

Guía de Contenido

Unidad: Introducción a la Termodinámica

Tema 2. Leyes de la Termodinámica.

APRENDIZAJES ESPERADOS TERMODINÁMICA:

- Explicar procesos espontáneos y no espontáneos que ocurren en las reacciones químicas y su relación con la entropía como función termodinámica.
- Predecir la espontaneidad, o no espontaneidad y el equilibrio de una reacción química mediante las variaciones de energía libre.

Segundo Principio de la Termodinámica.

En un sistema cerrado en el que transcurre una reacción, llega un momento en que las propiedades del sistema, (presión, temperatura, volumen, etc.) dejan de variar y permanecen constantes, se dice entonces que se ha alcanzado el equilibrio. No hay cambio microscópicos, pero es un equilibrio dinámico, (con la misma velocidad con que se forman los productos, desaparecen para volver a dar los reactivos).

La variación de entalpía de una reacción (ΔH), nos dirá si esa reacción es endotérmica o exotérmica, pero no nos dirá si la reacción tendrá lugar de forma espontánea desde los reactivos hasta la formación de los productos. Todos los procesos tienen una dirección espontánea de preferencia que no puede ser explicada por el primer principio de la termodinámica.

Es importante establecer los criterios que permitan prever si una reacción química puede llevarse a cabo de forma espontánea y en caso de que lo sea, determinar las proporciones de los productos de la reacción cuando se alcance el equilibrio.

Para ello tendremos el segundo principio de la Termodinámica el cual se ocupa de la espontaneidad de los procesos, ya sean físicos y/o químicos. Para ello, se define una nueva función de estado que se denomina **entropía** (S), que da cuenta del desorden de un sistema. Cuanto más desordenado o aleatorio es un sistema, más crece la entropía.

Si la transformación es reversible y el sistema pasa de un estado 1 a un estado 2, la variación de entropía correspondiente será:

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

Si el proceso es reversible se realiza a temperatura constante:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}$$

Donde Q es el calor transferido en un sistema a la temperatura (T en grados Kelvin).

Dado que a temperatura constante (proceso reversible isoterma), la variación de energía interna será nula:

$$\Delta U = 0 = Q_{rev} - W_{rev}$$
$$Q_{rev} = W_{rev}$$

Puesto que en la práctica todos los procesos o transformaciones de un sistema son irreversibles, puede demostrarse que $W_{rev} > W_{irrev}$ y por tanto:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} > \frac{\Delta Q_{irrev}}{T} > 0$$

Lo que nos indica que la entropía de un sistema aislado en el que sucede una transformación siempre aumenta.

Prescindiendo de otras consideraciones matemáticas, y a escala microscópica, la entropía se interpreta como una medida del grado de desorden molecular del sistema, es decir, cuanto mayor sea el orden interno del sistema, menor será su entropía; si el desorden aumenta, la entropía aumenta y viceversa.

Por ejemplo:

- a) **Cambio de estado:** Para la misma sustancia siempre se cumplirá que:

$$S (\text{sólido}) < S (\text{líquido}) < S (\text{gaseoso})$$

Ya que las partículas del gas siempre estarán más desordenadas que las del sólido.

- b) **Disolución de un sólido en un líquido:** como al disolverse el sólido se rompe su estructura cristalina, el desorden aumenta y por tanto, la entropía de la disolución será mayor que la suma de las entropías de sus componentes:

$$S (\text{disolución}) > S (\text{sólido}) + S (\text{solvente})$$

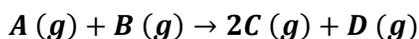
- c) **Mezcla de gases:** La entropía de la mezcla es mayor, que la suma de las entropías de los gases por separado:

$$S (\text{mezcla gases}) > S (\text{gas1}) + S (\text{gas2}) + \dots$$

- d) **Aumento de temperatura:** Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética de sus partículas por lo que aumentará el desorden, es decir:

$$S (\text{sustancia a } T \text{ alta}) > S (\text{sustancia a } T \text{ más baja})$$

- e) **Reacciones químicas en las que aumenta la cantidad de sustancia (el número de moles):** si dados los coeficientes estequiométricos de una reacción química, se observa que el número de moles de los productos aumenta con respecto al de los reactivos, la entropía aumentará, por ejemplo, en la reacción genérica:



Vemos que dos moles totales de reactivos (1 de A y 1 de B) se transforman en (2 de C y 1 de D), por lo que:

$$S (\text{productos}) > S (\text{reactivos})$$

El segundo principio de la termodinámica afirma que la entropía (o desorden), de un sistema aislado nunca puede decrecer.

