

Tema 4

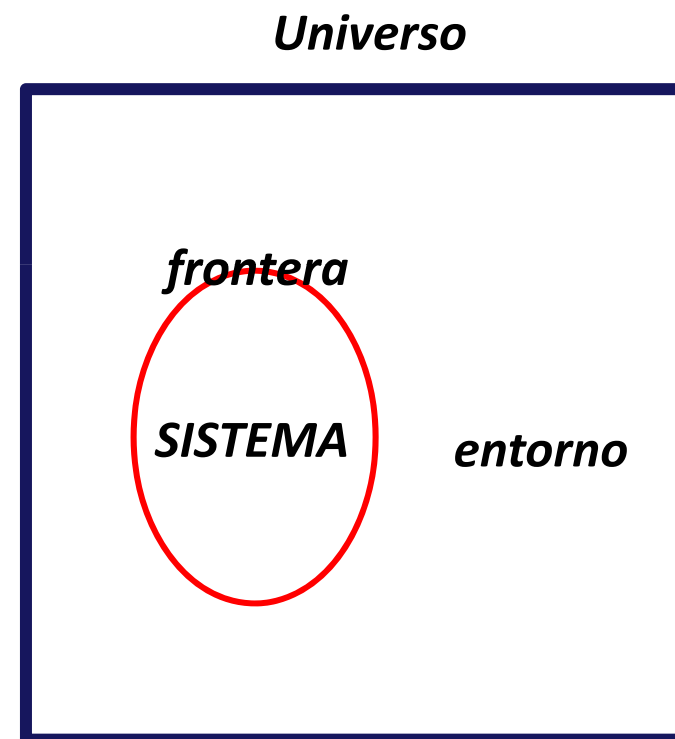
TERMOQUÍMICA

- Conceptos básicos
 - Trabajo de expansión-compresión
- Ley Cero de la Termodinámica
- Primer Principio de la Termodinámica
- Entalpía
- Entropía: Segundo y Tercer Principio de la Termodinámica
- Energía de Gibbs

Conceptos básicos

EL SISTEMA

- **Sistema**: parte del universo en que estamos interesados.
- **Entorno o medio**: el resto del universo.
- El sistema y el entorno están separados por la **frontera o paredes**, que puede ser real o imaginaria.



Conceptos básicos

TIPOS DE FRONTERAS

- **Impermeable**: no permite el paso de materia a través de ella.
- **Semipermeable**: permite el paso de algunos tipos de partículas pero no de otras.
- **Rígida**: no permite cambios de volumen en el sistema.
- **Adiabática**: no permite el flujo de calor.
- **Diatérmica**: permite el flujo de calor.

Conceptos básicos

TIPOS DE SISTEMAS

- **Abierto**: puede intercambiar materia, calor y trabajo con el medio.
- **Cerrado**: su frontera es impermeable. No puede intercambiar materia con el medio. Puede intercambiar calor y trabajo.
- **Adiabático**: su frontera es impermeable y adiabática. No puede intercambiar materia ni calor con el medio. Puede intercambiar trabajo.
- **Aislado**: su frontera es impermeable, adiabática y rígida. No puede intercambiar materia ni calor ni trabajo con el medio.

Conceptos básicos

FUNCIONES DE ESTADO

- También llamadas *variables de estado*.
- Son propiedades físicas cuantitativas que dependen del estado en que se encuentre el sistema.
- Algunas son las propiedades físicas usuales de la mecánica: presión, volumen, masa, energía, ... En Termodinámica se definen otras nuevas como la temperatura o la entropía, y también se definen otras funciones de estado que son combinaciones de las anteriores: entalpía, energía de Gibbs, ...
- Sus variaciones en un proceso ***solo dependen de los estados inicial y final del proceso***, sin que importe el camino seguido para pasar de uno a otro.

Conceptos básicos

FUNCIONES DE CAMINO

- Su valor en un proceso *depende del camino seguido* por el sistema para pasar del estado inicial al final.
- Sus efectos se manifiestan a través de la frontera.
- Las principales funciones de camino son el **calor** y el **trabajo**.

Conceptos básicos

PROPIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

- Una propiedad es **extensiva** si su valor depende del tamaño del sistema. *Ejemplo:* volumen, masa, energía, calor, trabajo, número de moles, ...
- Una propiedad es **intensiva** si su valor es independiente del tamaño del sistema. *Ejemplo:* densidad, temperatura, presión, ...
- El cociente de dos propiedades extensivas es una propiedad intensiva.
- **Propiedades molares:** son propiedades intensivas que resultan de dividir una propiedad extensiva entre el número de moles del sistema.

Conceptos básicos

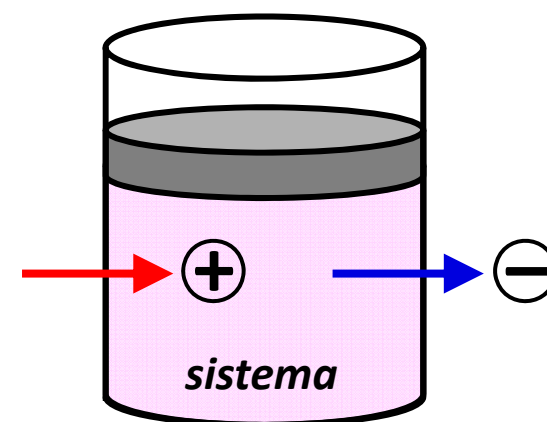
ESTADO TERMODINÁMICO

- El estado termodinámico de un sistema viene definido por el valor de todas sus funciones de estado (P , T , V , etc.), incluyendo las variables necesarias para definir la composición del sistema.
- No todas las variables termodinámicas son independientes, ya que una vez definidas algunas de ellas las otras pueden obtenerse en función de éstas, mediante una ecuación de estado.

Conceptos básicos

CALOR Y TRABAJO

- **Calor (Q):** cantidad de energía que fluye entre el sistema y el medio en virtud de una diferencia de temperatura.
- **Trabajo (W):** cantidad de energía requerida para que una fuerza produzca el desplazamiento de un cuerpo una determinada distancia.
- **Criterio de signos:** el calor se define como positivo cuando fluye hacia el sistema, y el trabajo se define como positivo cuando se realiza sobre el sistema.



