

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4



**Espontaneidad
de los Procesos Naturales**

Segundo Principio de la Termodinámica

Segunda Ley de la Termodinámica: Objetivos Docentes

Objetivos Docentes

- Reconocer cuál es el motivo de la espontaneidad de los procesos naturales y comprender la necesidad del Segundo Principio de la Termodinámica.
- Introducir el concepto de Entropía como una nueva función de estado y comprender su relación con la distribución de energía y materia a nivel microscópico y macroscópico.
- Establecer la relación entre la variación de Entropía y la espontaneidad de un proceso.
- Comprender como se obtiene un dato cuantitativo de la Entropía a partir de datos experimentales, e ilustrarlo en el caso de las transiciones de fases puras y de obtención de entropías molares.
- Introducir el concepto de Entropía Estándar y la necesidad de la Tercera Ley de la Termodinámica. Derivar entropía de reacciones en diferentes condiciones de temperatura.

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4

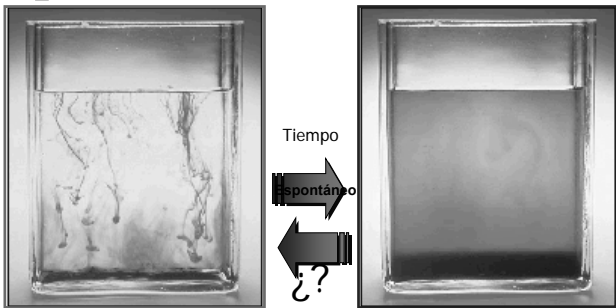



Procesos Espontáneos

¿Por qué los procesos naturales ocurren en una dirección y no en la opuesta?

Segunda Ley de la Termodinámica: Procesos Espontáneos

Proceso Espontáneo



¿Por qué este proceso sólo ocurre hacia la derecha?

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

¿Qué es un Proceso Espontáneo?

- La espontaneidad es la capacidad de un proceso físico o químico de suceder sin intervención externa.
- Decimos que sucede "naturalmente". Forma parte de nuestra experiencia.

■ Definición Termodinámica: un proceso es espontáneo si sucede sin que se realice trabajo sobre el sistema.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Ejemplos de Procesos Espontáneos

- Una bola desciende espontáneamente una rampa, pero no asciende espontáneamente una cuesta.
- El hierro se oxida espontáneamente a condiciones ambientales, pero el óxido de hierro no forma espontáneamente hierro y oxígeno en las mismas condiciones.
- Un gas se expande hasta rellenar un recipiente, pero las moléculas de gas no se concentran espontáneamente en un lugar del recipiente.
- El agua se solidifica espontáneamente a temperaturas inferiores a 0 °C.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

[Otros ejemplos derivados de la experiencia]

- Los seres vivos envejecemos, pero no rejuvenecemos, al menos "espontáneamente".
- Siempre que un proceso espontáneo ocurre en una dirección, el proceso opuesto no es espontáneo en las mismas condiciones.
- Los procesos espontáneos son siempre irreversibles.
- El universo 'parece' disponer de una 'flecha del tiempo'.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

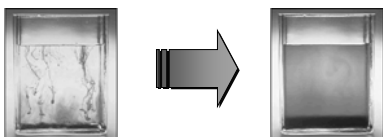
[Espontaneidad \neq Velocidad]

- La espontaneidad de un proceso no tiene nada que ver con la velocidad a la que tiene lugar.
- No debemos confundir un proceso espontáneo con una velocidad muy pequeña, con un proceso no espontáneo.
- La transformación del Diamante a Grafito en condiciones ambientes es espontánea, pero es extremadamente lenta.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

[Espontaneidad y Funciones de Estado]

- La espontaneidad de un proceso NO depende del camino recorrido, pero solo del estado inicial y final.



"Though the course may change sometimes, rivers always reach the sea"
('Ten Years Gone', Led Zeppelin)



¿ Existe una FUNCIÓN DE ESTADO que controla la espontaneidad (dirección) de los procesos naturales !

