



M2 - Química (Acceso Libre) M^o DEFENSA

Tema 19. Entropía de un sistema químico. Segundo principio de la termodinámica.
Energía libre de Gibbs y espontaneidad de las reacciones químicas.
Relación entre la variación de la energía libre y el equilibrio químico.

La entropía se define como una magnitud de la termodinámica, del mismo modo que la masa, la densidad, la temperatura o el volumen. Se representa a través de la letra «S» y se utiliza para explicar por qué y cómo suceden determinados procesos físicos. Para ello, se mide el grado de desorden a nivel molecular de un sistema.

Ahora bien, ¿cómo evaluar el grado de desorden? El principal problema es que no resulta demasiado intuitivo. Por increíble que parezca, un vaso con varios cubitos de hielo en su interior es más ordenado que un vaso lleno de agua.

Una de las principales características de un sistema termodinámico en equilibrio es que coexisten distintos microestados de energía a nivel molecular. Estos microestados son perfectamente compatibles con el estado del sistema general.

Por lo tanto, podemos concluir que la entropía es una medida que permite calcular la probabilidad de que se den cambios en el sistema, valorando para ello la probabilidad de los microestados.

Vamos a explicar el concepto de entropía con un ejemplo sencillo. Cuando colocamos un objeto caliente junto a otro a baja temperatura, el frío se calienta y viceversa.

También existe la posibilidad de que ocurra justamente lo contrario: que el objeto frío se enfríe todavía más, y que el objeto caliente aumente su temperatura. Sin embargo, esta posibilidad es tan remota que nunca se da ya que la energía tiende a la expansión. Esto es lo que explica la entropía.

En termodinámica, la entropía (simbolizada como S) es la magnitud física que mide la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Es una función de estado de carácter extensivo y su valor, en un sistema aislado, crece en el transcurso de un proceso que se dé de forma natural. La palabra entropía procede del griego ($\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\lambda\alpha$) y significa evolución o transformación.

Cuando se plantea la pregunta: ¿por qué ocurren los sucesos de la manera que ocurren, y no al revés? se busca una respuesta que indique cuál es el sentido de los sucesos en la naturaleza. Por ejemplo, si se ponen en contacto dos trozos de metal con distinta temperatura, se anticipa que eventualmente el trozo caliente se enfriará, y el trozo frío se calentará, logrando al final una temperatura

uniforme. Sin embargo, el proceso inverso, el trozo caliente calentándose y el trozo frío enfriándose es muy improbable a pesar de conservar la energía. El universo tiende a distribuir la energía uniformemente, es decir, maximizar la entropía.

La función termodinámica entropía, S , es central para la segunda Ley de la Termodinámica. La entropía puede interpretarse como una medida de la distribución aleatoria de un sistema. Se dice que un sistema altamente distribuido al azar tiene alta entropía. Puesto que un sistema en una condición improbable tendrá una tendencia natural a reorganizarse a una condición más probable (similar a una distribución al azar), esta reorganización resultará en un aumento de la entropía. La entropía alcanzará un máximo cuando el sistema se acerque al equilibrio, alcanzándose la configuración de mayor probabilidad.

La entropía, coloquialmente, puede considerarse como el orden de un sistema, es decir, cuán homogéneo está el sistema. Por ejemplo, si tenemos dos gases diferentes en un recipiente separados por una pared (a igual presión y temperatura) tendremos un sistema de menor entropía que al retirar la pared, donde los dos gases se mezclarán de forma uniforme, consiguiendo dentro del recipiente una mayor homogeneidad que antes de retirar la pared y un aumento de la entropía.

La variación de entropía nos muestra la variación del orden molecular ocurrido en una reacción química. Si el incremento de entropía es positivo, los productos presentan un mayor desorden molecular (mayor entropía) que los reactivos. En cambio, cuando el incremento es negativo, los productos son más ordenados. Hay una relación entre la entropía y la espontaneidad de una reacción química, que viene dada por la energía libre de Gibbs.

Ecuaciones.

Esta idea de desorden termodinámico fue plasmada mediante una función ideada por Rudolf Clausius a partir de un proceso cíclico reversible. En todo proceso reversible la integral curvilínea de $\frac{\delta Q}{T}$ sólo depende de los estados inicial y final, con independencia del camino seguido (δQ es la cantidad de calor

absorbida en el proceso en cuestión y T es la temperatura absoluta). Por tanto ha de existir una $f(x)$ del estado del sistema, $S=f(P,V,T)$, denominada entropía, cuya variación en un proceso reversible entre los estados 1 y 2 es:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Téngase en cuenta que como el calor no es una función de estado se usa δQ en lugar de dQ .

La entropía física, en su forma clásica, es definida por la ecuación

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

o más simplemente, cuando no se produce variación de temperatura (proceso isotérmico):

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

donde S es la entropía, $Q_{1 \rightarrow 2}$ la cantidad de calor intercambiado entre el sistema y el entorno y T la temperatura absoluta en kelvin). Los números 1 y 2 se refieren a los estados iniciales y finales de un sistema termodinámico.

El significado de esta ecuación es el siguiente:

Cuando un sistema termodinámico pasa, en un proceso reversible e isotérmico, del estado 1 al estado 2, el cambio en su entropía es igual a la cantidad de calor intercambiado entre el sistema y el medio dividido por su temperatura absoluta.

De acuerdo con la ecuación, si el calor se transfiere al sistema, también lo hará el grado de entropía. Si la temperatura aumenta, la entropía disminuye. Y viceversa.

Las unidades de la entropía, en el Sistema Internacional, son el J/K (o Clausius) definido como la variación de entropía que experimenta un sistema cuando absorbe el calor de 1 Julio (unidad) a la temperatura de 1 Kelvin.

Cuando el sistema evoluciona irreversiblemente, la ecuación de Clausius se convierte en una inecuación:

$$dS \leq \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_{TF_i}}{T_{FT_i}}$$

Siendo el sumatorio de las i fuentes de calor de las que recibe o transfiere calor el sistema y la temperatura de las fuentes. No obstante, sumando un término positivo al segundo miembro, podemos transformar de nuevo la expresión en una ecuación:

$$dS = \delta \sigma_p + \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_{TF_i}}{T_{FT_i}}$$

Al término σ_p , siempre positivo, se le denomina producción de entropía y es nulo cuando el proceso es reversible salvo irreversibilidades fruto de transferencias de calor con fuentes externas al sistema. En el caso de darse un proceso reversible y adiabático, según la ecuación, $dS=0$, es decir, el valor de la Entropía es constante y además constituye un proceso isoentrópico.