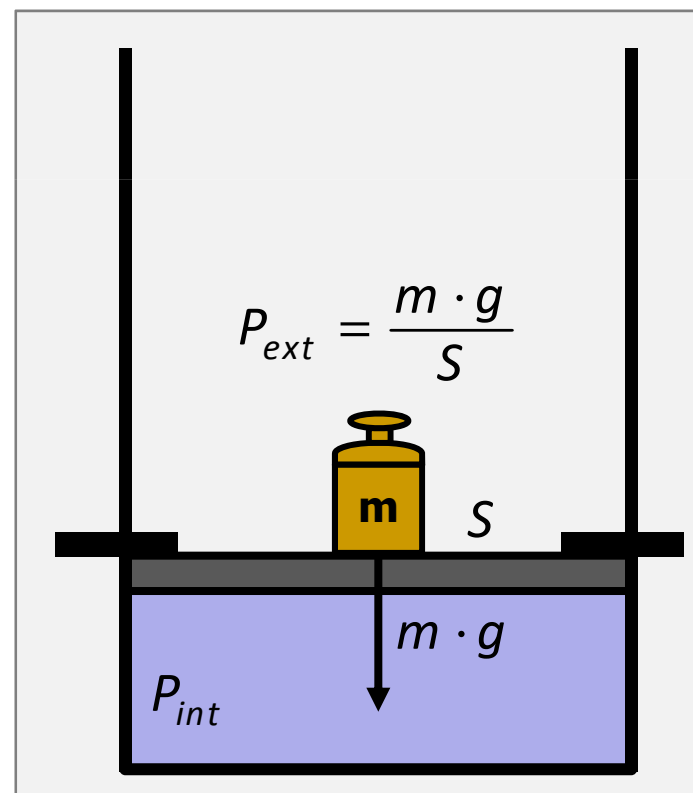
Trabajo de expansión/compresión

- Trabajo (W): se dice que una fuerza $\vec{F}$ realiza trabajo cuando produce un desplazamiento de un cuerpo una distancia $\vec{d}$.
- El **trabajo de expansión/compresión (o trabajo PV)** que intercambia un sistema con el medio viene dado por:

$$W = \vec{F} \cdot \vec{d} = \frac{F}{S} \cdot S \cdot d = P_{ext} \cdot (V_i - V_f)$$

$$W = -P_{ext} \cdot \Delta V$$

donde P_{ext} es la presión externa de oposición, es decir, la presión que ejerce el medio sobre el sistema.



Trabajo de expansión/compresión

- En forma integral:

$$dW = -P_{ext} \cdot dV \rightarrow W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV$$

La integral depende del camino seguido para pasar del estado i hasta el f .

- Si $W > 0$ el entorno realiza trabajo sobre el sistema; si $W < 0$ el sistema realiza trabajo sobre el entorno.

Trabajo de expansión/compresión

Expansión/compresión isotérmica en una etapa

- **Ejercicio:** calcula el trabajo que se realiza cuando se expanden 0.100 moles de He a 298 K desde un volumen inicial de 1.00 L hasta un volumen final de 2.00 L, frente a una presión externa de 1.22 atm.

$$\begin{aligned} W &= -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V = -1.22 \text{ atm} \cdot (2.00 - 1.00) \text{ L} = -1.22 \text{ atm L} = \\ &= -1.22 \text{ atm L} \frac{1 \text{ J}}{9.8692 \cdot 10^{-3} \text{ atm L}} = -124 \text{ J} \end{aligned}$$

El signo negativo indica que el gas al expandirse realiza trabajo sobre el entorno (el sistema pierde energía).

Trabajo de expansión/compresión

Expansión/compresión isotérmica en una etapa

- **Ejercicio:** calcula el trabajo que se realiza cuando se comprimen 0.1 moles de He a 298 K, desde un volumen de 2 L hasta un volumen de 1 L, frente a una presión externa de 2.44 atm (*la presión tiene que ser mayor*):

$$W = -P_{ext} \cdot (V_f - V_i) = -2.44 \text{ atm} \cdot (1 - 2) \text{ L} = +2.44 \text{ atm L} = +247 \text{ J}$$

El signo positivo indica que el entorno realiza trabajo sobre el sistema (gana energía).

Trabajo de expansión/compresión

Expansión y compresión isotérmica en infinitas etapas (reversible)

- Trabajo de expansión/compresión isotérmica en infinitas etapas (proceso reversible):

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} P_{int} \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- Es el trabajo máximo que puede realizar el sistema sobre el medio en la expansión isotérmica.
- Es el trabajo mínimo que debe realizar el medio sobre el sistema en la compresión isotérmica.

Ley Cero de la Termodinámica

- Por definición, dos sistemas que están en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura.
- **Ley Cero de la Termodinámica:** dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero lo están entre sí.
- Si dos sistemas que no están en equilibrio térmico entre sí se ponen en contacto a través de una frontera diatérmica (es decir, no adiabática), se produce un flujo de calor desde el sistema de mayor temperatura al de menor temperatura, hasta que se igualan.
- La Ley Cero permite medir temperaturas por comparación.

Ley Cero de la Termodinámica

- *Ley de conservación de la energía:* en las interacciones entre el sistema y el entorno, la energía total permanece constante.
- Si solo se intercambia energía en forma de calor:

$$\Delta Q_{total} = 0$$

$$Q_{sistema} + Q_{entorno} = 0$$

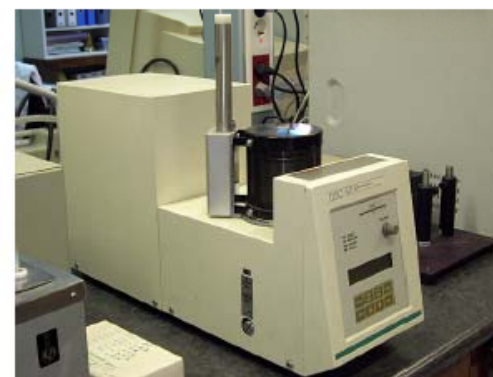
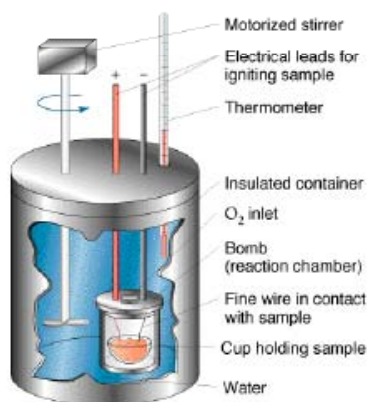
El calor que pierde el sistema lo gana el entorno y viceversa

Ley Cero de la Termodinámica

- El calor intercambiado entre el sistema y el medio se mide a través de los cambios de temperatura que experimentan.
- La medida se realiza mediante un *calorímetro*.
- La relación entre el cambio de temperatura medido en el calorímetro y el calor transferido es:

$$\delta q = C_{cal} \cdot \delta T \rightarrow Q = C_{cal} \cdot \Delta T$$

donde C_{cal} es la *capacidad calorífica del calorímetro*.



