

UNIDADE 3. ESPONTANEIDADE.

1. ESPONTANEIDADE EN SISTEMAS ILLADOS. SEGUNDO PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA.

2.ESPONTANEIDADE EN SISTEMAS PECHADOS. ENERXÍA DE GIBBS.

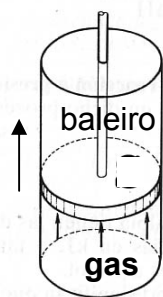
2.1. Espontaneidade en sistemas pechados.

2.2. Enerxía de Gibbs.

1. ESPONTANEIDADE EN SISTEMAS ILLADOS. SEGUNDO PRINCIPIO DE TERMODINÁMICA.

Berthelot en 1870 expuxo que as reaccións que se producen son as que conducen a un estado de mínima entalpía, é dicir, as exotérmicas, mais, malia que a maioría que se dan espontaneamente son as exotérmicas, tamén as hai endotérmicas como a disolución de sales (Ex: NaCl en auga), evaporación de líquidos, ou reaccións de descomposición.

O criterio enerxético é insuficiente para concluír a espontaneidade \Rightarrow Hai que definir unha nova magnitude: **ENTROPÍA (S)**.



Exemplo: Un gas no baleiro evoluciona de forma espontánea ó se expansionar, e faino de modo irreversible, xa que para devolvelo á súa posición inicial cómpre un aporte exterior de enerxía en forma de traballo. Nestes procesos que teñen lugar en sistemas illados prodúcese un aumento de desorde.

2º Principio termodinámica de Clausius: Todos os sistemas illados tenden espontaneamente á desorde. (Ex: Fusión e vaporización dunha substancia)

O grao de desorde mídese mediante unha magnitude termodinámica chamada **entropía S**.

O que importa é o cambio desta nun proceso. Se o proceso é **reversible**, estes transcorren de forma moi lenta e pódense inverter; a variación de entropía será:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} \quad \text{J/(mol.K)} \quad ; \text{ se sistema illado : } Q=0 \text{ e } (\Delta S)_{\text{SISTEMA ILLADO}} = 0$$

Se o proceso é **irreversible**, a variación de entropía é positiva.

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{irreversible}}}{T} \quad ; \text{ se sistema illado : } Q=0 \text{ e } (\Delta S)_{\text{SISTEMA ILLADO}} > 0$$

Nos procesos irreversibles ten lugar un aumento da desorde e ademais de entropía; un sistema moi desordenado terá unha grande entropía (nos gases as moléculas móvense de xeito caótico polo espazo que ocupan), mentres que sistema ordenados (sólidos cristalinos teñen os ións ordenados nun retículo) terán unha baixa entropía. As entropías absolutas están tabuladas en condicións estándar; na táboa da esquerda figuran uns poucos valores. De xeito xeral:

Substancia	S° J/(K.mol)
H ₂ O (s)	48,0
Al (s)	28,3
Br ₂ (liq)	152,3
Br ₂ (g)	245,2
H ₂ O (liq)	70,0
H ₂ O (g)	188,7

$$S_{\text{Sólidos}} < S_{\text{Líquidos}} < S_{\text{gases}}$$

Exercicio 1: Cal será a variación de entropía na fusión de 1 mol de xeo a 0 °C a presión atmosférica? (Dato: Calor latente fusión = 80 cal/g)

$$\Delta H_{\text{L fus}} = 80 \text{ cal/g} \cdot 4,18 \text{ J/cal} \cdot 18 \text{ g/mol} = 6020 \text{ J/mol}$$

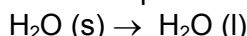
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{reversible}}}{T} = \frac{6020}{273} = 22,1 \text{ J/mol.K}$$

*Variación de entropía da reacción $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$

No transcurso da reacción química unhas substancias se forman e outras desaparecen, polo que o cambio de entropía da reacción virá dado por:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = S_{\text{productos total}} - S_{\text{reactivos total}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}}$$

Exercicio 2: Resolve doutro xeito o exercizo 1 para atopar a variación de entropía na fusión de 1 mol de xeo a 0 °C a presión atmosférica?



$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 1 \text{ mol} \cdot 70 \text{ J/(K.mol)} - 1 \text{ mol} \cdot 48 \text{ J/(K.mol)}$$

$$= 22 \text{ J/K para 1 mol de auga, ou } 22 \text{ J/mol.K}$$

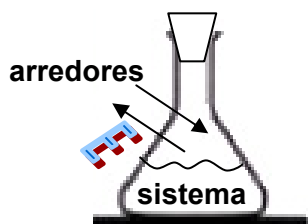
Exercicio 3: Calcula a $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ para a reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ NO (g)}$. Datos en J/mol.K $S^\circ(\text{N}_2 (\text{g})) = 191,5$; $S^\circ(\text{O}_2 (\text{g})) = 205$; $S^\circ(\text{NO (g)}) = 210,7$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 2 \text{ mol} \cdot 210,7 \text{ J/(K.mol)} - [1 \text{ mol} \cdot 191,5 + 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J/(K.mol)}]$$

$$= 24,9 \text{ J/K para 1 mol de N}_2, \text{ ou } 24,9 \text{ J/mol.K}$$

2.ESPONTANEIDADE EN SISTEMAS PECHADOS. ENERXÍA DE GIBBS.