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4



Procesos Espontáneos

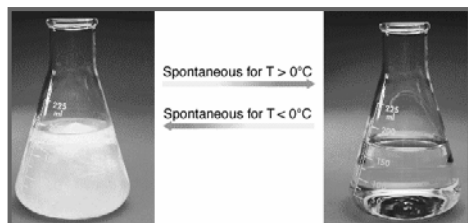
Búsqueda de una

Función de Estado

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

[Espontaneidad y Temperatura]

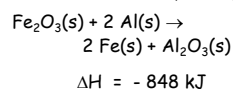
- La dirección de un proceso puede depender de la temperatura:
 - El hielo se descongela espontáneamente a $T > 0^\circ\text{C}$.
 - El agua solidifica espontáneamente a $T < 0^\circ\text{C}$.



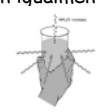
Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

[Espontaneidad y ΔH]

- Muchas reacciones exotérmicas ($\Delta H < 0$) son espontáneas:



- Pero algunas reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$) son igualmente espontáneas:



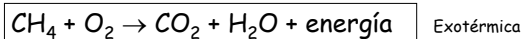
- Hay incluso ejemplos de procesos en que $\Delta H = 0$ y son espontáneos.

■ **CONCLUSION:** La espontaneidad de un proceso NO está relacionado con la variación de la entalpía.

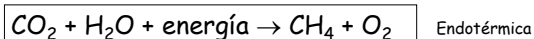
Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Espontaneidad $\neq \Delta H$
Reacciones Químicas

■ El primer principio de la termodinámica puede prever la energía consumida o liberada por una reacción química.



o bien



- ¿Cuál de las dos reacciones sucede espontáneamente?
- El primer principio NO es capaz de prever la dirección de una reacción química.

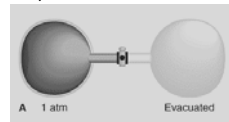
Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Espontaneidad y
Energía Interna (U)

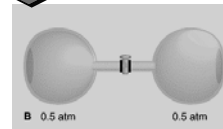
¿Quizás la espontaneidad de un proceso se debe a que la energía total del sistema tiende hacia un valor mínimo?

- Evidencia #1 en contra de esta afirmación:

- Un Gas se expande espontáneamente en el vacío, el proceso inverso no es espontáneo



- La energía interna permanece constante ($\Delta U = 0$) durante la expansión isotérmica de un Gas en el vacío.



Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Espontaneidad y
Energía Interna (U) de un Sistema

¿Quizás la espontaneidad de un proceso se debe a que la energía total del sistema tiende hacia un valor mínimo?

- Deducción #2 en contra de esta afirmación:

- La primera Ley de la termodinámica nos dice que la Energía Total de un SISTEMA AISLADO permanece CONSTANTE.
- Podríamos afirmar que en muchos procesos la energía total de un SISTEMA disminuye, pero si disminuye es porque de alguna manera la energía del AMBIENTE está aumentando.
- Puesto que la división entre SISTEMA y AMBIENTE es arbitraria. Un criterio arbitrario no puede ser la base de la espontaneidad de los procesos naturales.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Espontaneidad y
Energía Interna (U) de un Sistema

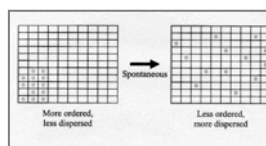
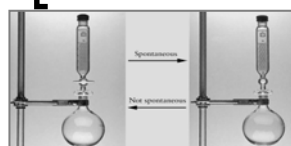
~~¿Quizás la espontaneidad de un proceso se debe a que la energía total del sistema tiende hacia un valor mínimo?~~

CONCLUSIÓN:

- La variación de la energía total de un sistema no es la responsable de la espontaneidad (dirección) de un proceso natural.
- Por tanto, la espontaneidad de los procesos naturales no puede ser predecida a través de ninguna función de estado derivada del Primer Principio de la Termodinámica.