Ley Cero de la Termodinámica

CAPACIDAD CALORÍFICA

- Es una propiedad de camino estrechamente ligada a la medida de la transferencia de calor entre un sistema cerrado y el medio.
- *Capacidad calorífica de un sistema:* cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura del sistema.

- *Capacidad calorífica:*

$$C = \frac{\delta q}{\delta T} \quad [\text{J/K}]$$

- *Capacidad calorífica molar:*

$$C_m = \frac{C}{\text{mol}} \quad [\text{J/K} \cdot \text{mol}]$$

- *Calor específico:*

$$C_e = \frac{C}{\text{gramo}} \quad [\text{J/K} \cdot \text{g}]$$

$$Q = C \cdot \Delta T = n \cdot C_m \cdot \Delta T = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

Ley Cero de la Termodinámica

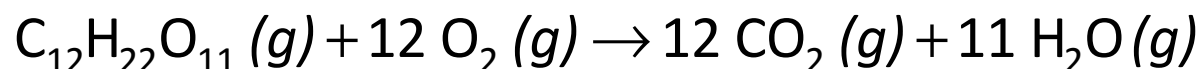
- *Ejercicio:* calcula la energía necesaria para elevar la temperatura de 1 kg de agua de 20 °C a 100 °C, a una presión de 1 atm.
Dato: el calor específico del agua en ese rango de temperaturas es 1 cal g⁻¹ °C⁻¹.

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T = 1000 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \cdot (100 - 20) \text{ °C} = \\ = 80000 \text{ cal} = 80.000 \text{ kcal}$$

El signo positivo significa que el sistema recibe energía en forma de calor

Ley Cero de la Termodinámica

- *Ejercicio:* la combustión de 1.010 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de 24.92 °C a 28.33 °C. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es de 4.90 kJ/K. ¿Cuál es el calor de combustión de la sacarosa expresado en kJ/mol?



$$\Delta Q_{total} = 0 \rightarrow Q_{reacción} + Q_{calorímetro} = 0 \rightarrow Q_{reacción} = - Q_{calorímetro}$$

$$Q_{cal} = C_{cal} \cdot \Delta T = 4.90 \text{ kJ K}^{-1} \cdot (28.33 - 24.92) \text{ K} = 16.7 \text{ kJ}$$

$$Q_{reacción} = - Q_{cal} = - 16.7 \text{ kJ}$$

1.010 g de sacarosa desprenden (signo negativo) 16.7 kJ. Un mol de sacarosa desprenderá:

$$Q_{reacción,mol} = -16.7 \text{ kJ} \cdot 342 \text{ g mol}^{-1} / 1.010 \text{ g} = -5655 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ley Cero de la Termodinámica

- *Ejercicio:* un trozo de hierro de 465 g se saca de un horno y se sumerge en 375 g de agua en un recipiente aislado. La temperatura del agua aumenta de 26 °C a 87 °C. Si el calor específico del hierro es 0.45 J g⁻¹ K⁻¹ y el del agua 1 cal g⁻¹ °C⁻¹, calcula la temperatura a la que se encontraba el horno.

$$Q_{Fe} = - Q_{agua}$$

$$Q_{Fe} = m_{Fe} \cdot C_{e,Fe} \cdot \Delta T_{Fe} = 465 \text{ g} \cdot 0.45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (87 - T)^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{aligned} Q_{agua} &= m_{agua} \cdot C_{e,agua} \cdot \Delta T_{agua} = 375 \text{ g} \cdot 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot (87 - 26)^{\circ}\text{C} = \\ &= 375 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot (87 - 26)^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

$$465 \text{ g} \cdot 0.45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (87 - T)^{\circ}\text{C} = -375 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot (87 - 26)^{\circ}\text{C}$$

$$T = 545 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Primer Principio de la Termodinámica

- En un sistema cerrado, la suma del calor y el trabajo intercambiados con el medio es igual a la variación de una función de estado: la **energía interna** del sistema (U):

$$dU = dQ + dW \rightarrow \Delta U = Q + W$$

- Como consecuencia, si se aplica a un sistema aislado como el Universo:

$$\Delta U_{\text{univ}} = 0 \quad \text{Ley de conservación de la energía}$$

Primer Principio de la Termodinámica

Calor intercambiado a volumen constante

- En sistemas cerrados que solo pueden realizar trabajo PV:

$$dU = dQ + dW = dQ - P_{ext} \cdot dV$$

- Si se trabaja en un sistema con frontera rígida ($V = \text{cte}$):

$$dV = 0 \rightarrow dU = (dQ)_V \rightarrow \Delta U = Q_V$$

- *En un sistema cerrado que solo puede realizar trabajo PV y que permanece con volumen constante, el calor intercambiado coincide con la variación de la energía interna.*

$$\Delta U = Q_V$$

Primer Principio de la Termodinámica

Calor intercambiado a presión constante

- En sistemas cerrados que solo pueden realizar trabajo PV , que puedan variar de volumen y se encuentren a una presión constante P :

$$P = P_{int} = P_{ext}$$

$$dU = dQ + dW = dQ - P_{ext} \cdot dV = (dQ)_p - P \cdot dV$$

$$(dQ)_p = dU + P \cdot dV = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

- Se define la **entalpía del sistema** como:

$$H = U + PV$$

de manera que la **variación de entalpía** viene dada por:

$$dH = (dQ)_p \rightarrow \Delta H = Q_p$$

Entalpía

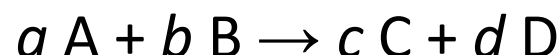
Calor intercambiado a presión constante

- *En un sistema cerrado que solo puede realizar trabajo PV y que permanece con presión constante, el calor intercambiado coincide con la variación de entalpía.*
- La variación de entalpía en un cambio de estado es independiente del camino seguido (función de estado).
- No hay un origen de entalpías definido.
- En general, la entalpía es una función de la presión y de la temperatura.