2.1. Espontaneidade en sistemas pechados.



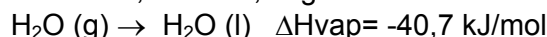
A maioría dos sistemas químicos non están illados senón pechados: intercambian enerxía cos arredores ou medio ambiente. Por iso:

$$(\Delta S)_{\text{sist pechado}} + (\Delta S)_{\text{arredores}} > 0$$

Fíxate que en sistemas pechados un proceso será espontáneo se $\Delta S_{\text{total}} = (\Delta S)_{\text{sist}} + (\Delta S)_{\text{arredores}} > 0$

Ademais: $\Delta H_{\text{sist}} = -\Delta H_{\text{arredores}}$, o que quere dicir, que se o sistema perde calor entón os arredores ou medio ambiente gañan calor.

Exercicio 4: No baño comprobas como de forma espontánea despois dunha ducha quente o vapor de auga condensa nos azulexos, desprendendo a calor de condensación, que é de -40,7 kJ/mol, segundo a reacción:



Comprobar que dende o punto de vista da entropía é espontánea.

Solución:

$$\Delta S^\circ_{\text{sistema}} = \sum n_{\text{produto}} \cdot S_{\text{produto}} - \sum n_{\text{reactivo}} \cdot S_{\text{reactivo}} = 1 \text{ mol} \cdot S_{\text{H}_2\text{O(l)}} - 1 \text{ mol} \cdot S_{\text{H}_2\text{O(g)}} = 1 \text{ mol} \cdot 70 \text{ J/(K.mol)} - 1 \text{ mol} \cdot 188,7 \text{ J/(K.mol)} = -118,7 \text{ J/K para 1 mol de auga, ou } -118,7 \text{ J/mol.K}$$

Aínda que a $\Delta S^\circ_{\text{sistema}} < 0$ falta avaliar a $\Delta S^\circ_{\text{arredores}}$:

$$\Delta S^\circ_{\text{arredores}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{arredores}}}{T} = \frac{-\Delta H^\circ_{\text{sistema}}}{T} = \frac{-(-40700 \text{ J/mol})}{298} = +136,6 \text{ J/(mol.K)}$$

Así: $\Delta S_{\text{total}} = (\Delta S)_{\text{sist}} + (\Delta S)_{\text{arredores}} = -118,7 + 136,6 = +17,9 \text{ J/mol.K} > 0$
Espontánea ó ser a variación de entropía positiva.

2.2. Enerxía de Gibbs.

Así os sistemas evolucionan espontaneamente de modo que tenda a facerse mínima a entalpía H e máxima a entropía S . Hai procesos nos que estas tendencias están contrapostas. Cómo evolucionarán estes? \Rightarrow É preciso introducir unha nova función que agrupe ambas, é a **enerxía de Gibbs G** :

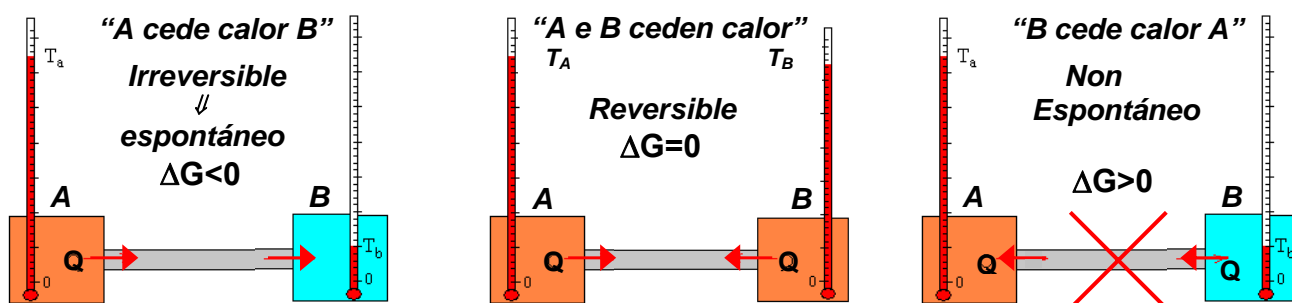
$$G = H - TS$$

Como **G é función de estado**, o que importa é o cambio de enerxía libre ΔG nun proceso, se este ten lugar a $P=\text{constante}$ e $T=\text{constante}$:

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

\Rightarrow { Se $\Delta G < 0$ proceso espontáneo
Se $\Delta G = 0$ sistema está en equilibrio
Se $\Delta G > 0$ proceso non espontáneo (sería espontáneo o inverso).

Vemos na figura de abaixo as 3 situacións, no tocante a transferencia de calor entre 2 corpos A e B, segundo estean a diferente ou igual temperatura:



*Influencia da temperatura na espontaneidade dunha reacción

En xeral, se analizamos a contribución de cada un dos termos da fórmula:

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

- ♦ A *Temperaturas baixas*: $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$, e ΔG será practicamente ΔH , entón as reaccións exotérmicas serán espontáneas e as endotérmicas non.
- ♦ A *Temperaturas altas*: $T \cdot \Delta S \gg \Delta H$, e ΔG será practicamente $-T \cdot \Delta S$, así as reaccións que leven consigo un aumento de desorde ($\Delta S = +$) serán espontáneas.