Cero absoluto.

Sólo se pueden calcular variaciones de entropía. Para calcular la entropía de un sistema es necesario fijar la entropía del mismo en un estado determinado. La Tercera ley de la termodinámica fija un estado estándar: para sistemas químicamente puros, sin defectos estructurales en la red cristalina, de densidad finita, la entropía es nula en el cero absoluto (0 K).

Esta magnitud permite definir la Segunda ley de la termodinámica, de la cual se deduce que un proceso tiende a darse de forma espontánea en un cierto sentido solamente. Por ejemplo: un vaso de

agua no empieza a hervir por un extremo y a congelarse por el otro de forma espontánea, aun cuando siga cumpliéndose la condición de conservación de la energía del sistema (Primera ley de la termodinámica).

Entropía y reversibilidad.

La entropía global del sistema es la entropía del sistema considerado más la entropía de los alrededores. También se puede decir que la variación de entropía del universo, para un proceso dado, es igual a su variación en el sistema más la de los alrededores:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}}$$

Si se trata de un proceso reversible, ΔS (universo) es cero pues el calor que el sistema absorbe o desprende es igual al trabajo realizado. Pero esto es una situación ideal, ya que para que esto ocurra los procesos han de ser extraordinariamente lentos y esta circunstancia no se da en la naturaleza. Por ejemplo, en la expansión isotérmica (proceso isotérmico) de un gas, considerando el proceso como reversible, todo el calor absorbido del medio se transforma en trabajo y $Q=W$. Pero en la práctica real el trabajo es menor ya que hay pérdidas por rozamientos, por lo tanto, los procesos son irreversibles.

Para llevar al sistema, de nuevo, a su estado original hay que aplicarle un trabajo mayor que el producido por el gas, dando como resultado una transferencia de calor hacia el entorno, con un aumento de la entropía global.

Como los procesos reales son siempre irreversibles, siempre aumentará la entropía. Así como "la energía no puede crearse ni destruirse", la entropía puede crearse pero no destruirse. Podemos decir entonces que "como el Universo es un sistema aislado, su entropía crece constantemente con el tiempo". Esto marca un sentido a la evolución del mundo físico, que llamamos "Principio de evolución".

Cuando la entropía sea máxima en el universo, esto es, exista un equilibrio entre todas las temperaturas y presiones, llegará la muerte térmica del Universo (enunciado por Clausius). Toda la energía se

encontrará en forma de calor y no podrán darse transformaciones energéticas.

Interpretación estadística de la entropía.

En los años 1890 - 1900 el físico austríaco Ludwig Boltzmann y otros, desarrollaron las ideas de lo que hoy se conoce como mecánica estadística, teoría profundamente influenciada por el concepto de entropía.

Una de las teorías termodinámicas estadísticas (la de Maxwell-Boltzmann), establece la siguiente relación entre la entropía y la probabilidad termodinámica:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Donde S es la entropía, k la constante de Boltzmann y Ω el número de microestados posibles para el sistema (ln es la función logaritmo neperiano).

La célebre ecuación se encuentra grabada sobre la lápida de la tumba de Boltzmann en el Zentralfriedhof de Viena, quien se suicidó en 1906, profundamente deprimido por la poca aceptación de sus teorías en el mundo académico de la época.

El significado literal de la ecuación es el siguiente:

La cantidad de entropía de un sistema es proporcional al logaritmo natural de su número de microestados posibles.

Uno de los aspectos más importantes que describe esta ecuación, es la posibilidad de dar una definición absoluta al concepto de la entropía. En la descripción clásica de la termodinámica, carece de sentido hablar del valor de la entropía de un sistema, siendo relevantes sólo los cambios en la misma. En cambio, la teoría estadística, permite definir la entropía absoluta de un sistema.

Relación de la entropía con la Teoría de la información.

Recientes estudios han podido establecer una relación entre la entropía física y la entropía de la teoría de la información gracias a la revisión de la física de los agujeros negros. Según la nueva teoría de Jacob D. Bekenstein el bit de información sería equivalente a una superficie de valor $1/4$ del área de Plank. De hecho, en presencia de agujeros negros la segunda ley de la termodinámica sólo puede cumplirse si se introduce la entropía generalizada o suma de la entropía convencional (S_{conv}) más un factor dependiente del área total (A) de agujeros negros existente en el universo, del siguiente modo:

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{conv}} + \frac{kc^3}{4G\hbar}A$$

Donde, k es la constante de Boltzmann, c es la velocidad de la luz, G es la constante de la gravitación y \hbar es la constante de Planck racionalizada.

Los agujeros negros almacenarían la entropía de los objetos que engulle en la superficie del horizonte de sucesos. Stephen Hawking ha tenido que ceder ante las evidencias de la nueva teoría y ha propuesto un mecanismo nuevo para la conservación de la entropía en los agujeros negros.

Simplemente, al realizar un trabajo, se ocupa muy poca energía; la entropía se encarga de medir la energía que no es usada y queda reservada en un cuerpo.

Entropía y su Relación con las Termociencias.

Ya que tenemos estos conocimientos previos de lo que es la entropía debemos aplicarlos a las termociencias, supongamos que tenemos un sistema termodinámico, es decir, algo donde se propague el calor, digamos un comal para hacer tortillas de harina, cuando el calor o la energía calorífica se propaga al comal, podemos decir que el comal está calentado por completo, pero estaríamos cayendo en un error monumental debido a que nunca habrá un equilibrio térmico

perfecto, porque el comal está en contacto con el aire, y el comal está calentando al aire y el aire le roba calor al comal.

En realidad si pudiéramos de alguna forma observar con unas gafas especiales este sistema enclavado o ubicado que se está llevando acabo en ese momento podríamos observar un desorden a nivel molecular o de partícula, podríamos ver u observar la partículas que componen al comal de un color encarnado mientras que las partículas del aire se van colorando a razón de que pasen por el comal.

Podremos ver también a nivel molecular un gran desorden de partículas del aire chocando unas con otras debido a la cantidad de calor que están ganando, es cuando se dice que la entropía aumenta en el sistema, alguna vez podría estar en equilibrio ese sistema, la respuesta sencillamente es no debido a que se necesitaría calentar el aire de todo el planeta para que estuviera en equilibrio con el comal, y aún en esas condiciones no estarían en equilibrio debido a que habría que calentar el sistema circundante es decir todo el sistema solar para que el sistema en realidad estuviera en equilibrio y aun asi no lo estaría porque habría que calentar todo el universo y hay que recordar que el universo está en continua expansión.