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4Procesos Espontáneos
Distribución de la Energía

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

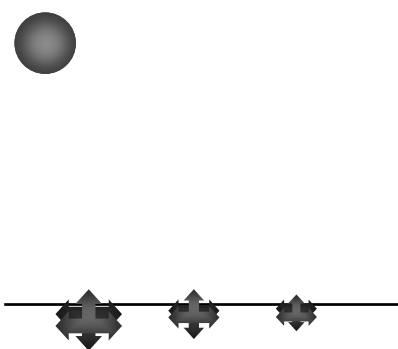
Espontaneidad y
Distribución de la Energía

- Mediante un examen atento, percibimos que al final de un proceso espontáneo en un sistema aislado la energía está distribuida de manera diferente que al principio del proceso.
- Al final de una expansión en el vacío, las moléculas del gas se distribuyen por todo el recipiente. La configuración final es menos ordenada. Los procesos espontáneos tienden a dispersar la energía incrementando el desorden.
- La misma cantidad de energía y materia pueden ser distribuida de muy diferentes maneras.

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Análisis de Espontaneidad y Dispersión de la Energía

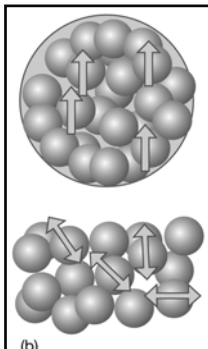
- **ESPONTÁNEO:**
Si lanzamos una pelota contra el suelo su energía potencial se transforma en calor. La temperatura del suelo aumenta.
- **NO ESPONTÁNEO:**
La pelota absorbe calor del suelo, enfriándolo, y transformándolo en energía potencial que utiliza para subir más alto.
- Ambos procesos conservan la energía y NO violan el Primer Principio de la termodinámica.



Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Interpretación Microscópica: Dispersión de la Energía

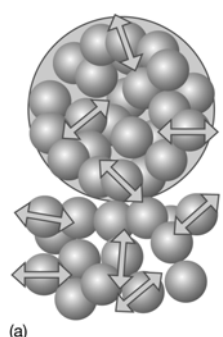
- La energía 'ordenada' de las moléculas de la bola se convierte en energía térmica de las moléculas del suelo.
- La energía térmica ganada por el suelo es 'desordenada', las moléculas se mueven de forma aleatoria.



Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Interpretación Microscópica: Dispersión de la Energía I

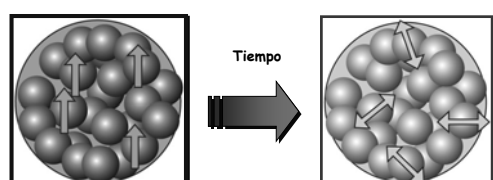
- Después de haberse disipado toda la energía potencial, las moléculas de la bola y el suelo se mueven de manera 'más desordenada'.
- El proceso inverso no sucede: la bola no salta espontáneamente enfriando el suelo.



Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Interpretación Microscópica: Dispersión de la Energía y Desorden

- Los cambios espontáneos NO están acompañados de una disminución de la energía SINO de una redistribución de la energía hacia una forma más desordenada.



Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad

Segundo Principio de la Termodinámica: Enunciados

- **Formulación de Kelvin-Planck**
 - Es imposible que una máquina térmica funcione ganando energía de un foco calorífico y transformarlo íntegramente en trabajo sin ceder parte de ese calor a un foco frío.
- **Formulación de Clausius**
 - Es imposible transferir de forma espontánea calor de un cuerpo frío a uno caliente.

