

Espontaneidad

Un proceso es espontáneo si, una vez comenzado evoluciona por sí mismo, y no es necesaria una ninguna acción desde fuera para hacer que el proceso continúe

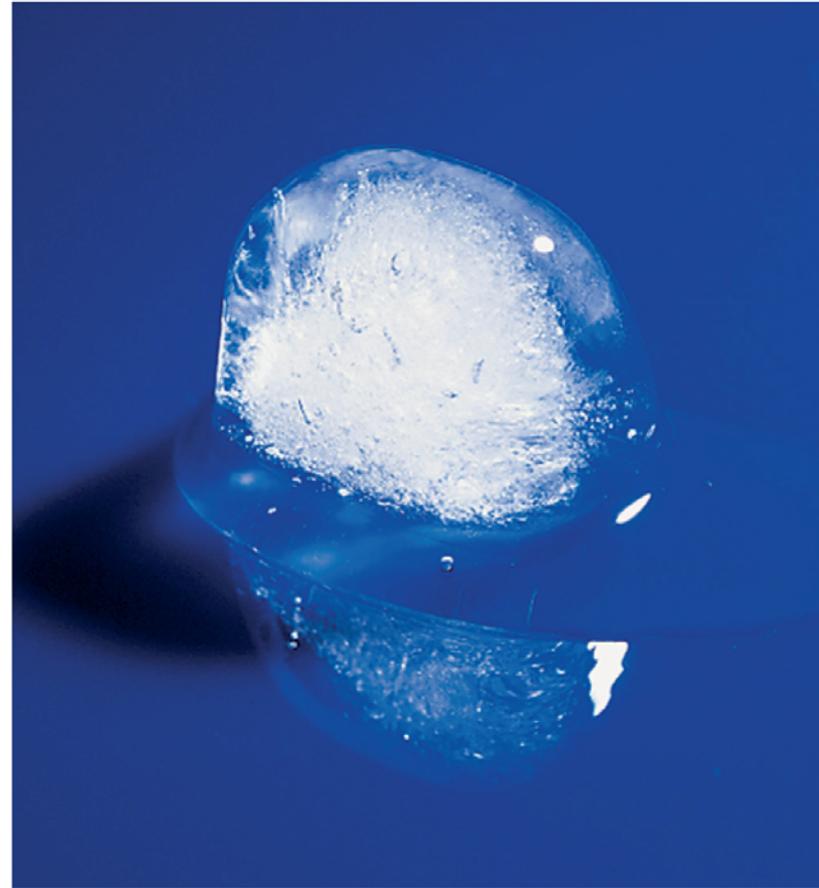
Un proceso no espontáneo no se produce a menos que se aplique de forma continua alguna acción externa

1. Si un proceso es espontáneo, el proceso inverso es no espontáneo.
2. Los procesos espontáneos y no espontáneos son posibles. Solo que los procesos espontáneos se producirán sin la intervención humana y los no espontáneos requerirán de una fuerza externa que actúe sobre el sistema.

Los sistemas tienden al mínimo de energía, por lo que, todos los procesos que involucren una disminución de la entalpía son espontáneos (Bertholet y Thomsen).

Las reacciones exotérmicas serían espontáneas, y las endotérmicas no espontáneas.

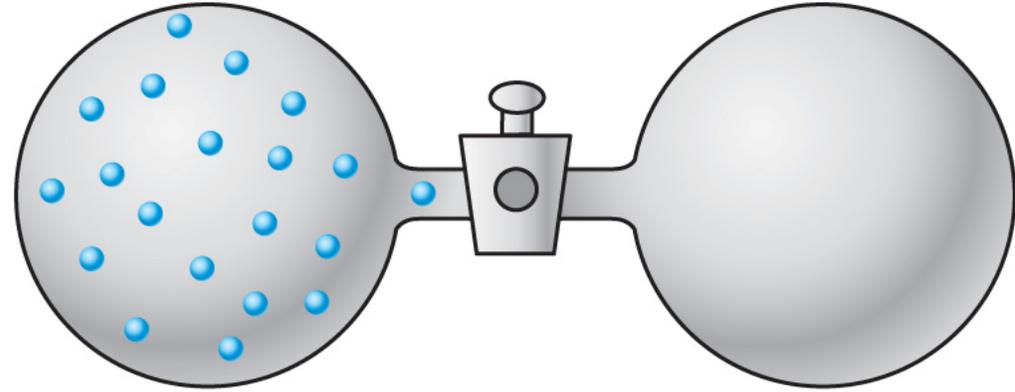
La fusión del hielo a la temperatura ambiente es un espontáneo y endotérmico.