Segundo principio de la termodinámica.

Este principio establece la irreversibilidad de los fenómenos físicos, especialmente durante el intercambio de calor. Es un principio de la evolución que fue enunciado por primera vez por Sadi Carnot en 1824. Después ha sido objeto de numerosas generalizaciones y formulaciones sucesivas por Clapeyron (1834), Clausius (1850), Lord Kelvin, Ludwig Boltzmann en 1873 y Max Planck (véase la historia de la termodinámica y la mecánica estadística), a lo largo del siglo XIX y hasta el presente.

El segundo principio introduce la función de estado entropía por lo general asimilada a la noción de aleatoriedad que no puede más que crecer en el curso de una transformación termodinámica real.

El segundo principio de la termodinámica es uno de los más importantes de la física; aún pudiendo ser formulado de muchas maneras, todas ellas llevan a la explicación del concepto de irreversibilidad y al de entropía.

Este último concepto, cuando es tratado por otras ramas de la física, sobre todo por la mecánica estadística y la teoría de la información, queda ligado al grado de desorden de la materia y la energía de un sistema. La termodinámica, por su parte, no ofrece una explicación física de la entropía, que queda asociada a la cantidad de energía no utilizable de un sistema. Sin embargo, esta interpretación meramente fenomenológica de la entropía es totalmente consistente con sus interpretaciones estadísticas.

Así, tendrá más entropía el agua en estado gaseoso con sus moléculas dispersas y alejadas unas de las otras que la misma en estado líquido con sus moléculas más juntas y más ordenadas.

El primer principio de la termodinámica dictamina que la materia y la energía no se pueden crear ni destruir, sino que se transforman, y establece el sentido en el que se produce dicha transformación. Sin embargo, el punto capital del segundo principio es que, como ocurre con toda la teoría termodinámica, se refiere única y exclusivamente a estados de equilibrio.

Toda definición, corolario o concepto que de él se extraiga solo podrá aplicarse a estados de equilibrio, por lo que, formalmente, parámetros tales como la temperatura o la propia entropía quedarán definidos únicamente para estados de equilibrio. Así, según el segundo principio, cuando se tiene un sistema que pasa de un estado de equilibrio A a otro B, la cantidad de entropía en el estado de equilibrio B será la máxima posible, e inevitablemente mayor a la del estado de equilibrio A.

Evidentemente el sistema solo funcionará cuando esté en tránsito del estado de equilibrio A al B y no cuando se encuentre en uno de estos estados. Sin embargo, si el sistema era aislado, su energía y cantidad de materia no han podido variar; si la entropía debe maximizarse en cada transición de un estado de equilibrio a otro, y el desorden interno del sistema debe aumentar, se ve claramente un límite natural: cada vez costará más extraer la misma cantidad de trabajo, pues según la mecánica estadística el desorden equivalente debe aumentar exponencialmente.

Aplicado este concepto a un fenómeno de la naturaleza como por ejemplo la vida de las estrellas, estas, al convertir el hidrógeno, su combustible principal, en helio generan luz y calor. Al fusionar los núcleos de hidrógeno en su interior la estrella libera la energía

suficiente para producirlos a esa intensidad; sin embargo, cuando fusiona los núcleos de helio no consigue liberar la misma cantidad de energía que obtenía cuando fusionaba los núcleos de hidrógeno. Cada vez que la estrella fusiona los núcleos de un elemento obtiene otro que le es más inútil para obtener energía y, en consecuencia, la estrella muere, y en ese orden de ideas la materia que deja atrás ya no servirá para generar otra estrella. Es así como el segundo principio de la termodinámica se ha utilizado para explicar el fin del universo.

La definición formal del segundo principio de la termodinámica establece que:

En un estado de equilibrio, los valores que toman los parámetros característicos de un sistema termodinámico aislado son tales que maximizan el valor de una cierta magnitud que está en función de dichos parámetros, llamada entropía.

La entropía de un sistema es una magnitud física abstracta que la mecánica estadística identifica con el grado de desorden molecular interno de un sistema físico. La termodinámica clásica, en cambio, la define como la relación entre el calor transmitido y la temperatura a la que se transmite. La termodinámica axiomática define a la entropía como una cierta función —a priori, de forma desconocida—, que depende de los llamados «parámetros característicos» del sistema, y que solo puede definirse para los estados de equilibrio del sistema.

Dichos parámetros característicos se establecen a partir de un postulado derivado del primer principio de la termodinámica, llamado a veces el principio de estado. Según este, el estado de equilibrio de un sistema queda totalmente definido por medio de la energía interna del sistema, su volumen y su composición molar. Cualquier otro parámetro termodinámico, como podrían serlo la temperatura o la presión, se define como una función de dichos parámetros. Así, la entropía será también una función de dichos parámetros.

El segundo principio de la termodinámica establece que dicha entropía solo puede definirse para estados de equilibrio termodinámico, y que de entre todos los estados de equilibrio posibles —que vendrán definidos por los parámetros característicos—, solo se puede dar el que, de entre todos ellos, maximiza la entropía.

Las consecuencias de este enunciado son sutiles: al considerar un sistema cerrado tendente al equilibrio, los estados de equilibrio posibles incluyen todos aquellos que sean compatibles con los límites o contornos del sistema. Entre ellos se encuentra, evidentemente, el estado de equilibrio de partida. Si el sistema varía su estado de equilibrio desde el de partida a otro, ello es debido a que la entropía del nuevo estado es mayor que la del estado inicial; si el sistema cambia de estado de equilibrio, su entropía solo puede aumentar.

Por tanto, la entropía de un sistema aislado termodinámicamente solo puede incrementarse. Suponiendo que el universo partió de un estado de equilibrio, que en todo instante de tiempo el universo no se aleja demasiado del equilibrio termodinámico y que el universo es un sistema aislado, el segundo principio de la termodinámica puede formularse de la siguiente manera.

Sin embargo, la termodinámica axiomática no reconoce el Tiempo como una variable termodinámica. Formalmente, la entropía solo puede definirse para estados en equilibrio. En el proceso que va de un estado de equilibrio a otro no hay estados de equilibrio, por lo que la entropía en dichos estados de no-equilibrio no puede definirse sin incurrir en inconsistencias formales dentro de la propia termodinámica. Así, la entropía no puede ser una función del tiempo, por lo que hablar de variaciones de la misma en el tiempo es formalmente incorrecto.

