

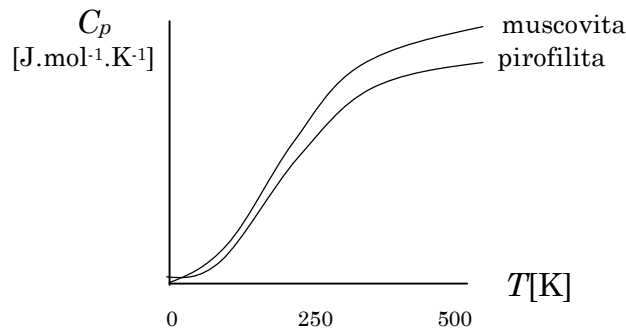
Tercera Ley de la Termodinámica + Equilibrio y Espontaneidad

1. Tercera Ley de la Termodinámica

La dependencia de la entropía con la temperatura puede de definirse de manera similar a la entalpía. En condiciones reversibles:

$$\Delta S_{T_2}^0 = \Delta S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

El calor específico de las sustancias sólidas tiende a converger a cero:



$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \int \frac{C_p}{T} dt = 0$$

Y reversiblemente:

$$dS = dQ_{rev}/T = C_p dT/T = (C_p/T)dT$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} dS = 0$$

“la entropía de una sustancia pura perfectamente cristalina es CERO en el cero absoluto de temperatura ($S_{0K} = 0$)”

0 K = -273 °C → en el cero absoluto, no existe movimiento de los átomos, y por lo tanto no existe desorden ni entropía

Esto nos permite ahora calcular entropías absolutas de la siguiente manera:

$$S_{T_2}^0 = S_{0K}^0 + \int_{0K}^T \frac{C_p}{T} dT$$

2. Equilibrio y espontaneidad

La Primera Ley nos da información respecto del balance de energía en las transformaciones físicas y reacciones químicas (la energía se conserva!!), mientras que la Segunda Ley, a través de la entropía, nos permite saber si los procesos generan o no entropía ($dS \geq 0$).

A partir de la Desigualdad de Clausius, enunciaremos la “Condición General de Equilibrio y Espontaneidad”:

$$dS \geq dQ/T$$

$$TdS - dQ \geq 0 \quad (TdS - dQ_{irrev} > 0 \text{ y } TdS - dQ_{rev} = 0)$$

De la Primera Ley, tenemos que:

$$dU = dQ - pdV$$

$$dQ = dU + pdV$$

Reemplazando la Primera Ley en la Desigualdad de Clausius, obtenemos la Condición General de Equilibrio y Espontaneidad:

$TdS - dU - pdV \geq 0$

= 0 : proceso en equilibrio (reversible)

> 0 : proceso irreversible espontáneo

Vamos a trabajar esta ecuación para: - **sistema aislado**

- temperatura constante

- temperatura y presión constantes (util!)

2.1 Sistema Aislado

Ya hemos visto este caso. Para sistema aislados y adiabáticos, tenemos que no existe flujo de calor ($dQ = 0$) y a $V = cte$, la ecuación anterior se reduce:

$$TdS \geq 0$$

$\Delta S = 0$ proceso en equilibrio (condiciones reversibles)

$\Delta S > 0$ proceso espontáneo, irreversible (genera entropía)

2.2 Sistema a Temperatura Constante

Tenemos que la Condición de Equilibrio y Espontaneidad es la siguiente:

$$TdS - dU - pdV \geq 0$$

Si diferenciamos la temperatura por la entropía (TS), tenemos:

$$\begin{aligned} d(TS) &= SdT + TdS, \text{ a } T = \text{cte}, dT = 0 \\ d(TS) &= TdS \end{aligned}$$

Reemplazando en la Condición: $d(TS) - dU - pdV \geq 0$, y reagrupando

$$- \underbrace{[dU - d(TS)]}_{dA} - pdV \geq 0$$

Definimos así una nueva función de estado llamada **Energía Libre de Helmholtz (A)**. Esta función de estado NO TIENE mayor relevancia en Ciencias de la Tierra (pocos procesos ocurren sólo a $T=\text{cte}$), pero sí en física, química, bioquímica e ingeniería química:

$$A \equiv U - TS$$

2.3 Sistema a Temperatura y Presión Constante (** importante)

La Condición de Equilibrio y Espontaneidad es:

$$TdS - dU - pdV \geq 0$$

$$\text{a } T = \text{cte: } TdS = d(TS)$$

$$\text{a } p = \text{cte: } pdV = d(pV)$$

$$\begin{aligned} d(TS) - dU - d(pV) &\geq 0 \\ - [dU + d(pV) - d(TS)] &\geq 0 \end{aligned}$$

$$\underbrace{[dU + d(pV) - d(TS)]}_{dG} \leq 0$$

Donde dG es el diferencial de una nueva función de estado que definiremos como **Energía Libre de Gibbs (G)**.