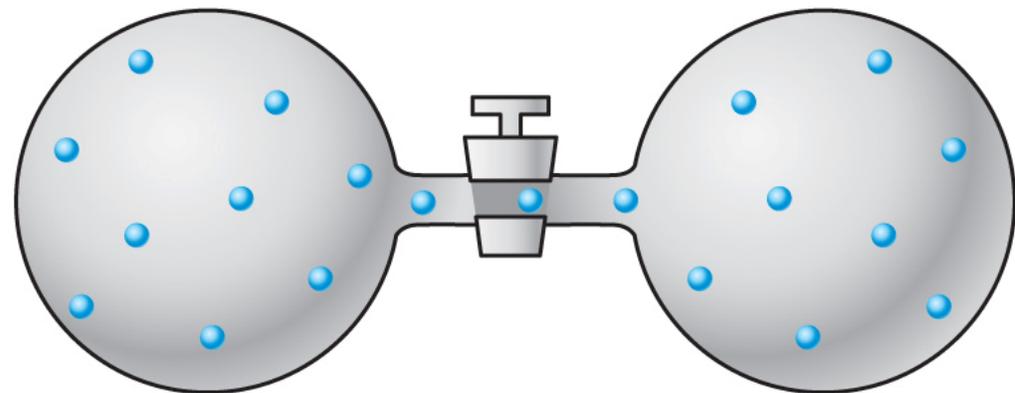
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

expansión en el vacío a
presión y temperatura
constante:

$$\Delta U = 0 \text{ y } \Delta H = 0$$

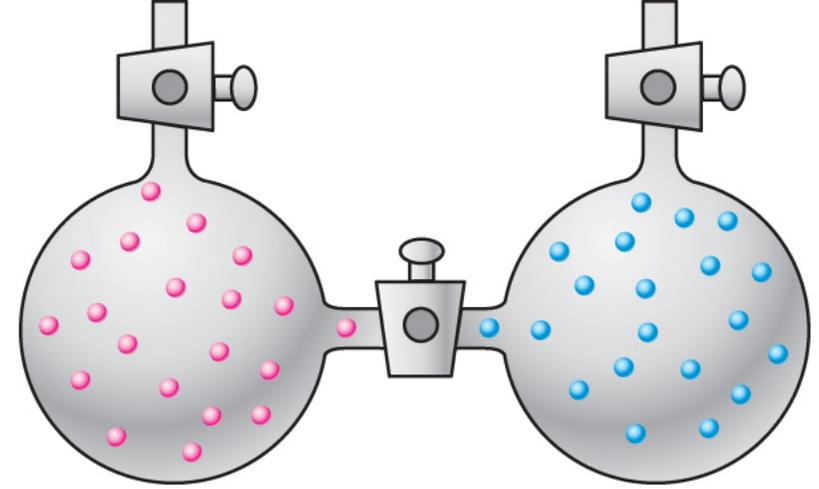


(a) Initial condition

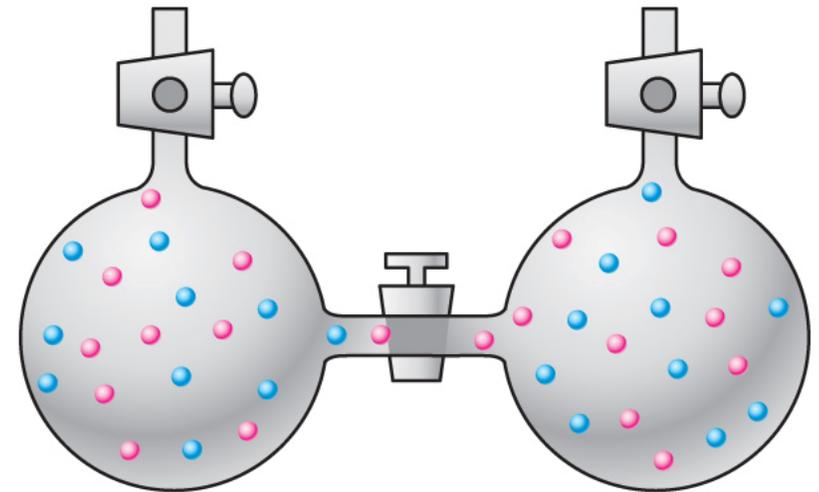


(b) After expansion into vacuum

En ambos casos:
la energía interna
y la entalpía
no cambian



(a) Before mixing



(b) After mixing

• Gas A • Gas B

En ambas situaciones hay una mayor posibilidad de ordenaciones (microestados)

La entropía (S) es una propiedad termodinámica relacionada con la forma en que la energía de un sistema se distribuye entre niveles microscópicos de energía disponibles

La relación microscópica y macroscópica se debe a Ludwig Boltzman.

$$S = k \ln W$$

Boltzman asocia el número de niveles de energía en el Sistema con el número de formas de ordenarlas partículas en esos niveles de energía

Los niveles de energía microscópicos se denominan estados y las formas particulares de distribuirse un cierto número de partículas en esos estados se les denomina microestados

Cuantos más estados puede ocupar un determinado número de partículas, más microestados tiene el sistema. Cuando más microestados existen, mayor es la entropía

$$S = k \ln W$$

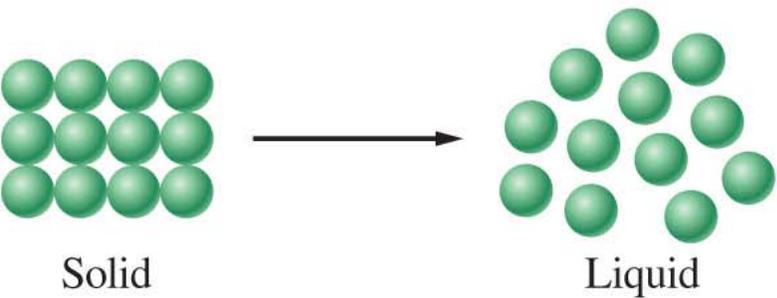
W = número de microestados

Entropía

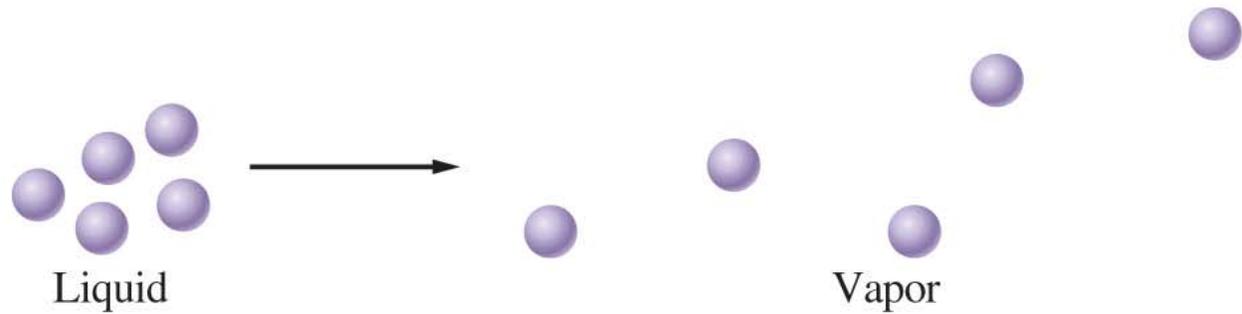
El número de microestados (W), es el número de formas en que los átomos o moléculas pueden situarse en los estados disponibles y mantener la misma energía