Cuando se hace, es debido a que se ha presupuesto que en el proceso de un estado de equilibrio a otro se ha pasado por infinitos estados intermedios de equilibrio, procedimiento que permite introducir al tiempo como parámetro. En tanto en cuanto el estado de equilibrio final sea aquel de máxima entropía posible, no se habrá incurrido en una inconsistencia frontal por cuanto dichos estados de equilibrio intermedios no han afectado al único real (el final).

La formulación clásica defiende que el cambio en la entropía S es siempre mayor o igual (esto último, la igualdad, exclusivo para procesos reversibles ideales, donde se requieren infinitos pasos de equilibrio intermedios) que la transferencia de calor Q producida, dividido por la temperatura de equilibrio T del sistema:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

El enunciado axiomático del segundo principio pone inmediatamente de manifiesto su principal característica: se trata de una de las pocas leyes ontológicas de la Física, en tanto que distingue, de manera general, aquellos procesos y estados físicos que son posibles de aquellos que no lo son; esto es, el segundo principio permite determinar la posibilidad de un proceso o estado. De hecho, en un sentido histórico el segundo principio surgió, en plena Revolución Industrial en el contexto de las máquinas térmicas como una explicación empírica de por qué éstas se comportaban de una manera determinada y no de otra.

En efecto, aunque parezca trivial, siempre se observaba, por ejemplo, que para calentar una caldera era necesario emplear combustible ardiendo a mayor temperatura que la de la caldera; sin embargo, jamás se observaba que la caldera se calentara tomando energía de su entorno, el cual a su vez se enfriaría. De hecho, podría razonarse que, en virtud del primer principio de la termodinámica, nada impide que, espontáneamente, sea posible extraer calor de un cuerpo frío, por ejemplo a 200 K, para transmitírselo a otro caliente, por ejemplo a 1000 K: basta con que se cumpla el balance energético correspondiente, a consecuencia del cual el cuerpo frío se enfriaría aún más, y el caliente se calentaría más aún.

Sin embargo, todo esto es contrario a toda experiencia; y aunque parezca común y hasta trivial, tenía un extraordinario impacto en las máquinas empleadas en la Revolución Industrial: por ejemplo, de no haber sido así, las máquinas podrían funcionar sin necesitar combustible, pues la energía necesaria podría transferirse de manera espontánea del resto del ambiente. Sin embargo, las máquinas térmicas parecían obedecer una determinada ley, que se materializó en el segundo principio: para producir trabajo mecánico, era necesario aportar energía adicional (el combustible), que a su vez era siempre mayor que la cantidad de trabajo extraído. El concepto de máquina térmica aparece así íntimamente ligado al enunciado inicial del segundo principio.

Una máquina térmica es aquella que provee de trabajo eficaz gracias a la diferencia de temperaturas entre dos cuerpos. Dado que cualquier máquina termodinámica requiere una diferencia de temperatura, se deriva pues que ningún trabajo útil puede extraerse de un sistema aislado en equilibrio térmico, esto es, se requerirá de la alimentación de energía del exterior. Ese principio empírico, extraído de la observación continua de cómo funciona el universo, constituye uno de los primeros enunciados del segundo principio de termodinámica: «es imposible todo proceso cíclico cuyo único

resultado sea la absorción de energía en forma de calor procedente de un foco térmico (o reservorio o depósito térmico), y la conversión de toda esta energía en forma de calor en energía en forma de trabajo».

Energía libre de Gibbs y espontaneidad de las reacciones químicas.

Gibbs fue uno de los creadores de la Termodinámica Química, introduciendo magnitudes útiles para el estudio de los intercambios energéticos en las reacciones químicas como la entalpía o el anticipo de su espontaneidad como la energía libre (de Gibbs).

Para usar la entropía como criterio de espontaneidad, hay que calcular los cambios de entropía que tienen lugar en el sistema y en el entorno. Esto puede ser una complicación, y sería deseable tener un criterio de espontaneidad que solo dependiera de lo que ocurriera en el sistema, evitando cualquier referencia al entorno. Eso es posible con la energía de Gibbs (energía libre) si el proceso tiene lugar a T y P constantes o con la energía de Helmholtz si T y V se mantienen constantes. Lo habitual en los procesos químicos es que se desarrollen a presión constante (P atmosférica) y que los productos terminen alcanzando la temperatura de los reactivos (T ambiente), por ello, la energía de Gibbs (energía libre) es muy utilizada como criterio de espontaneidad.

La energía de Gibbs es una función de estado definida como:

$$G = H - TS$$

Por lo tanto, cualquier cambio que se produzca a presión y temperatura constantes, vendrá acompañado de un cambio de la energía de Gibbs que valdrá:

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

CRITERIO DE ESPONTANEIDAD BASADO EN LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

¿Cómo se deduce el criterio de espontaneidad basado en G?

La variación de entropía del universo es la suma de los cambios de entropía del sistema y del entorno:

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent}$$

Sabemos que el cambio de entropía del entorno se puede poner en función del cambio de entropía del sistema ya que $Q_{ent} = -\Delta H_{sis}$

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

Por lo tanto:

$$\Delta S_{uni} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T}$$

Quedando el segundo miembro en función de cambios que ocurren en el sistema. Si multiplicamos por $-T$ se obtiene:

$$-T\Delta S_{uni} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis}$$

Si comparamos esta ecuación con la que hemos obtenido un poco más arriba ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), se observa que los miembros de la derecha son iguales y, en consecuencia:

$$-T\Delta S_{uni} = \Delta G$$

Por lo tanto, podemos concluir que un proceso será espontáneo si:

$$\Delta S_{uni} > 0 \text{ bien si } \Delta G_{sis} < 0$$

En un cambio espontáneo, la energía de Gibbs siempre disminuye

Por lo tanto:
 $\Delta G < 0$ la reacción progresa espontáneamente hacia la derecha
 $\Delta G > 0$ la reacción progresa espontáneamente hacia la izquierda
 $\Delta G = 0$ la reacción está en equilibrio

Como la energía de Gibbs disminuye en un proceso espontáneo, a lo largo de su desarrollo debe alcanzar un valor mínimo. En ese momento el sistema se haya en equilibrio.

ENERGÍA LIBRE (DE GIBBS) DE FORMACIÓN ESTÁNDAR

La energía libre de formación estándar de una sustancia es el cambio de energía libre asociado con la formación de un mol de esa sustancia a partir de los elementos que está formada en su forma más estable en condiciones estándar ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 298 \text{ K}$; $C = 1 \text{ mol/L}$).

