quad \boxed{H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}} < 0}$$

$$\Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} < 0$$

Energía libre  
de Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

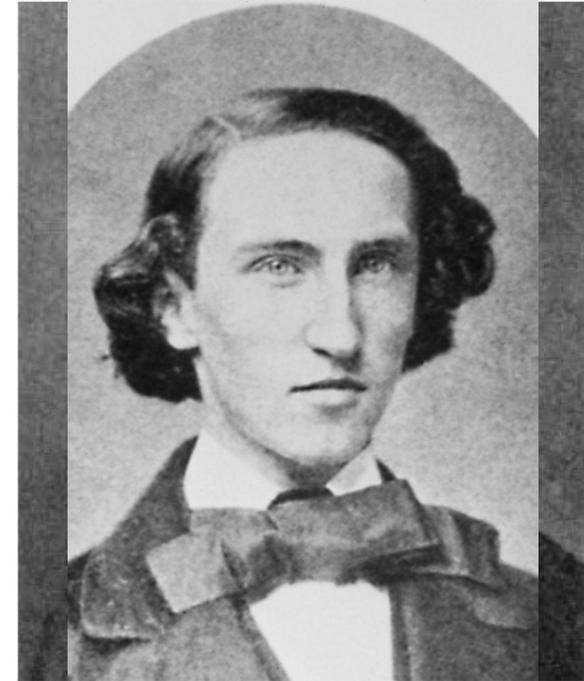
Función de estado  
Propiedad extensiva  
Unidades: J

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

Si  $\Delta G < 0$  proceso irreversible (espontáneo)

Si  $\Delta G > 0$  proceso no espontáneo

Si  $\Delta G = 0$  proceso reversible (equilibrio)



**Josiah Willard Gibbs**

(1839-1903)

*A P y T constantes, el sentido del cambio espontáneo es el sentido de la disminución de G.*

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

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	¿Espontáneo?
-	+	-	Sí
-	-	$\left\{ \begin{array}{l} - \text{ si }  \Delta H  >  T\Delta S  \text{ (T bajas)} \\ + \text{ si }  \Delta H  <  T\Delta S  \text{ (T altas)} \end{array} \right.$	 Sí No
+	+	$\left\{ \begin{array}{l} + \text{ si }  \Delta H  >  T\Delta S  \text{ (T bajas)} \\ - \text{ si }  \Delta H  <  T\Delta S  \text{ (T altas)} \end{array} \right.$	 No Sí
+	-	+	No

## Energía libre estándar de formación ( $\Delta G_f^\circ$ ) de una sustancia:

Variación de energía libre estándar de reacción para la formación de un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su estado más estable. (Unid: J·mol<sup>-1</sup>)

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \Delta G_f^\circ(\text{reac})$$

Si  $\Delta G^\circ < 0$  reactivos  $\rightarrow$  productos: espontánea

Si  $\Delta G^\circ > 0$  reactivos  $\rightarrow$  productos: no espontánea (reactivos  $\leftarrow$  productos: espontánea)

Si  $\Delta G^\circ = 0$  estado de equilibrio: reactivos  $\leftrightarrow$  productos