El cambio entrópico

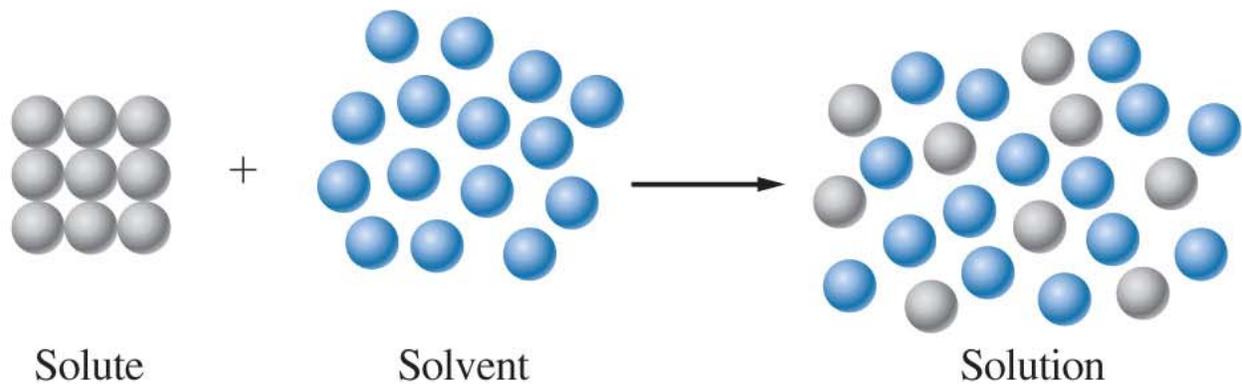
$$\Delta S = \frac{q_{reversible}}{T}$$



(a) Melting: $S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$



(b) Vaporization: $S_{\text{vapor}} > S_{\text{liquid}}$



(c) Dissolving: $S_{\text{soln}} > (S_{\text{solvent}} + S_{\text{solute}})$

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

En resumen la entropía aumenta:

1. Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
2. Al formarse gases a partir de sólidos o de líquidos.
3. Al aumentar el número de moléculas de gas en una reacción química.
4. Al aumentar la temperatura

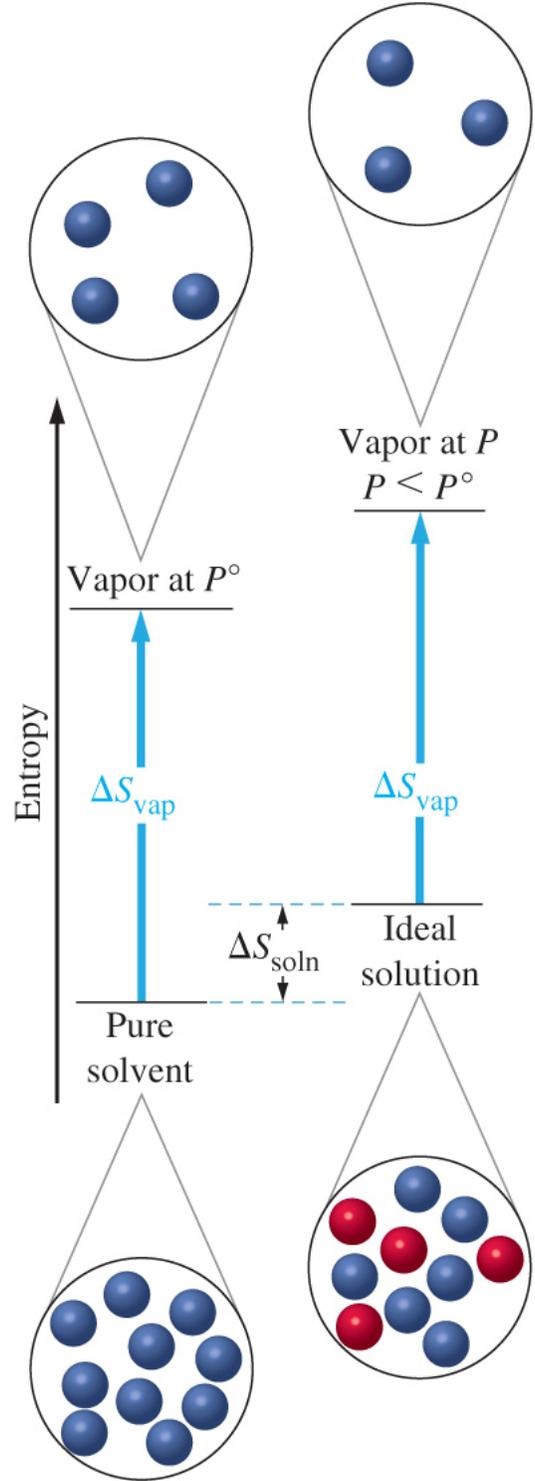
En el equilibrio entre dos fases, el intercambio de calor puede realizarse de forma reversible y el calor es el ΔH para la transición.