Al igual que en el caso de las entalpías de formación estándar, las energías libres de formación estándar de los elementos en su forma

más estable se toman por convenio igual a cero. No es el caso del C (diamante) o del S (monoclínico).

Estos datos vienen [tabulados](#) en los [libros de Química](#) y pueden ser empleados para calcular los cambios de energía libre de las reacciones químicas en condiciones estándar mediante la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA.

SENTIDO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

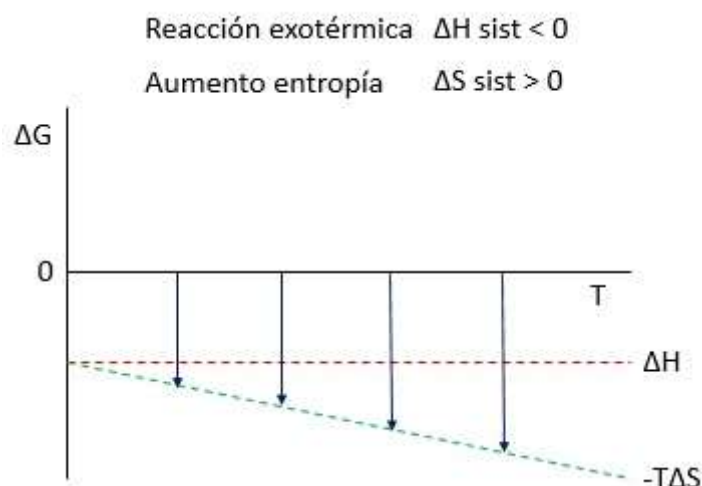
Teniendo en cuenta que una reacción progresa espontáneamente hacia la derecha si $\Delta G < 0$ y que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; podemos evaluar el efecto de la temperatura sobre los cambios de energía libre de Gibbs.

Como principio general podemos decir que las reacciones espontáneas están favorecidas cuando

- La reacción es exotérmica
- Aumenta la entropía del sistema

Caso 1: Reacción exotérmica con aumento de entropía.

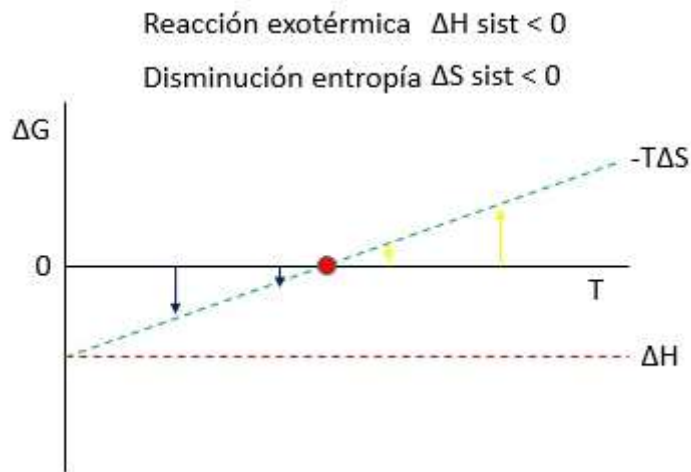
Esta reacción es espontánea a cualquier temperatura



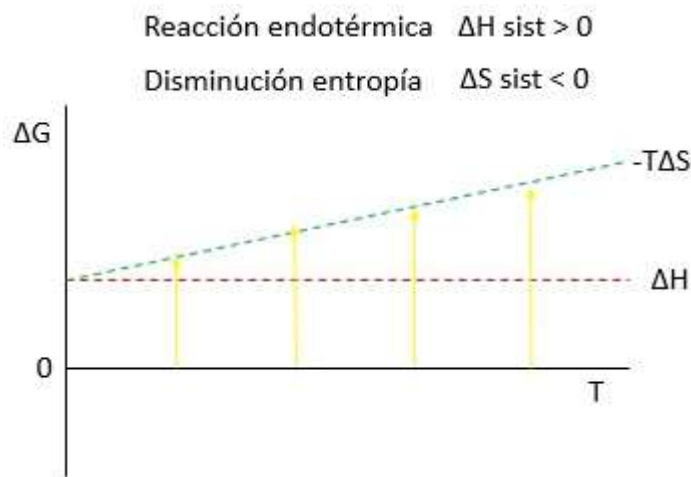
El valor de ΔG es negativo a cualquier temperatura porque al valor negativo de la entalpía ΔH se le suma el valor también negativo de $-T\Delta S$

Caso 2: Reacción exotérmica con disminución de la entropía

Esta reacción solo es espontánea por debajo de la temperatura de equilibrio

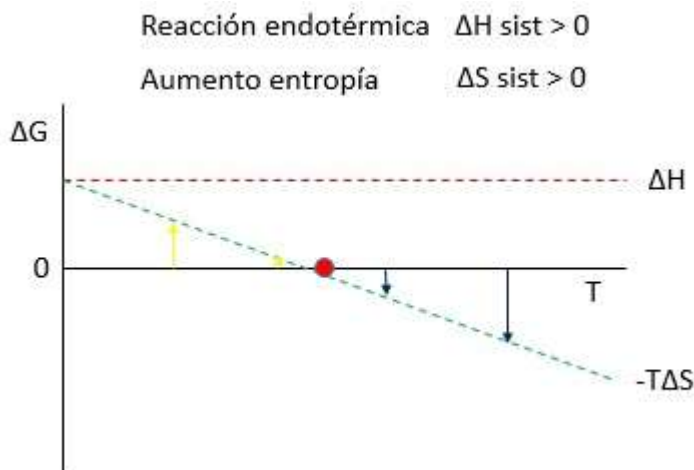


El valor de ΔG es negativo a solo a baja temperatura porque solo en



esas condiciones el valor negativo de la entalpía ΔH predomina sobre el valor positivo de $-T\Delta S$. Por el contrario, cuando se alcanza una determinada temperatura (T_{eq}) el término positivo que incluye la entropía supera al negativo de

la entalpía y dan una suma positiva. En consecuencia, para temperaturas superiores a la de equilibrio el sentido espontáneo de la reacción es de derecha a izquierda, es decir, los productos se transforman en reactivos.



Caso 3: Reacción endotérmica con aumento de la entropía

Esta reacción solo es espontánea por encima de la temperatura de equilibrio

El valor de ΔG es negativo a solo a alta temperatura porque solo en

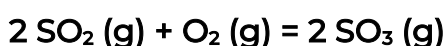
esas condiciones el término negativo que incluye la entropía $-T\Delta S$ puede superar al valor positivo de la entalpía ΔH . Por el contrario, por debajo de una determinada temperatura (T_{eq}) el término positivo de la entalpía supera al negativo de la entropía y dan una suma positiva. En consecuencia, para temperaturas inferiores a la de equilibrio el sentido espontáneo de la reacción es de derecha a izquierda, es decir, los productos se transforman en reactivos.