Son afirmaciones de procesos imposibles (no espontáneos)

Segunda Ley de la Termodinámica: Espontaneidad


Segundo Principio de la Termodinámica

- Como veremos, es una ley 'probabilística'.
- Requiere un análisis del concepto de 'probabilidad de una determinada distribución de materia y energía', y una NUEVA FUNCIÓN DE ESTADO termodinámica para medirla cuantitativamente:

Entropía (S)


Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3




Entropía (S)

Visión Microscópica



Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica


Entropía – Visión Microscópica



- La Entropía puede ser vista como una función que describe el número de configuraciones posibles (de la energía y de la materia) disponibles en el sistema.
- La Naturaleza procede espontáneamente hacia el estado de mayor probabilidad de existencia.
- Estas observaciones son la base de la Termodinámica Estadística.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica


Macroestado vs Microestado




- La Termodinámica Clásica clasifica el estado de un sistema en base a sus magnitudes macroscópicas (estados macroscópicos o macroestado).
- La Termodinámica Estadística utiliza los microestado (estados microscópicos)
 - Microestado: posición y momento de todas las moléculas.
 - Macroestado: Variables de Estado (p, V, T)
- Un concepto clave de la Termodinámica Estadística es la Multiplicidad, que se define como el número posible de microestados que pueden existir en un único macroestado.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Hipótesis Fundamental




Todos los microestados de un sistema tienen la misma probabilidad de existencia



Analogía: Al igual que cuando lanzamos un dado, todos los números tienen la misma probabilidad de salir.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica


Analogía: Lanzando Dados



- Al lanzar 1 Dado existe la misma probabilidad de que salga uno de los seis números: 1/2/3/4/5/6 son "igualmente" probables.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Analogía: Seguimos Lanzando Dados



- Si lanzamos 2 Dados :
 - Para cada dado 1/2/3/4/5/6 son "igualmente" probables.
 - Sin embargo, la suma 7 es "más" probable respecto a 6 u 8.
 - ¿Por qué?

macroestado	7	→	(1+6)	(2+5)	(3+4)	(4+3)	(5+2)	(6+1)
	6	→	(1+5)	(3+3)	(2+4)	(4+2)	(5+1)	
	8	→	(2+6)	(4+4)	(3+5)	(5+3)	(6+2)	
			↓	↓	↓	↓	↓	↓
			microestados					

Porque 6 combinaciones ("microestados") producen como resultado 7 (el mismo "macroestado"), pero sólo 5 combinaciones producen 6 y 8.
El macroestado 7 es el más probable.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo

¿ Por qué las moléculas del aire no se desplazan en un mismo instante a una esquina de la clase provocando que nos asfixiemos ?

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo

Consideremos la distribución de 4 moléculas de gas en 2 recipientes comunicados.

Moléculas

Recipientes

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo – Configuración 1

- Consideremos de cuantas maneras podemos obtener la siguiente configuración:
- Sólo se puede obtener de 1 forma:

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo – Configuración 2

- Ahora consideremos de cuantas maneras podemos obtener la siguiente configuración:
- Se puede obtener de 4 formas diferentes:

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo – Configuración 3

- Ahora consideremos de cuantas maneras podemos obtener la siguiente configuración →
- Se puede obtener de 6 formas diferentes:

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad:
Ejemplo – Compilando

MACROESTADO	MICROESTADOS
	1
	4
	6

El macroestado inverso es muy improbable (pero no imposible)

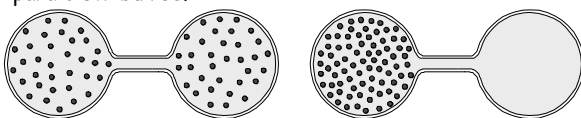
MÁS PROBABLE

El gas se expande en le vacío espontáneamente alcanzado el macroestado más probable

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad: Expansión Libre de un Gas

- Un gas se expande en el vacío porque el estado macroscópico final (macroestado) tiene el mayor número de estados microscópicos (microestados) a su disposición.
- La materia y la energía tienen más maneras diferentes para distribuirse.

Prob. = $1/2^N$

¡Extremamente improbable!

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad: Ejemplo

¿Por qué las moléculas del aire no se desplazan en instante dado a una esquina de la clase provocando que nos asfixiemos?