La **Energía Libre de Gibbs (G)** es la función de estado más útil de la Termodinámica en Ciencias de la Tierra, ya que comprende en forma implícita la energía interna U , la entalpía H y la entropía S . A la vez, es el resultado de la combinación de la Primera Ley con la Desigualdad de Clausius. Se define formalmente como:

$$G \equiv U + pV - TS$$

O en forma alternativa:

$$G \equiv H - TS$$

Volviendo a la expresión de Equilibrio y Espontaneidad para G (a p y T ctes), tenemos que:

$$\Delta G \leq 0$$

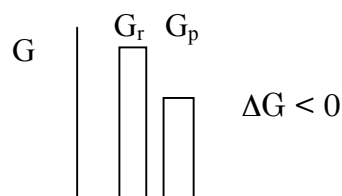
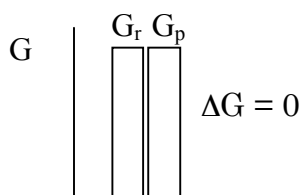
Definimos entonces, a presión y temperatura constantes:

procesos en equilibrio físico y químico, cuando $\Delta G = 0$
 procesos irreversibles, espontáneos, cuando $\Delta G < 0$
 procesos no-espontáneos, cuando $\Delta G > 0$

Ahora podemos responder las preguntas que nos hicimos empezando el curso:

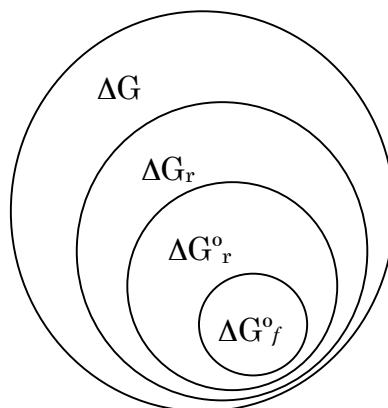
- ¿ Bajo qué condiciones los productos de una reacción estarán en equilibrio?
- ¿Si no están en equilibrio, en qué dirección se lleva a cabo la reacción?

- para reacción que está en equilibrio, la energía libre de Gibbs de los reactivos (G_r) es igual a la de los productos (G_p)
- las reacciones químicas ocurrirán espontáneamente en la dirección de la menor energía libre de Gibbs



Unidades de la energía libre de Gibbs (molar): [Joule/mol]

Lo que nos interesa, al igual que con la entalpía H, es el cambio de energía libre de Gibbs, o “Delta G” (ΔG). Existen, al igual que para ΔH , varias “jerarquías” para el Delta G de una reacción:



ΔG : delta G (simplemente, “variación en la energía libre de Gibbs”)

ΔG_r : delta G de reacción (variación de G para una reacción química)

ΔG_r° : delta G de reacción en condiciones estándar

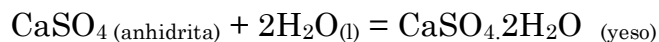
ΔG_f° : delta G de formación en condiciones estándar

Para una reacción química, al igual que con el “delta H”, el delta G (ΔG) en condiciones estándar se calcula mediante la Ley de Hess en base a los calores de formación estándar de las sustancias más simples, los cuales se obtienen por calorimetría y están tabulados. Además, se pueden calcular mediante la siguiente ecuación fundamental:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

T, p, ctes

Ejemplo Para la reacción de hidratación de la anhidrita para formar yeso, decidir si la reacción es endotérmica o exotérmica, y si es espontánea o no:



$$\Delta H_f^\circ(\text{anh}) = -1434,11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{agua}) = -285,830 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{yeso}) = -2022,63 \text{ kJ/mol}$$

$$S_f^\circ(\text{anh}) = 106,7 \text{ J/mol/K}$$

$$S_f^\circ(\text{agua}) = 69,91 \text{ J/mol/K}$$

$$S_f^\circ(\text{yeso}) = 194,1 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{anh}) = -1321,79 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{agua}) = -237,129 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{yeso}) = -1797,28 \text{ [kJ/mol]}.$$

$$\Delta H_r^{\circ} = (-2022,63) - (-1434,11 + (2) \cdot -285,830) = -16,86 \text{ kJ (exotérmica)}$$

$$\Delta S_r^{\circ} = 194,1 - 106,7 - 2(69,91) = -52,42 \text{ J/K} = -0,05242 \text{ kJ/K}$$

Ahora podemos calcular ΔG_r° de dos formas:

$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} = -16,86 - (298)(-0,05242) = -16,86 + 15,62 = -1,24 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -1797,28 - (-1321,79 + (2) \cdot -237,129) = -1,23 \text{ kJ}$$

(la reacción es espontánea)

Conclusión, el yeso es más estable que la anhidrita en presencia de agua, en condiciones de superficie terrestre (298 K, 1 bar). Es decir, la anhidrita se combina espontáneamente con el agua para formar yeso, liberando energía.