Caso 4: Reacción endotérmica con disminución de entropía.

Esta reacción NO es espontánea a cualquier temperatura

El valor de ΔG es positivo a cualquier temperatura porque al valor positivo de la entalpía ΔH se le suma el valor también positivo de $-T\Delta S$

EJEMPLO: Una de las etapas de la producción de ácido sulfúrico es la oxidación de SO_2 a SO_3 , de acuerdo con la siguiente ecuación química:



a 298 K, $\Delta G = -141,6$ kJ; $\Delta H = -198,4$ kJ; $\Delta S = -187,9$ J/K

¿Es esta reacción espontánea a 298 K?

Como sabemos la energía libre a esa temperatura ($\Delta G = -141,6$ kJ) podemos afirmar que SI es espontánea ya que su valor es negativo.

Suponiendo que los valores de la entalpía y entropía de reacción se mantiene constante, ¿es esta reacción espontánea a 900 °C?

Para responder simplemente tenemos que calcular el valor de ΔG a esa temperatura

$$\Delta G (900 \text{ °C}) = \Delta H - T\Delta S = -198,4 - 1173 (-0,1879) = 22,0 \text{ kJ}$$

Como el valor obtenido es positivo, podemos afirmar que a esa temperatura la reacción no es espontánea de izquierda a derecha. En esas condiciones, el proceso espontáneo es la descomposición del trióxido de azufre en dióxido de azufre y oxígeno.

¿Cuál es la temperatura de equilibrio en esta reacción?

En el equilibrio $\Delta G = 0$, en consecuencia

$$0 = \Delta H - T_{eq} \cdot \Delta S$$

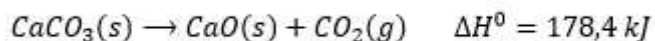
por lo tanto:

$$T_{eq} = \Delta H / \Delta S = -198,4 / -0,1879 = 1056 \text{ K}$$

Esta reacción es espontánea (de izquierda a derecha) por debajo de 1056 K. Eso explica que no lo sea cuando la temperatura es de 1173 K

EJEMPLO: ¿A partir de qué temperatura empieza a ser espontánea la descomposición térmica del carbonato de calcio?

Comprobemos primero si la reacción es espontánea en condiciones estándar



Las energías libres de formación estándar de las sustancias que intervienen en la reacción son: $\text{CaCO}_3(s)$: -1128 kJ/mol , $\text{CaO}(s)$: -603,5 kJ/mol , $\text{CO}_2(g)$: -137,2 kJ/mol

Por tanto:

$$\Delta G^0 = (-603,5 - 137,2) - (-1128) = 130,9 \text{ kJ}$$

De ahí podemos deducir que la descomposición térmica del carbonato de calcio no es espontánea en condiciones estándar. Eso no quiere decir que no lo sea en otras condiciones experimentales.

Si nos fijamos vemos que esta reacción es endotérmica y que transcurre con un aumento de entropía. Esto indica que si se aumenta la temperatura el número de microestados que se repartirán la energía térmica entre los productos sería mayor que en los reactivos, provocando que la entropía de los productos fuera mayor que la de los reactivos.

Para calcular esa temperatura de equilibrio es necesario conocer previamente el cambio de entropía que acompaña a la reacción en condiciones estándar. Para ello haremos uso de las entropías molares estándar de las sustancias que intervienen: $\text{CaCO}_3(s)$: 92,9 J/molK , $\text{CaO}(s)$: 39,8 J/molK , $\text{CO}_2(g)$: 213,6 J/molK.

$$\Delta S^0 = \sum S^0(\text{productos}) - \sum S^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S^0 = (39,8 + 213,6) - 92,9 = 160,5 \text{ J/K}$$

Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y que en el equilibrio $\Delta G = 0$, la temperatura de equilibrio ha de cumplir: $T_{eq} = \Delta H / \Delta S = 1111 \text{ K}$.

Esta reacción empieza a ser espontánea cuando la temperatura es más alta de 1111 K, por eso en condiciones estándar (298 K) no era espontánea. En cualquier caso es importante señalar que en el cálculo anterior hemos supuesto que la entalpía y la entropía de

reacción no cambian con la temperatura y eso es falso. Ambas magnitudes tienden a aumentar con ella.

ENERGÍA LIBRE Y EXTENSIÓN DE LA REACCIÓN

El cambio de la energía libre en una reacción química no solo está relacionado con el sentido en que ocurre sino también con la extensión en que ocurre.

En definitiva, existe una relación entre la variación de energía libre y la constante de equilibrio. Su expresión es:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln Q - RT \ln K$$

donde Q es el cociente de reacción (cociente entre las concentraciones actuales de productos y reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos) y K es la constante de equilibrio (cociente entre las concentraciones en equilibrio de productos y reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos)

Si Q y K tienen valores muy diferentes, ΔG tendrá un valor muy grande (positivo o negativo). Cuando Q y K tienen valores próximos, el valor de ΔG será pequeño (positivo o negativo).

En condiciones estándar Q = 1. Entonces se cumple:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

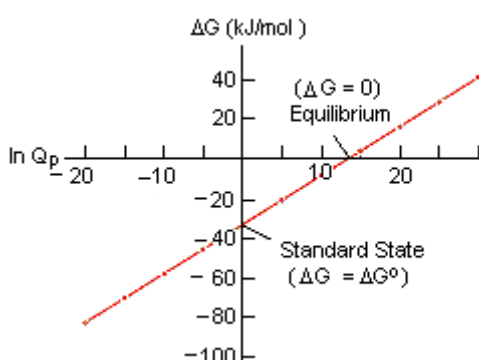
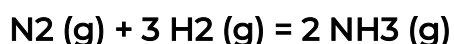
Pequeños cambios en ΔG° provocan grandes cambios en K a causa

ΔG° (kJ)	K		de su relación logarítmica.
200	9×10^{-36}	} reacción completa hacia la izquierda	Cuanto más grande y positivo sea ΔG° , más pequeño será el valor de K.
100	3×10^{-18}		
50	2×10^{-9}		
10	2×10^{-2}		
1	7×10^{-1}		
0	1	} reacciones derecha e izquierda con extensiones similares	Cuanto más grande y negativo sea ΔG° , más grande será el valor de K.
-1	1.5		
-10	5×10^1		
-50	6×10^8	} reacción completa hacia la derecha	
-100	3×10^{17}		
-200	1×10^{35}		