Tales situaciones pueden corresponder a la fusión de un sólido y vaporización de un líquido. En tal caso:

$$\Delta S_{fusión}^0 = \frac{\Delta H_{fusión}^0}{T_{fusión}} \quad y \quad \Delta S_{vaporización}^0 = \frac{\Delta H_{vaporización}^0}{T_{vaporización}}$$



Regla de Trouton



Entropía absolutas

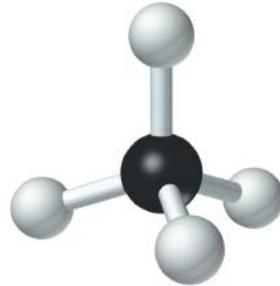
Se asigna el valor de punto cero de energía, a la situación en que la sustancia esté en su estado de más baja energía. A tal estado se le asigna entropía igual a cero (cristal puro y perfectamente ordenado a 0K).

$$S=0$$

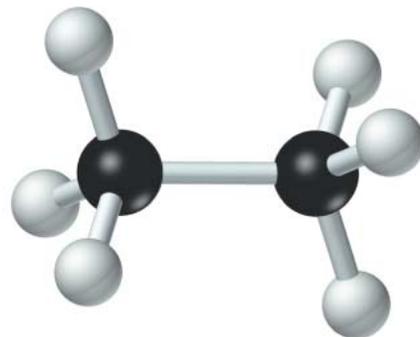
La entropía absoluta de un mol de sustancia en su estado estándar se denomina entropía molar estándar:

$$\Delta S^0$$

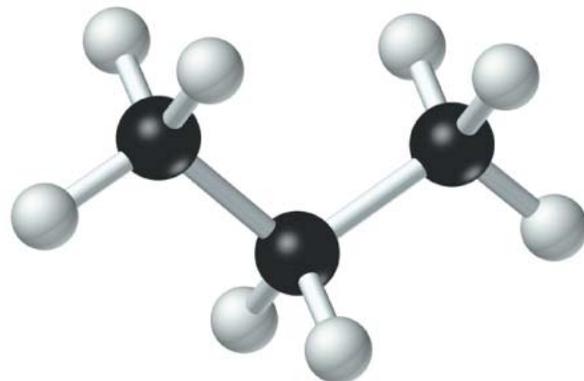
$$\Delta S^0 = \left[\sum v_p S_p^0 - \sum v_r S_r^0 \right]$$



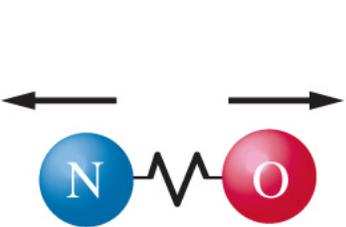
Methane, CH₄
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