Por lo tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio.

$$\Delta S_{\text{sistema aislado}} \geq 0$$

Por lo que la entropía de una reacción o proceso puede disminuir siempre y cuando aumente la entropía de los alrededores lo suficiente para que:

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Como sistema aislado se toma el Universo (nuestra reacción más los alrededores), de modo que:

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

Por ejemplo la congelación del agua ocurre espontáneamente a temperaturas inferiores a 0°C (con lo que disminuye su entropía al ser un sistema más ordenado), pero entonces, el entorno, que recibe energía calorífica del agua, aumentará su entropía. Lo que exige el segundo principio de la termodinámica es que la variación total de la entropía del sistema aislado sea positiva.

Espontaneidad de los procesos químicos, energía de Gibbs.

Uno de los objetivos fundamentales de los químicos es poder predecir si una reacción química es o no posible, saber con anticipación si al mezclar ciertos reactivos ellos van a formar algún producto.

Por la segunda ley de la termodinámica sabemos que un proceso es espontáneo cuando la variación de entropía (ΔS) del universo es mayor que cero. Para calcular ΔS del universo se necesita conocer el ΔS del entorno, pero como este último parámetro es difícil de determinar se ha optado por otro parámetro termodinámico llamado energía libre o energía de Gibbs (G).

Si se considera un sistema en estudio como una reacción química que ocurre a presión constante liberando energía ($\Delta H < 0$), el calor emitido es absorbido por las moléculas del entorno aumentando su entropía. Por otra parte, si el entorno tiene una temperatura (T) alta, la transferencia de calor desde el

sistema al entorno será menor, por lo tanto, el efecto sobre el aumento de la entropía del entorno también será menor.

Como el proceso es exotérmico, matemáticamente estos hechos se relacionan de acuerdo:

$$\Delta H_{entorno} = -\Delta H_{sistema} \quad (1)$$

Como el sistema y el entorno están a la misma temperatura se cumple que:

$$\Delta S_{entorno} = \Delta H_{entorno}/T = -\Delta H_{sistema}/T \quad (2)$$

Como es un proceso espontáneo se debe cumplir con la siguiente condición:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se obtiene:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} - \Delta H_{sistema}/T \quad (4)$$

Reordenando la ecuación (4), multiplicando cada miembro de la ecuación por T, resulta:

$$T * \Delta S_{universo} = -[\Delta H_{sistema} - T * \Delta S_{sistema}] \quad (5)$$

Cuando ocurre un proceso espontáneo el término $T * \Delta S_{universo} > 0$, es el parámetro para energía libre (ΔG) o energía libre de Gibbs. Lo anterior implica que $\Delta H_{sistema} - T * \Delta S_{sistema} < 0$ s, así:

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T * \Delta S_{sistema} < 0 \quad (6)$$

Como todo ocurre en el sistema se omite los subíndices, obteniendo como ecuación general para energía de Gibbs:

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

El término $T * \Delta S$ representa el desorden del sistema cuando ocurre el cambio. Es una energía que no es aprovechable por el sistema y por ello resta a ΔH . Luego, ΔG es lo que queda de energía disponible para efectuar trabajo.

Lo más importante es que ΔG está relacionado con la espontaneidad de un proceso. Existen 3 alternativas a presión y temperatura constantes:

- Si $\Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontáneo; la reacción ocurrirá.
- Si $\Delta G = 0 \rightarrow$ alcanza el equilibrio; sin cambio.
- Si $\Delta G > 0 \rightarrow$ proceso no espontáneo; la reacción no ocurrirá.

Todo sistema tiene a alcanzar el equilibrio. Teniendo en cuenta que la temperatura debe estar en escala absoluta (Kelvin) y que por lo tanto no puede ser negativa, se pueden distinguir 4 casos diferentes:

Caso	ΔH	ΔS	Tipo de R(x)	ΔG	Situación
1	-	+	Exotérmica	-	Espontánea a cualquier temperatura. Tiende al desorden
2	-	-	Exotérmica	+/-	Espontánea a temperaturas bajas. Tiende al orden.
3	+	+	Endotérmica	+/-	Espontánea a temperaturas altas. Tiende al desorden.
4	+	-	Endotérmica	+	Nunca será espontánea. Tiende al orden.

BIBLIOGRAFÍA

- Cabello Bravo, M., (2014). Química 3° – 4° medio (Texto Estudiante). Ediciones Cal y Canto.
- Contreras Slotosch, M. y col., (2010). Química 3° medio (Texto Estudiante). 3ra Ed., Santiago, Chile: Editorial Zig-Zag.
- López Vivar, J. y Águila Garay, E. (2002). *Química 3° medio (Texto Estudiante)*. Santiago, Chile: Santillana del Pacífico.