Para calcular el valor de ΔG para cualquier composición de la mezcla de reacción utilizaremos:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

La relación entre la composición del sistema reactante y la energía libre se puede hacer de diferentes maneras. Por ejemplo, a continuación se presenta una gráfica que representa ΔG frente a $\ln Q_p$, que, con arreglo a la anterior ecuación, debe ser una línea recta de pendiente RT y ordenada en el origen ΔG° para la reacción de síntesis del amoníaco:

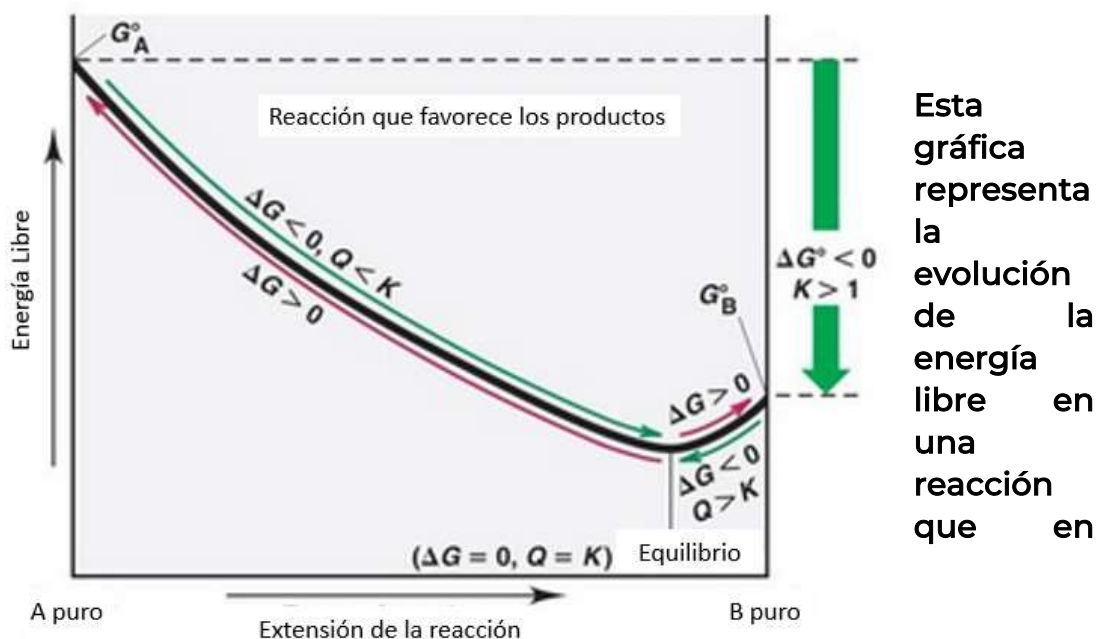


Los datos del lado izquierdo de la figura corresponden a valores pequeños de Q_p , es decir, describen el sistema cuando está lejos del equilibrio y hay mucho más reactivos que productos. El signo de ΔG es negativo y su magnitud grande. La reacción progresa de izquierda a derecha para alcanzar el equilibrio.

Los puntos de la derecha de la figura describen el sistema cuando hay mucho más producto que reactivo. El signo de ΔG es ahora positivo y la magnitud es moderadamente grande. Dado el signo de ΔG la reacción progresa de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio.

Los puntos de corte con los ejes son de especial importancia. En el estado estandar $Q_p = 1$ y, por tanto, su logaritmo es nulo, por ello, el punto de corte con el eje vertical representa el valor de ΔG° . Por otra parte, el punto de corte con el eje horizontal representa el estado del sistema cuando $\Delta G = 0$, es decir, el equilibrio.

Otra manera de visualizar cómo cambia G con la composición del sistema es la siguiente:



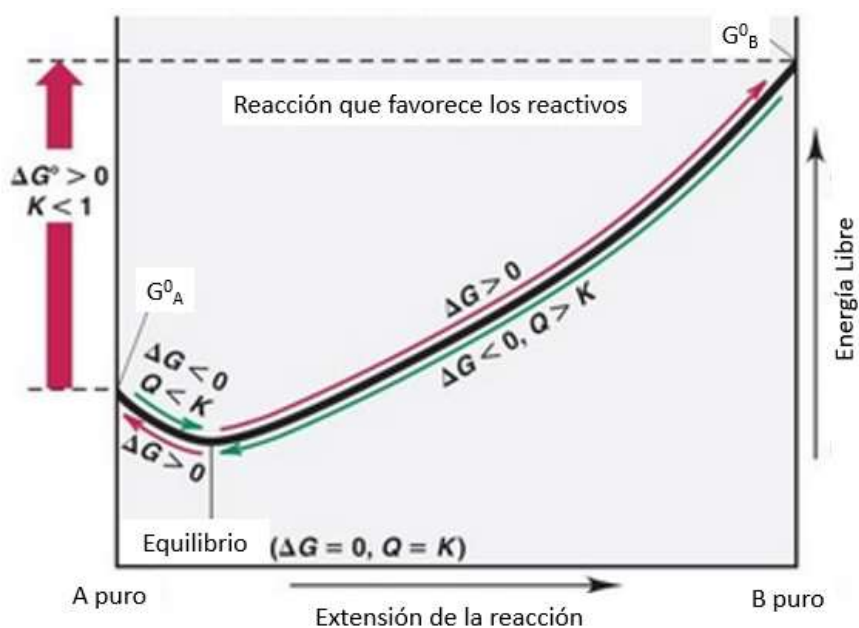
condiciones estándar tiene $\Delta G^\circ < 0$, es decir, es espontánea. Por ello, es razonable que el mínimo de la curva de energía libre que representa el estado de equilibrio, se encuentre desplazado hacia la derecha, es decir, próximo a los productos. Cuanto mayor fuera el valor absoluto de ΔG° más desplazado a la derecha estaría ese mínimo de energía libre.

De acuerdo con la gráfica, si partimos de los reactivos puros en condiciones estándar (punto superior izquierdo), nos encontraríamos en una situación de elevada energía libre en el sistema. Por ello, de manera espontánea, la reacción generará productos y, a medida que ello ocurra, el punto representativo del estado del sistema irá desplazándose hacia abajo y la derecha. La energía libre del sistema irá disminuyendo. Cuando la mezcla reactiva tenga la composición de equilibrio, la energía libre del sistema habrá alcanzado el mínimo. A partir de entonces, la composición del sistema se mantendrá constante.