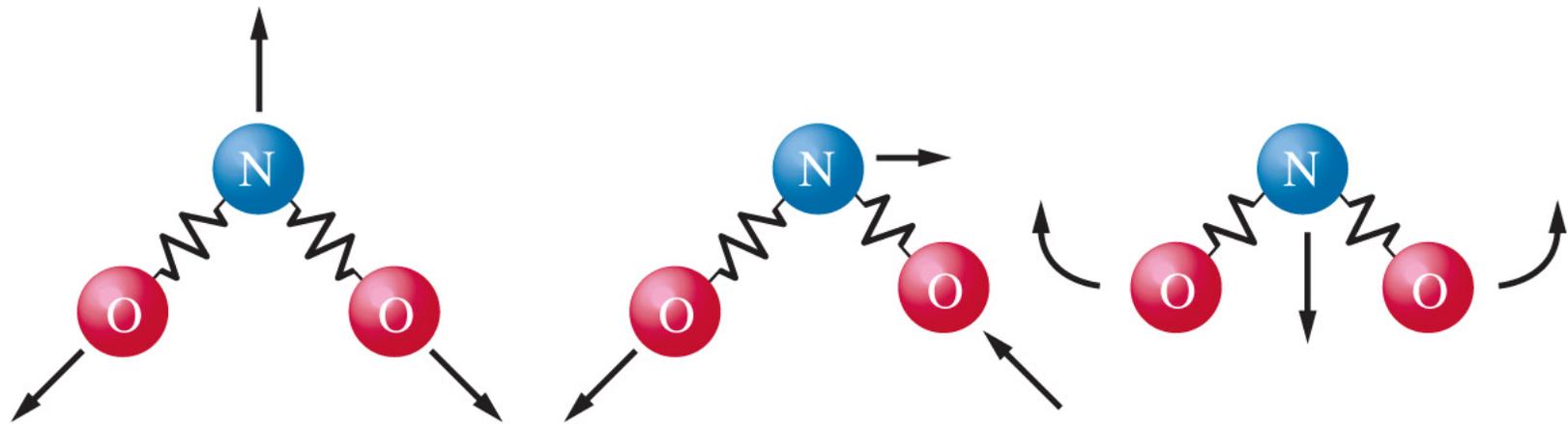
Ethane, C₂H₆
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propane, C₃H₈
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



(a)



(b)

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Segundo principio de la termodinámica

Los procesos en los que aumenta la entropía deben ser espontáneos.

El agua congela espontáneamente a -10°C

Espontaneidad

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

Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo

Considérese la siguiente situación. Proceso que se efectúa a P y $T = \text{cte.}$, y trabajo limitado a P - V . Esto significa $q_p = \Delta H_{\text{sistema}}$.

El efecto calórico en el entorno es opuesto al del sistema: $q_{\text{entorno}} = -q_p = -\Delta H_{\text{sistema}}$

Si consideramos entorno muy grande, el proceso por el que el calor entra o sale puede hacerse reversible (cambio infinitesimal en la temperatura). En tal caso:

Energía Libre (Gibbs)

$$\Delta S_{entorno} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{entorno} + \Delta S_{sistema} > 0 \text{ (espontáneo)}$$

$$\Delta S_{univ} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema} > 0 \text{ (espontáneo)}$$

$$-T * \Delta S_{univ} = \Delta H_{sistema} - T * \Delta S_{sistema} \text{ (espontáneo)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \text{ (energía libre de Gibbs)}$$

Energía libre

$\Delta G < 0$ *proceso espontáneo*)

$\Delta G > 0$ *proceso no espontáneo*)

$\Delta G = 0$ *proceso está en equilibrio*)

Criterio de espontaneidad

ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Espontáneo a cualquier T
-	-	-	} Espontáneo a t bajas No espontáneo a t altas
		+	
+	+	+	} No espontáneo a t bajas Espontáneo a t altas
		-	
+	-	+	No espontáneo a cualquier T

TABLE 19.1 Criteria for Spontaneous Change: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Case	ΔH	ΔS	ΔG	Result	Example
1.	-	+	-	spontaneous at all temp.	$2 \text{ N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ N}_2(\text{g}) + \text{ O}_2(\text{g})$
2.	-	-	$\begin{cases} - \\ + \end{cases}$	$\begin{cases} \text{spontaneous at low temp.} \\ \text{nonspontaneous at high temp.} \end{cases}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
3.	+	+	$\begin{cases} + \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{nonspontaneous at low temp.} \\ \text{spontaneous at high temp.} \end{cases}$	$\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
4.	+	-	+	nonspontaneous at all temp.	$3 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ O}_3(\text{g})$