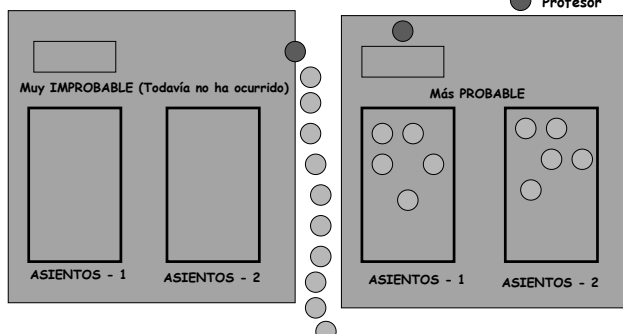
¡Porque ese micro-estado es extremadamente improbable!

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Microestados y Probabilidad: La entropía te domina

Posibles Macroestados en el AULA - G5

● Alumno
● Profesor



Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

Entropía (S): Definición Boltzmann

- Boltzmann definió la magnitud que mide la probabilidad de un macroestado como la Entropía.
- Las sustancias tienden a alcanzar el estado más probable que es el más fortuito.
- Para calcular el estado más probable es necesario calcular el número de disposiciones posibles de un macroestado ("microestados dentro de un macroestado")

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

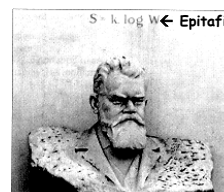
Entropía (S) y Orden: Recapitulemos...

- La Entropía es una medida de la "probabilidad" o "grados de libertad" de un sistema en un estado determinado.
 - Los procesos tienden espontáneamente de un estado ordenado hacia un estado desordenado.
 - La Entropía es una magnitud termodinámica que describe el número posible de disposiciones ("microestados") que el sistema dispone en un estado determinado.
 - En la naturaleza los procesos se desarrollan espontáneamente hacia los estados con la mayor probabilidad de existencia.


Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Microscópica

$S = k \ln W$

- Boltzmann unió la relación entre calor, temperatura, multiplicidad de un sistema y probabilidad.
- Entropía (S) definida como $S = k \ln W$
 - W: multiplicidad de un sistema (número de microestados disponibles)
 - k: constante de Boltzmann



$S = k \log W$ ← Epitafio de la tumba de Boltzmann (Viena)



Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4

Segundo Principio de la Termodinámica
Enunciados

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciado Microscópico

Un sistema aislado con un gran número de moléculas (i.e., macroscópico), evoluciona hacia el macroestado con la mayor multiplicidad (i.e., número de microestados posibles) y permanece en ese macroestado.

MACROESTADO	MICROESTADOS
	1
	4
	6

MAS PROBABLE

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados posibles

- la segunda ley puede enunciarse de múltiples maneras. La más general:
- "LA ENTROPÍA DEL UNIVERSO AUMENTA"

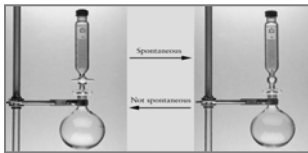
$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

- Este enunciado, extremadamente simple, es suficiente para explicar todos los procesos espontáneos en la naturaleza.
- IMPORTANTE :
 - La variación de entropía del universo ΔS_{tot} incluye ΔS del sistema y la ΔS del ambiente.
 - La Entropía de un sistema PUEDE disminuir o aumentar, pero la del universo siempre aumenta.
 - Si la Entropía de un sistema disminuye se debe a la elección arbitraria de los límites del sistema (i.e., cristalización).

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados Macroscópicos

Existe una función de estado llamada Entropía que describe la espontaneidad de los procesos naturales.

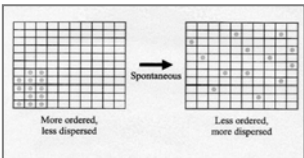


✓ Un sistema aislado evoluciona hasta alcanzar un estado de máxima Entropía.
✓ La Entropía total de un sistema aislado aumenta durante un proceso espontáneo ($\Delta S > 0$)

Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados

Aumento de Entropía : Reglas Generales

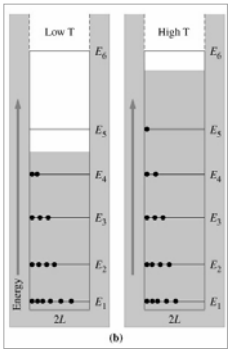
- En general, para una sustancia pura, la entropía aumenta si:
 - la sustancia se expande, porque aumenta el espacio disponible en el que las moléculas pueden distribuirse.