Algo similar podríamos decir si partimos de los productos puros en condiciones estándar (punto superior derecho). También en este caso nos encontraríamos en una situación de elevada energía libre en el sistema. Por ello, de manera espontánea, la reacción generará reactivos y, a medida que ello ocurra, el punto representativo del estado del sistema irá desplazándose hacia abajo y la izquierda. La energía libre del sistema irá disminuyendo. Cuando la mezcla reactiva tenga la composición de equilibrio, la energía libre del

sistema habrá alcanzado el mínimo. A partir de entonces, la composición del sistema se mantendrá constante.

Para puntos que tienen composiciones que van desde los reactivos puros a la composición de equilibrio, la evolución espontánea de la reacción convierte reactivos en productos, desplazando el punto representativo del sistema de izquierda a derecha. Para puntos que tienen composiciones que van desde los productos puros a la composición de equilibrio, la evolución espontánea de la reacción convierte productos en reactivos, desplazando el punto representativo del sistema de derecha a izquierda.



Esta gráfica representa la evolución de la energía libre en una reacción que en condiciones estándar tiene $\Delta G^\circ > 0$, es decir, no es espontánea en condiciones estándar. Por ello, es

razonable que el mínimo de la curva de energía libre que representa el estado de equilibrio, se encuentre desplazado hacia la izquierda, es decir, próximo a los reactivos. Cuanto mayor fuera el valor absoluto de ΔG° más desplazado a la izquierda estaría ese mínimo de energía libre.

En este caso, igual que en el anterior, podemos comprobar que los reactivos puros o los productos puros son estados de elevada energía libre que evolucionan, en mayor o menor extensión. Cuando la energía libre de reacción supera en valor absoluto 60 kJ, se puede dar por entendido que el proceso es completo en uno u otro sentido.

REACCIÓN	ΔG° (kJ)	K
$2 \text{SO}_3(g) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g)$	141.7	1.4×10^{-25}

$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	79.9	1.0×10^{-14}
$\text{AgCl}(s) + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	55.6	1.8×10^{-10}
$\text{HOAc}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OAc}^-(aq)$	27.1	1.8×10^{-5}
$\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g)$	$\rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(g)$	-32.9	5.8×10^5
$\text{HCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	-34.2	1×10^6
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 4 \text{NH}_3(aq)$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(aq)$	-76.0	2.1×10^{13}
$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq)$	$\rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$	-211.8	1.4×10^{37}

Relación entre la variación de la energía libre y el equilibrio químico.

La energía libre de Gibbs (G) es una función de estado extensiva que mide la espontaneidad de una reacción química.

Es muy importante interpretar el signo de la energía libre de Gibbs

$\Delta G > 0$ Reacción NO espontanea

$\Delta G < 0$ Reacción espontanea

$\Delta G = 0$ Equilibrio químico

Podemos calcular la energía libre de Gibbs de tres formas .

De forma cuantitativa

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}}$$

Tenemos que saber que las variaciones de energía libre de formación de los elementos en su estado fundamental (natural) son cero , y las de los compuestos diatómicos también .

La energía libre normal de una reacción DG_0 corresponde a la situación en la que la concentración de todos los reactivos y productos es de 1 mol/l (o 1 atm de presión parcial si se trata de gases), es decir, que el cociente de reacción Q vale 1. Pero en el

equilibrio la concentración de reactivos y productos es tal que $Q=K$ y $DG=0$. Si $DG=DGo$ $Q=1$ Si $DG=0$ $Q=K$ (situación de equilibrio).

Si DGo esta muy próxima a cero quiere decir que la situación en la que todos los reactivos y productos tienen una concentración igual a 1 mol/l esta muy próxima al equilibrio, y la constante de equilibrio tendrá un valor muy próximo a 1. Si DGo es grande en valor absoluto significa que dicha situación esta muy lejos del equilibrio. Se presentan dos casos: Una $DGo<0$ significa que para llegar al equilibrio una parte de los reactivos tendra que convertirse en productos ($K>1$). Una $DGo>0$ significa que para llegar al equilibrio una parte de los productos tendrá que convertirse en reactivos

($K<1$).

Si $DGo<0$ $K>1$

Si $DGo=0$ $K=1$

Si $DGo>0$ $K<1$

Por lo tanto DGo mide lo lejos que esta el sistema reaccionante, en condiciones normales, de la situación de equilibrio. Esto nos permite suponer que existe una relación cuantitativa entre la variación de energía libre normal de una reacción DGo y su constante de equilibrio K .

La deducción de esta relación está fuera del propósito de este curso, aunque es conveniente conocerla:

$$\Delta G_o = -RT \ln K$$

Donde DGo es la variación de energía libre normal para la reacción, R la constante de los gases $R=8,314$ J/K.mol, T la temperatura absoluta y K la constante de equilibrio normal o termodinámica, que es adimensional, y para reacciones entre gases coincide con K_p si las presiones parciales se expresan en atmósferas, y para reacciones en disolución coincide con K_c si las concentraciones se expresan en mol/l.

Esta ecuación nos permite calcular ΔG° a partir de la medida experimental de K , o calcular K a partir de la determinación de ΔG° .

La variación de **energía libre de Gibbs estándar** de una reacción química, ΔG° , es, como vimos en el tema de termoquímica, una variable de estado, que podemos expresar como:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{productos}} - G^\circ_{\text{reactivos}}$$

Donde ΔG° representa la variación de energía libre en estado estándar, a 1 atmósfera de presión, 25°C de temperatura y concentraciones de reactivos 1M.

Sin embargo, las condiciones estándar de una reacción química duran únicamente un instante. A medida que la reacción evoluciona, varía la concentración de los reactivos y el sistema ya no tiene una energía libre ΔG° sino ΔG . Ambas magnitudes se relacionan según la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

Donde:

ΔG : energía libre en unas condiciones dadas no estándar

ΔG° : energía libre de Gibbs estándar

R: constante de los gases ideales

T: temperatura

Q: cociente de reacción en función de las presiones parciales

Cuando el **sistema alcanza el equilibrio**, sabemos que $\Delta G = 0$ y que $Q = K_p$, constante de equilibrio en función de las presiones parciales a una temperatura T dada. Así, tendremos:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$$

Así, finalmente la **relación entre K_p y la ΔG°** es:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Por tanto, conociendo el valor de ΔG° de una reacción química, podemos determinar el valor de K_p a una temperatura dada, como veremos en los ejercicios resueltos.