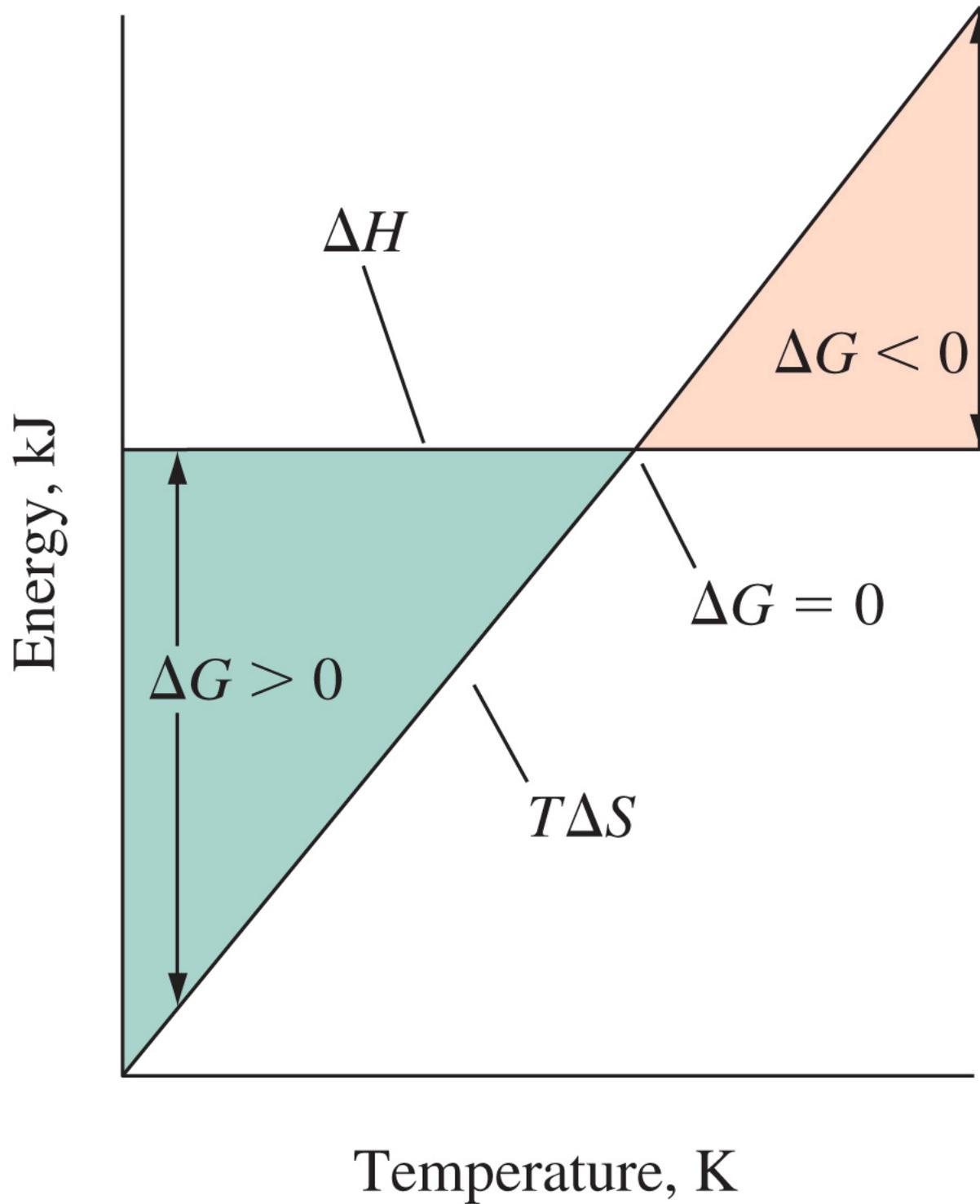
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Energía libre de formación estándar

Es la variación de la energía para una reacción en la que se forma una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma de referencia y en el estado estándar.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = \left[\sum \nu_p \Delta G_p^0 - \sum \nu_r \Delta G_r^0 \right]$$



$$\Delta G^0 \text{ y } \Delta G$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$