Entalpía

Entalpía de reacción

- La **entalpía de reacción** es la variación de entalpía que acompaña a una reacción química en las condiciones que tiene lugar, considerando un grado de avance de la reacción igual a 1 mol.
- Para una reacción:



$$\Delta H_{T,P} = c \cdot H_{m,T,P}(C) + d \cdot H_{m,T,P}(D) - a \cdot H_{m,T,P}(A) - b \cdot H_{m,T,P}(B)$$

donde $H_{m,T,P}(X)$ es la entalpía molar de la especie X pura a la temperatura T y a la presión P .

- En general:

$$\Delta H_{m,T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,T,P}(i) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_i < 0 \text{ reactivos} \\ \nu_i > 0 \text{ productos} \end{array} \right.$$

Entalpía

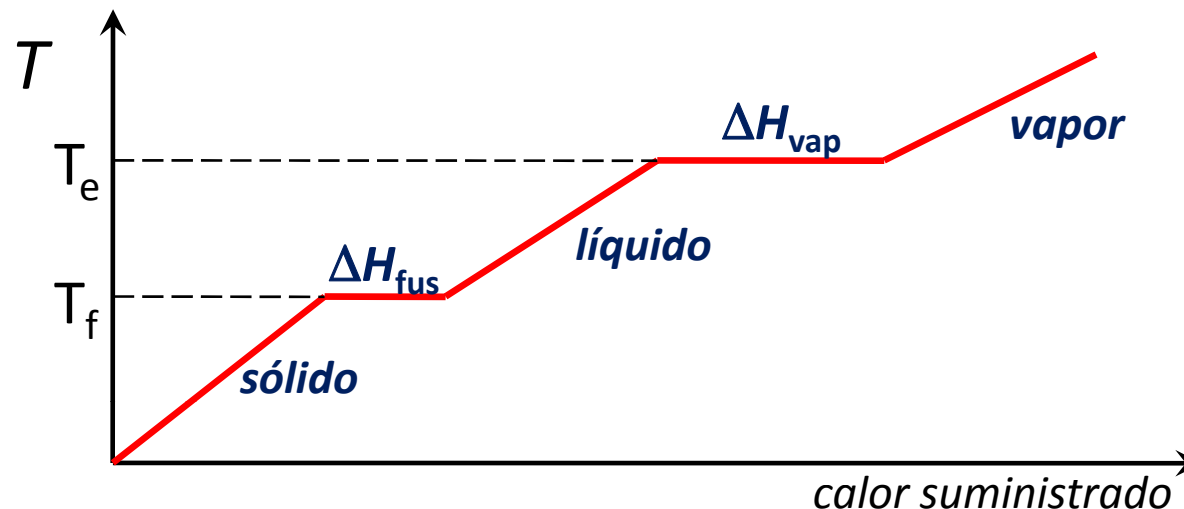
Entalpía de cambio de fase

- **Entalpía de cambio de fase:** es la variación de entalpía que acompaña a un cambio de fase en el sistema.

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{líquido}}$$

$$\Delta H_{\text{fusión}} = H_{\text{líquido}} - H_{\text{sólido}}$$

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{sólido}} = \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{vaporización}}$$



Entalpía

Estado normal de las sustancias puras

- El *estado normal o estándar* de un sólido o líquido puro es el estado correspondiente a una presión de 1 bar.
- Para gases, el estado normal es el estado en que $P = 1$ bar y el gas se comporta como un gas ideal.
- El estado normal se denota con un superíndice $^{\circ}$ y el valor de la temperatura como subíndice. Por ejemplo, el volumen molar normal de una sustancia pura a 300 K se denota como $V_{m,300K}^{\circ}$.

Entalpía

Entalpías normales de reacción

- **Entalpía normal de reacción:** es la entalpía de reacción para la transformación de reactivos puros en sus estados normales en productos puros en sus estados normales, considerando un grado de avance de la reacción igual a 1 mol.

$$\Delta H_{m,T}^{\circ} = \sum_i \nu_i H_{m,T}^{\circ}(i) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_i < 0 \text{ reactivos} \\ \nu_i > 0 \text{ productos} \end{array} \right.$$

Entalpía

Entalpías normales de formación

- **Entalpía normal de formación:** variación de entalpía que acompaña a la formación de una sustancia en su estado normal a partir de sus elementos separados y en sus estados de referencia. Se denota como: $\Delta_f H_T^\circ$.
- El **estado de referencia o fase de referencia** de un elemento a la temperatura T es la forma más estable del elemento a esa temperatura y a la presión de 1 bar.
- **Ejemplo:** la entalpía normal de formación del formaldehído gaseoso, $\text{H}_2\text{CO} (g)$, a 307 K es la entalpía normal de la reacción:
$$\text{C}(\text{grafito}, T, P^\circ) + \text{H}_2(\text{gas ideal}, T, P^\circ) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gas ideal}, T, P^\circ) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}(\text{gas ideal}, T, P^\circ)$$
- Por definición, la entalpía normal de formación de un elemento en su forma de referencia es nula.