Segunda Ley de la Termodinámica: Enunciados

Aumento de Entropía : Reglas Generales

- En general, para una sustancia pura, la entropía aumenta si:
 - la sustancia se expande, porque aumenta el espacio disponible en el que las moléculas pueden distribuirse.
 - la sustancia se calienta, porque aumenta el número de estados energéticos accesibles en la molécula, aumentando la dispersión de la energía y el desorden molecular.
 - aumenta la cantidad de sustancia, ya que aumenta el número de combinaciones posibles (i.e., la multiplicidad de microestados).



[Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4]



¿Cómo describe la Termodinámica Clásica la Entropía ?

Entropía: visión macroscópica

[Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 3]



Entropía: Visión macroscópica

Definición de Entropía

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

Definición de la Entropía Termodinámica Clásica

- La definición de entropía en Termodinámica clásica se centra en el cambio infinitesimal de entropía (dS) en un determinado tipo de proceso termodinámico.
- La idea central es que el grado de dispersión de la energía durante un proceso reversible (q_{rev}) depende de la cantidad de energía que sea transferida en forma de calor durante el proceso.
- Basándose en un análisis del teorema de Carnot sobre la eficiencia de máquinas térmicas, en 1865, Clausius demostró que el cociente (dq_{rev}/T) implicaba un cambio en una nueva función de estado del sistema a la que denominó Entropía.

Igualdad sólo válida para Procesos Reversibles

$dS = dq_{rev} / T$

Para saber más sobre esta deducción ver Atkins pg. 95-97

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

Definición Macroscópica de la Entropía: Interpretación Molecular 1

- Considera que el efecto que tiene sistema el suministrar una cantidad de calor (q) sobre el grado del orden molecular de un sistema depende de su temperatura :
 - Las moléculas de un sistema a alta Temperatura están muy 'desordenadas', tanto en términos de las posiciones que ocupan como en términos de sus estados energéticos (traducción, vibración, rotación).
 - Las moléculas de un sistema a baja Temperatura (Ej. un sólido cristalino) están más 'ordenadas', tanto en términos de las posiciones que ocupan como en los estados energéticos permisibles.
 - En general, un sistema a baja Temperatura tiene menos estados energéticos y posiciones permisibles que un sistema a alta Temperatura.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

Definición Macroscópica de la Entropía: Interpretación Molecular 2

- Desde el punto de vista del grado de orden molecular y de la distribución energética interna, proporcionar una cantidad dq_{rev} al sistema tiene mayor efecto a baja temperatura.
- Si el sistema ya está a alta temperatura, ya dispone de una alta redistribución de la energía interna, y proporcionar la misma cantidad dq_{rev} tiene un efecto menor en el grado de desorden.
- Simil → De la misma manera que el ruido de un estornudo molesta más en una biblioteca que en una supermercado abarrotado de gente.
- Por tanto, a igualdad de dq_{rev} suministrado, el efecto sobre el grado de orden moleculares es inversamente proporcional a la temperatura ($1/T$).

$dS = dq_{rev} / T$

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

Entropía : Definición y Unidades

Cambio infinitesimal:

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

Cambio mensurable entre un estado inicial y final:

$\Delta S = \int_{inicial}^{final} \frac{dq_{rev}}{T} = S_{final} - S_{inicial}$

Unidades de la Entropía:

$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{J}{K} = J \cdot K^{-1}$

Entropía Molar:

$\frac{dS}{n (= \text{número de moles})} = J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

Entropía (S) : Propiedades

- La entropía (S) es una magnitud extensiva.
- La entropía (S) es una función de estado.
- Como función de estado, la variación de la entropía (ΔS) depende del estado inicial y final del sistema, y es independiente del camino recorrido (i.e., tipo de proceso).
- La variación de la entropía del sistema (ΔS) entre dos estados causada por un proceso irreversible, se puede calcular si encontramos procesos reversibles que lleven al mismo estado final.