Exercicio 5: De acordo coa ecuación que relaciona a variación de enerxía libre coa variación de entalpía e a variación de entropía, razoar:

- Cando un proceso químico é espontáneo.
- Cando un proceso químico é non espontáneo.
- Cando está en equilibrio.

A espontaneidade dun proceso ven rexida pola enerxía de Gibbs:

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

Para que un proceso sexa **espontáneo** $\Delta G < 0$, o que ocorrerá sempre cando $\Delta H < 0$ (**exotérmica**) e $\Delta S > 0$ (**aumento desorde**).

- No caso de que os dous termos non actúen na mesma dirección, por exemplo, supor que $\Delta H < 0$ (**exotérmica**) pero $\Delta S < 0$ (**diminúe a desorde**):

a) será espontánea se:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0,$$

$$\Delta G = \Delta H(-) - T \Delta S(-) = \Delta H(-) + T \Delta S < 0$$

Esta suma será negativa se o primeiro termo en valor absoluto é maior co segundo:

$$|\Delta H| > T |\Delta S| \Rightarrow T < \Delta H / \Delta S \quad (\text{é dicir, a temperaturas baixas}).$$

b) haberá equilibrio se:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0, \text{ e polo tanto: } T = \Delta H / \Delta S$$

- O caso de que os dous termos non actúen na mesma dirección e $\Delta S > 0$ (**aumente a desorde**) pero $\Delta H > 0$ (**endotérmica**) sería o inverso do precedente:

Agora xa podemos completar a táboa:

Caso	ΔH	ΔS	Espontánea	Non Espontánea	Equilibrio
1	< 0	> 0	Sempre	Nunca	Nunca
2	< 0	< 0	$T < \Delta H / \Delta S$	$T > \Delta H / \Delta S$	$T = \Delta H / \Delta S$
3	> 0	> 0	$T > \Delta H / \Delta S$	$T < \Delta H / \Delta S$	$T = \Delta H / \Delta S$
4	> 0	< 0	Nunca	Sempre	Nunca

Exercicio 6: ¿Será espontánea a reacción: $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{BrCl}(\text{g})$; $\Delta H^\circ = 29,3 \text{ kJ}$ verificada en condicións estándar 298 K? [$S^\circ_{\text{BrCl}} = 239,7 \text{ J/(mol.K)}$; $S^\circ_{\text{Br}_2(\text{l})} = 152,3$; $S^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})} = 223,0$]

Temos:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot S^\circ_{\text{prod}} - \sum n \cdot S^\circ_{\text{reacc}} = 2 \text{ moles BrCl} \cdot 239,7 \text{ J/mol.K} - (1 \text{ moles Br}_2 \cdot 152,3 \text{ J/mol.K} + 1 \text{ moles Cl}_2 \cdot 223,0 \text{ J/mol.K}) = 104,1 \text{ J/K} = 0,104 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 29,3 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,104 \text{ kJ/K} = -1,69 \text{ kJ}$$

O seren $\Delta G^\circ < 0$ a reacción é espontánea en condicións estándar.

*Enerxías libres estándar de formación ΔG°_f

Vimos que G é función de estado, e definimos enerxía libre estándar de formación como a variación de enerxía libre cando se forma 1 mol de composto a partir dos elementos en condicións estándar.

As enerxías libres de formación están tabuladas. Algúns exemplos se recollen na táboa adxunta.

Composto	ΔG°_f (kJ/mol)
H ₂ O (g)	-227,9
H ₂ O (l)	-236,4
CO ₂ (g)	-393,1
C ₃ H ₈ (g)	-23,4

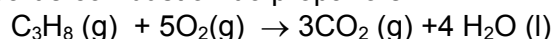
Da mesma forma que para a entalpía, podemos tratar alxebricamente as ecuacións químicas e as variacións de enerxías libres asociadas a elas:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n. \Delta G^{\circ}_{\text{prod}} - \sum n. \Delta G^{\circ}_{\text{reacc}}$$

Exercicio 7: Cos datos da táboa anterior calcular a variación da enerxía de Gibbs da reacción de combustión do propano C₃H₈ (g) para dar CO₂ e auga líquida, en condicións estándar.

Solución:

A reacción axustada de combustión do propano é:



$$\Delta G^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n. \Delta G^{\circ}_{\text{prod}} - \sum n. \Delta G^{\circ}_{\text{reacc}} = 3 \text{ mol CO}_2. -393,1 \text{ kJ/mol} + 4 \text{ mol H}_2\text{O}. -236,4 \text{ kJ/mol} - (1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 (\text{g}). -23,4 \text{ kJ/mol}) = -2101,5 \text{ kJ} \text{ negativo}$$

O valor é moi elevado o que significa que ten moita tendencia a realizarse de modo espontáneo.