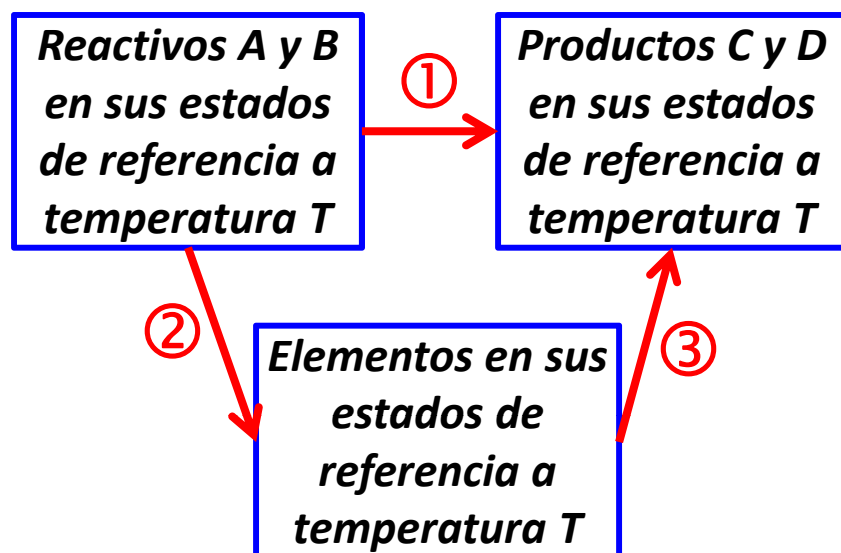
Entalpía

Relación entre las entalpías normales de reacción y formación

- La entalpía normal de una reacción química $\Delta H_{m,T}^{\circ}$ puede escribirse en términos de las entalpías de formación:

$$\Delta H_{m,T}^{\circ} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_{m,T}^{\circ}(i)$$

- Para una reacción: $a A + b B \rightarrow c C + d D$

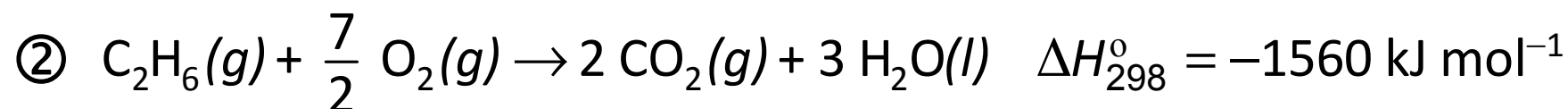
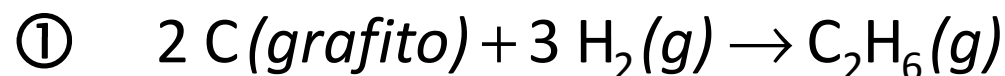


$$\begin{aligned}\Delta H_{m,T}^{\circ}(1) &= \Delta H_{m,T}^{\circ}(2) + \Delta H_{m,T}^{\circ}(3) = \\ &= -a \cdot \Delta_f H_{m,T}^{\circ}(A) - b \cdot \Delta_f H_{m,T}^{\circ}(B) + \\ &\quad + c \cdot \Delta_f H_{m,T}^{\circ}(C) + d \cdot \Delta_f H_{m,T}^{\circ}(D)\end{aligned}$$

Entalpía

Ley de Hess

- La entalpía normal de una reacción es la suma de las entalpías de las reacciones en que puede subdividirse.
- *Ejemplo:* la entalpía de formación del gas etano a 25 °C es muy difícil de medir directamente, pero fácil de obtener a partir de las entalpías de combustión del C(grafito), del H₂ y del propio etano:



Entalpía

Ley de Hess

- Usando la definición $\Delta H_{m,298}^{\circ} = \sum_i \nu_i H_{m,298}^{\circ}(i)$ para cada una de las reacciones y combinándolas con los coeficientes apropiados:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6, g) &= \Delta H_{m,298}^{\circ}(1) = \\ &= -\Delta H_{m,298}^{\circ}(2) + 2 \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(3) + 3 \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(4) = \\ &= -(-1560) + 2(-393.5) + 3(-286) \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= -85 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Entalpía

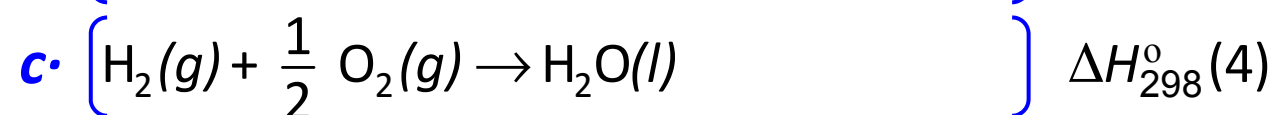
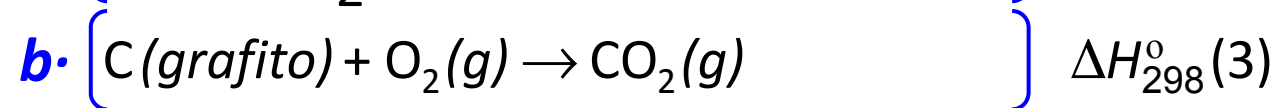
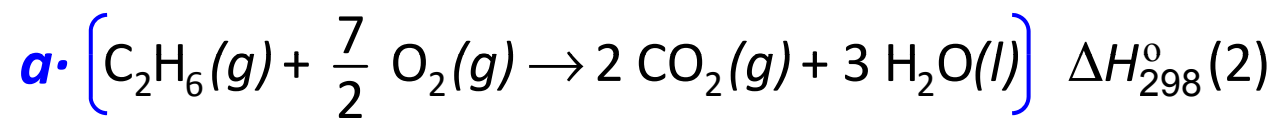
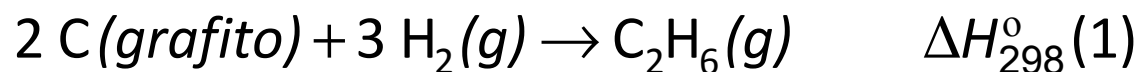
Ley de Hess

- Para obtener los coeficientes de combinación de las ecuaciones, el método más general consiste en plantear un sistema de ecuaciones.
- Se escriben las reacciones que se deseen combinar en el orden que corresponda a los datos de sus entalpías de reacción.
- Se multiplican por coeficientes a determinar.
- Se escribe la reacción final ajustada.
- Se plantea una ecuación de balance de materia por cada especie química que aparezca en el conjunto de las ecuaciones.
- Se resuelve el sistema de ecuaciones resultante.