2.4 Variación de G con la variables de estado

De tal forma como $U = U(T, V)$ y $H = H(T, p)$, la energía libre de Gibbs G es función de T y p , $G = G(T, p)$. El diferencial total de G es:

$$dG(T, p) = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp$$

Diferenciando la definición de energía libre de Gibbs:

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$\text{y } dU = T dS - p dV, \text{ entonces}$$

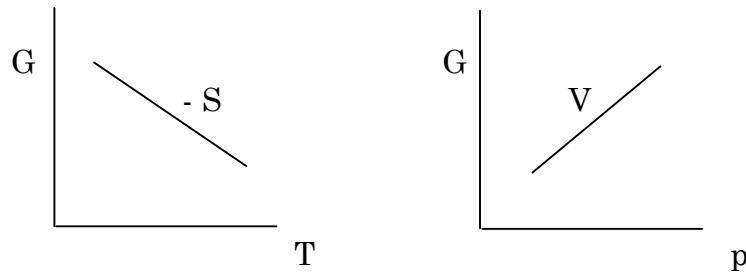
$$dG = T dS - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$dG = -S dT + V dp$$

Comparando ahora ambos diferenciales de G:

$$dG(T,p) = \underbrace{(\partial G/\partial T)_p}_{-S} dT + \underbrace{(\partial G/\partial p)_T}_V dp$$

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \qquad (\partial G/\partial p)_T = V$$



Este resultado es importante:

- Aquellos minerales (fases) con mayor entropía serán más estables a mayor T
- Aquellos minerales (fases) con menor volumen serán más estables a mayor P

2.5 Dependencia del ΔG con la Temperatura

$$G = U - TS + pV$$

$$G = H - TS$$

$$G = H + T(\partial G/\partial T)_p \quad \text{dividiendo por } T$$

$$G/T = H/T + (\partial G/\partial T)_p \quad \text{despejando } (\partial G/\partial T)_p$$

$$\underbrace{(\partial G/\partial T)_p - G/T}_{T(\partial(G/T)/\partial T)_p} = -H/T$$

$$T(\partial(G/T)/\partial T)_p$$

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

$(\partial(\Delta G/T)/\partial T)_p = -\Delta H/T^2$

Ecuación de Gibbs-Helmholtz

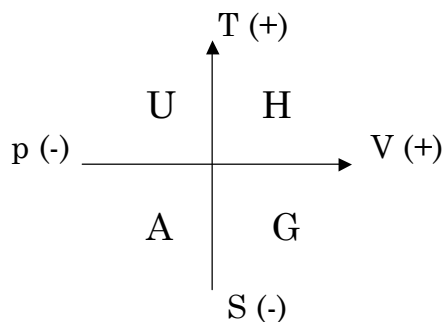
La ecuación de Gibbs-Helmholtz nos permite calcular el valor de “delta G” de una reacción o cambio físico a temperaturas distintas a las standard, y a partir de datos standard. En su forma integrada definida:

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = \frac{\Delta G^0_{298K}}{298K} - \int_{298K}^T \frac{\Delta H^0_{298K}}{T^2} dT$$

Suponiendo ΔH constante para el intervalo de temperatura, y $p = \text{cte} = 1 \text{ bar}$.

2.6 Las 4 ecuaciones fundamentales de la Termodinámica

Corresponden a las expresiones diferenciales de las cuatro funciones de estado más importantes en Termodinámica (U, H, A, y G), en función de las variables de estado. Pueden obtenerse fácilmente mediante la siguiente regla nemotécnica:



$$dU = -pdV + TdS$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$dA = -pdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

Estas ecuaciones son importantes, ya que nos permiten obtener las **Relaciones de Maxwell** de la Termodinámica, en base a sus derivadas cruzadas:

$$-(\partial p / \partial S)_V = (\partial T / \partial V)_S$$

$$(\partial V / \partial S)_P = (\partial T / \partial p)_V$$

$$(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$$

$$(\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial p)_T$$