Entalpía

Ley de Hess

- *Ejemplo:* consideremos de nuevo la reacción de formación del etano:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) &= \Delta H_{m,298}^{\circ}(1) = \\ &= a \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(2) + b \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(3) + c \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(4) \end{aligned}$$

Entalpía

Ley de Hess

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{C (grafito):} & -2 = b \cdot (-1) \\ \text{H}_2 (g): & -3 = c \cdot (-1) \\ \text{C}_2\text{H}_6 (g): & 1 = a \cdot (-1) \\ \text{O}_2 (g): & 0 = a \cdot (-7/2) + b \cdot (-1) + c \cdot (-1/2) \\ \text{CO}_2 (g): & 0 = a \cdot 2 + b \cdot 1 \\ \text{H}_2\text{O (l):} & 0 = a \cdot 3 + c \cdot 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = -1 \\ b = 2 \\ c = 3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m,298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6, g) &= \Delta H_{m,298}^{\circ}(1) = \\ &= -\Delta H_{m,298}^{\circ}(2) + 2 \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(3) + 3 \cdot \Delta H_{m,298}^{\circ}(4) = \\ &= -(-1560) + 2(-393.5) + 3(-286) \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= -85 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entalpía

Variación con la temperatura

- La variación de entalpía de un *sistema* con la temperatura, cuando la presión permanece constante, es igual a la capacidad calorífica a presión constante (C_p).

$$C = \frac{dq}{dT}$$

- $V = \text{cte}$: $Q_v = \Delta U$

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v \rightarrow (\Delta U_{T_2, v}) - (\Delta U_{T_1, v}) = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

- $P = \text{cte}$: $Q_p = \Delta H$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \rightarrow (\Delta H_{T_2, p}) - (\Delta H_{T_1, p}) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Entalpía

Variación con la temperatura

- La variación de entalpía de una **reacción** con la temperatura, cuando la presión permanece constante, viene dada por:

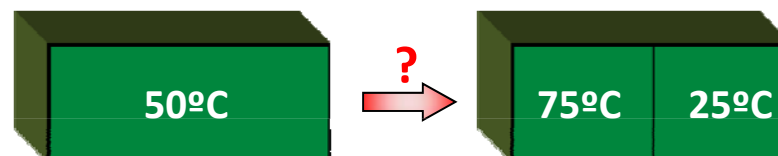
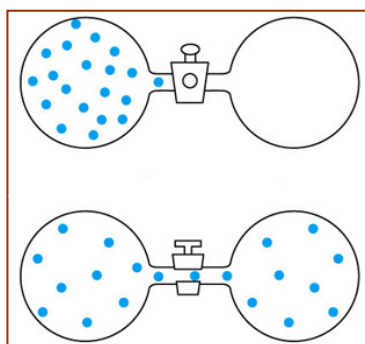
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_m(i)}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_i C_{P,m}(i)$$

$$(\Delta H_{T_2,P}) - (\Delta H_{T_1,P}) = \sum_i \nu_i \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}(i) dT$$

donde $C_{P,m}(i)$ es la capacidad calorífica molar de la sustancia i a la presión P .

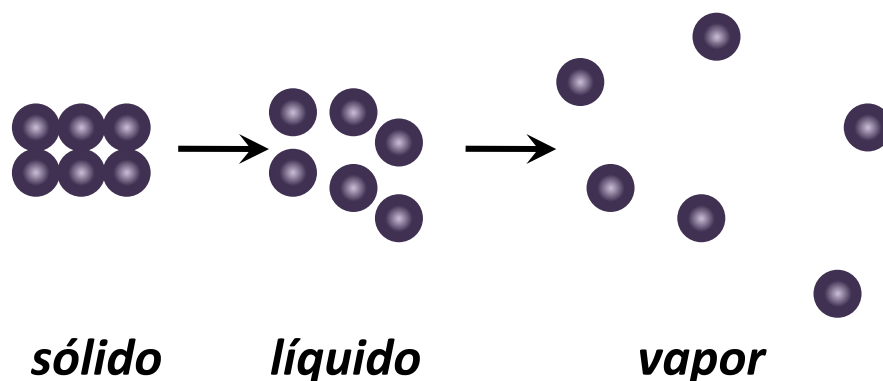
Entropía

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



- Las reacciones químicas espontáneas son aquéllas en las cuales hay un **AUMENTO GLOBAL DE LA ENTROPÍA** (“desorden”).
- Cuanto mayor es el número de configuraciones de las partículas (átomos, iones, moléculas...) entre los niveles de energía, mayor es la entropía del sistema.

Entropía

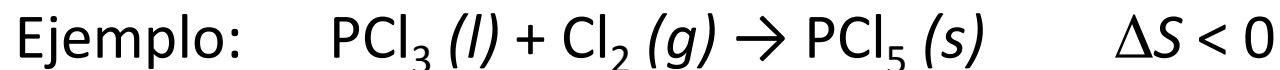


$$S_v > S_l > S_s$$

- **Entropía (S)** {
 - Función de estado
 - Propiedad extensiva
 - Unidades: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

- **Variación de entropía:**

$$dS = \left(\frac{dq}{T} \right)_{rev} \longrightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$



Entropía

Segundo Principio de la Termodinámica

- En la naturaleza se observa que hay fenómenos que transcurren de manera natural en cierto sentido y no en el sentido opuesto (*procesos irreversibles*). Se dice que estos fenómenos corresponden a procesos *espontáneos*.
- **Segundo Principio de la Termodinámica:** cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del universo.

$$universo = sistema + entorno$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{ent}$$

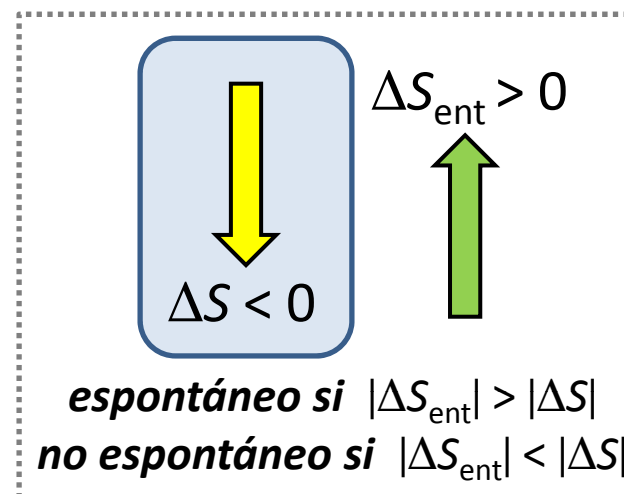
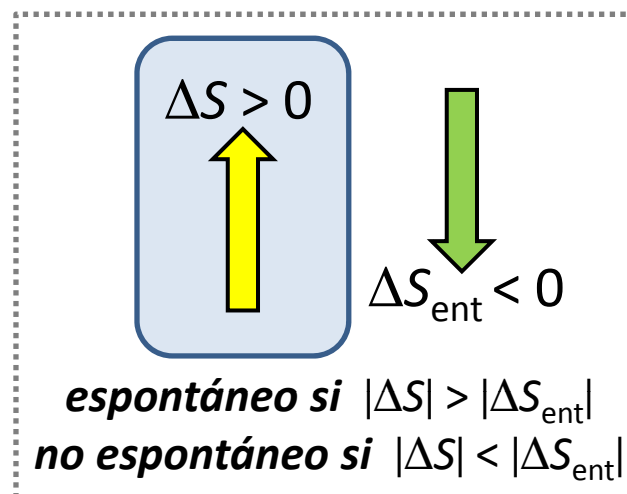
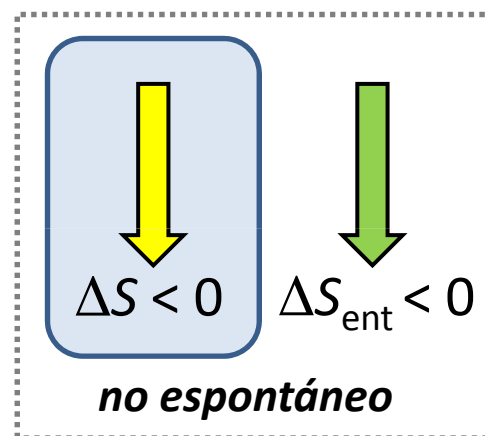
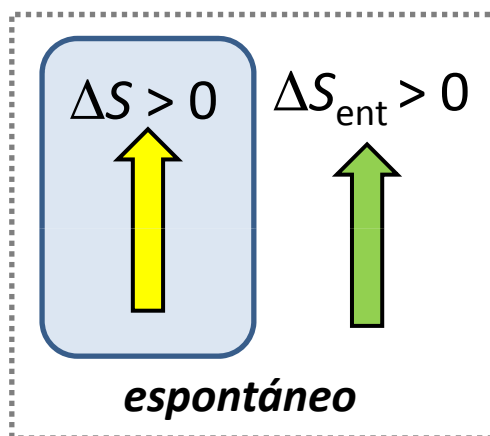
- **Criterio de espontaneidad:**

$$\Delta S_{univ} > 0$$

Entropía

Segundo Principio de la Termodinámica

Espontaneidad: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ent}} > 0$

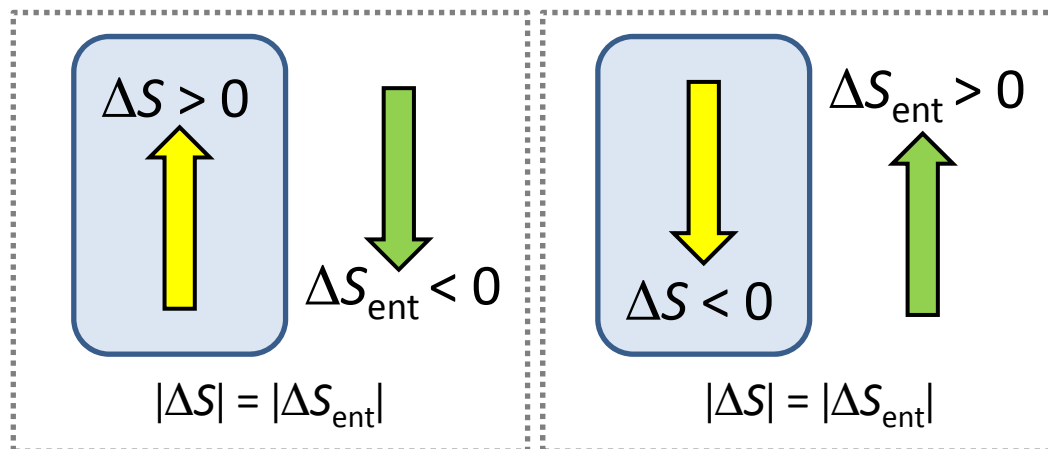


Entropía

Segundo Principio de la Termodinámica

- En los sistemas en *equilibrio dinámico* también pueden producirse procesos, pero éstos se deben poder dar por igual en un sentido que en el opuesto. Se dice que son procesos *reversibles*.

- **Criterio de equilibrio:** $\Delta S_{\text{univ}} = 0 \rightarrow \Delta S = - \Delta S_{\text{ent}}$



En sistemas en equilibrio, el aumento de entropía del entorno compensa exactamente el descenso en la entropía del sistema o viceversa.

- **Desigualdad de Clausius:** $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$

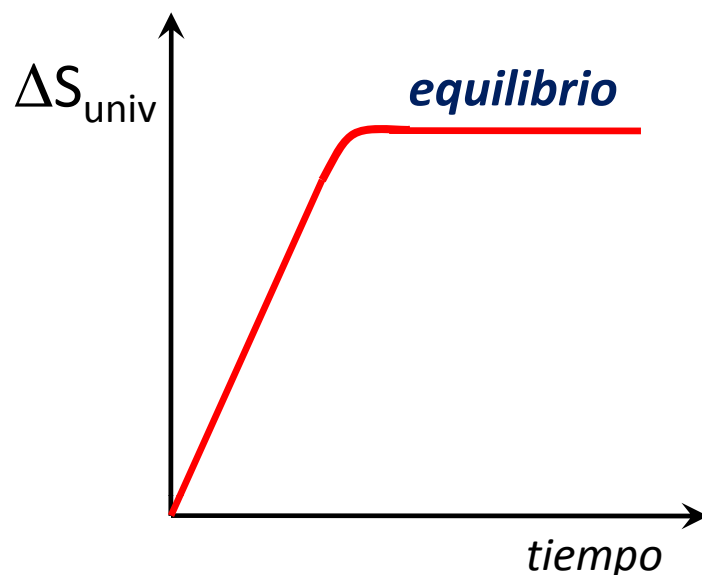
Entropía

Segundo Principio de la Termodinámica

■ Caso particular: *sistema aislado*

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

- Proceso reversible (equilibrio), sistema aislado: $\Delta S = 0$
- Proceso irreversible (espontáneo), sistema aislado: $\Delta S > 0$



El equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima

Entropía

Tercer Principio de la Termodinámica

- Proporciona un **origen de entropías**, lo que permite tabular entropías absolutas.
 1. Se asigna una entropía arbitraria (cero) a cada elemento en un estado de referencia.
 2. Se halla ΔS para el paso desde los elementos en sus estados de referencia hasta la sustancia en su estado normal.
- **Estado de referencia para la entropía**: elemento puro en su forma condensada más estable (sólido o líquido) cuando la temperatura tiende a cero Kelvin y la presión es 1 bar:

$$S_{m,0K}^0 = \lim_{T \rightarrow 0K} S_{m,0K}^0 = 0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

- **Entropías absolutas**: $\Delta S = S - S_{m,0K}^0 = S$

Entropía

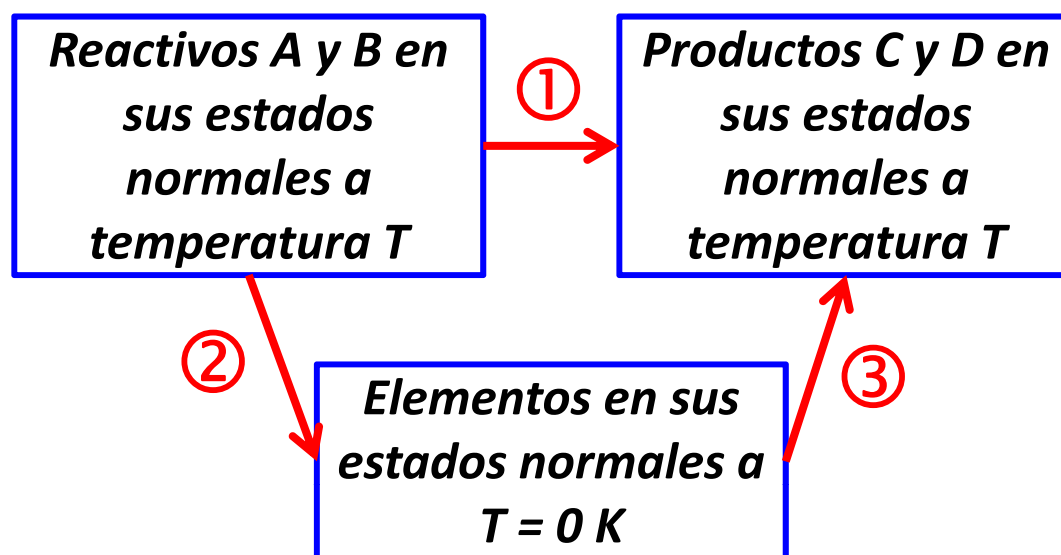
Entropía de reacción

- La **entropía de reacción** viene dada por:

$$\Delta S_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,T,P}(i)$$

- La **entropía normal de reacción** viene dada por:

$$\Delta S_T^0 = \sum_i \nu_i S_{m,T}^0(i)$$



Entropía

Entropía de cambio de fase

- Cuando el cambio de fase se produce de manera *reversible* y a presión constante, la entropía del cambio de fase viene dada por:

$$\Delta S_{m,T_{tf},P} = \frac{q_{rev,P}}{T_{tf}} = \frac{\Delta H_{m,T_{tf},P}}{T_{tf}}$$

donde $\Delta H_{m,T,P}$ es la variación de entalpía que acompaña al cambio de fase y T_{tf} es la temperatura a la cual las dos fases se encuentran en equilibrio a la presión P .

Entropía

- **Regla de Trouton:** para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normal, la entropía de vaporización molar estándar tiene un valor aproximado de $87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$:

$$\Delta S_{\text{vap},m}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}^{\circ}}{T_e} = 87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Cuando el cambio de fase **no es reversible**, hay que seleccionar un camino entre los mismos estados de partida y de llegada que el proceso considerado, y en el que todas las etapas sean reversibles.

Entropía

Variación con la temperatura

- La variación de la entropía de una **sustancia** con la temperatura, cuando la presión permanece constante, viene dada por:

$$dS = \left(\frac{dq}{T} \right)_{rev} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \frac{1}{T} = \frac{C_P}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

- La variación de la entropía de **reacción** con la temperatura, cuando la presión permanece constante, viene dada por:

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i \frac{C_{P,m}(i)}{T}$$

Energía de Gibbs

- Criterio de espontaneidad: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ent}} > 0$
- Difícil o imposible medir ΔS_{ent} ya que en muchas ocasiones no podemos describir todas las interacciones entre el sistema y el entorno.
- Preferible un *criterio que dependa únicamente de propiedades del sistema*.
- En un proceso a T y P constantes, donde solo se realiza trabajo PV , el calor intercambiado es:

$$Q_p = \Delta H = -Q_{\text{ent}}$$

Energía de Gibbs

- Si los alrededores son suficientemente grandes, el intercambio de calor puede hacerse de forma reversible, de manera que:

$$\Delta S_{ent} = \frac{Q_{ent}}{T} = \frac{-\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{univ} - \Delta S = \frac{-\Delta H}{T} \rightarrow -T \cdot \Delta S_{univ} = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

- **Energía Gibbs:** $G = H - T \cdot S$

- **Variación de energía Gibbs**, para un proceso a T constante:

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

Energía de Gibbs

■ *Criterio de espontaneidad:*

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ent}} > 0 \\ -T \cdot \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \end{array} \right. \rightarrow \boxed{\Delta G < 0}$$

<i>Proceso a P y T constantes</i>			
ΔG	espontáneo < 0	reversible = 0	no-espontáneo > 0

✱ *La Termodinámica no dice nada acerca de la velocidad con la que los sistemas fuera del equilibrio se aproximan al equilibrio.*

Energía de Gibbs

- Espontaneidad: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$
- Contribuciones a la energía Gibbs:
 - **Contribución entálpica** (térmica): ΔH
 - Los procesos exotérmicos, $\Delta H < 0$, favorecen la espontaneidad.
 - Casi no varía con la T.
 - **Contribución entrópica** (desorden): $-T \cdot \Delta S$
 - Los procesos que aumentan la entropía (desorden) favorecen la espontaneidad.
 - Aumenta al aumentar la T.