Ejemplo: Expansión de un gas con aumento de temperatura

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

dS y Procesos Espontáneos: Desigualdad de Clausius

Hasta ahora hemos hecho hincapié en que S es una función de estado, pero no hemos visto como la Entropía (así definida) sea un indicador de la dirección de los procesos espontáneos cumpliendo el criterio de $dS_{\text{total}} \geq 0$.

- Consideremos un sistema y el ambiente que están en equilibrio térmico (i.e., T igual) pero en desequilibrio mecánico (p.ej. a diferentes presiones).
- Consideremos dS_{tot} (sistema {dS} y ambiente { dS_{amb} }) para el re-equilibrio del sistema.

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{amb}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} + \frac{dq_{\text{amb}}}{T} = \frac{1}{T} (dq_{\text{rev}} + dq_{\text{amb}})$$

Demostración
Atkins (pg. 94)

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Visión Macroscópica

dS y Procesos Espontáneos: Desigualdades de Clausius

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{amb}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} + \frac{dq_{\text{amb}}}{T} = \frac{1}{T} (dq_{\text{rev}} + dq_{\text{amb}})$$

- Para un **PROCESO REVERSIBLE**, $dq_{\text{rev}} = -dq_{\text{amb}}$, y $dS_{\text{tot}} = 0$
- Para un **PROCESO IRREVERSIBLE**, parte del calor intercambiado al ambiente se pierde en forma de trabajo y $dq > -dq_{\text{amb}}$

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{amb}} > 0$$

CONCLUSIÓN:
La Entropía del Universo ($dS_{\text{total}} \geq 0$) nunca puede disminuir.
La producción de entropía del conjunto sistema y el ambiente :
Es igual a 0 en un proceso reversible
Mayor que 0 en un proceso irreversible.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 4

Medida de la Entropía

Variación de la Entropía

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 4

Variaciones de la Entropía (S) asociadas a procesos específicos

Cambios de Fase a la temperatura de transición

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Consideraciones Generales

Puesto que existe un cambio en el orden molecular y energético, los cambios de fase están acompañados de una variación de la Entropía:

Entropía Creciente →

Sólido Cristalino Líquido Gas

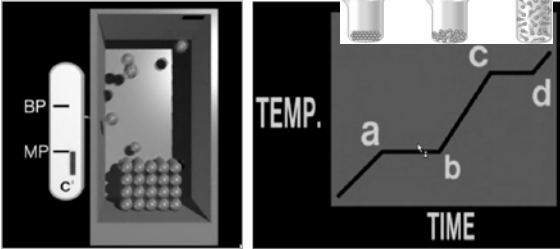
$$S(\text{Sólido}) < S(\text{Líquido}) < S(\text{Gas})$$

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Cambios de Fase: Temperatura de Transición

¿Cuál es el valor de la Capacidad Calorífica durante un cambio de fase?

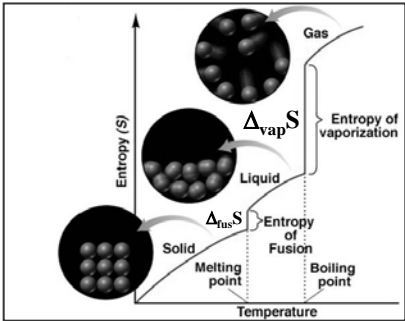
$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \infty$$



Durante los cambios de fase la Temperatura de Transición (T_{trs}) es CONSTANTE, ya que el calor se emplea para la transformación de fase (ruptura de enlaces) y no está disponible para aumentar la energía cinética (i.e., temperatura) de los átomos.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Cambios de Fase : Variación de la Entropía



Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Cambios de Fase : Variación de la Entropía

■ Para un cambio de fase, la variación de entropía puede calcularse fácilmente, ya que, a presión constante (p.ej. condiciones estándar), la temperatura de transición es constante ($T_{trs} = cte$).

$$\Delta_{trs} S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T_{trs}} = \frac{1}{T_{trs}} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T_{trs}}$$

■ Si recordamos, además que, a presión constante : $q_{p,rev} = \Delta_{trs} H$

Variación de Entropía en una Transición de Fase a p=cte

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

■ Por tanto, $\Delta_{trs} S^\circ$ se pueden calcular en a partir de las $\Delta_{trs} H^\circ$, compiladas en bases de datos termodinámicos a la temperatura de la transición (T_{trs}):

Tema 2 - Termoquímica: Variación de Entalpía Estándar en Transiciones de Fase

Entalpía Estándar (ΔH°): Cambios de Fase (II) ¡ RECORDAD !

■ El $\Delta_{trs} H^\circ$ de los cambios de fase se compila a la temperatura de la transición del cambio de fase (T_{trs})

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

Table 2.3* Standard enthalpies of fusion and vaporization at the transition temperature, $\Delta_{trs} H^\circ / (kJ \text{ mol}^{-1})$

	T_f/K	Fusion	T_b/K	Vaporization
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* More values are given in the Data section.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Cambios de Fase : Relación entre $\Delta_{trs} H^\circ$ y $\Delta_{trs} S^\circ$


$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

$\Delta_{trs} H^\circ$	$\Delta_{trs} S^\circ$	Ejemplo / Comentarios
< 0 Exotérmica	< 0	Cristalización, Sublimación La disminución de entropía del sistema es consistente con un estado de mayor orden
> 0 Endotérmica	> 0	Fusión, Vaporización El aumento de entropía del sistema es consistente con un estado de mayor desorden

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropía – Cambios de Fase

Entropías Estándar de Transición $\Delta_{trs} S^\circ$: Ejemplo

$H_2O (liq) \rightarrow H_2O (g)$ $\Delta_{vap} H^\circ = + 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $T_{vap} = 373.15 \text{ K}$



$$\Delta_{vap} S^\circ = \Delta_{vap} H^\circ / T_{vap}$$

$$\Delta_{vap} S^\circ = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} / 373.15 \text{ K} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 4

Variaciones de Entropía (S)
asociados a procesos específicos
Variación con la Temperatura

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura - I

- Podemos calcular la entropía de un sistema a una T_f [$S(T_f)$] si conocemos su entropía a una T_i [$S(T_i)$] y el calor suministrado reversiblemente para realizar el cambio de temperatura (q_{rev})

Definición: $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

Integrar: $\int_{T_i}^{T_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$

Variación: $\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$

Obtenemos: $S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$

Se puede evaluar a través de las capacidades caloríficas (conocido)

Entropía a la Temperatura final Entropía a la Temperatura inicial (conocida)

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura - II
Proceso a Presión Constante

$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$

Se puede evaluar a través de las capacidades caloríficas (conocido)

Para un proceso a presión constante, utilizamos la capacidad calorífica a presión constante (C_p), para calcular q_{rev} :

$dq_{p,rev} = C_p dT$

$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p \cdot dT}{T}$

CASO DE CAPACIDADES INDEPENDIENTES TEMPERATURA

$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \cdot dT = S(T_i) + C_p \cdot \ln \frac{T_f}{T_i}$

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura - II
Proceso a Volumen Constante

$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{dq_{rev}}{T}$

Se puede evaluar a través de las capacidades caloríficas (conocido)

Para un proceso a volumen constante, utilizamos la capacidad calorífica a volumen constante (C_v), para calcular q_{rev} :

$dq_{v,rev} = C_v dT$

$S(T_f) = S(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v \cdot dT}{T}$

CASO DE CAPACIDADES INDEPENDIENTES TEMPERATURA

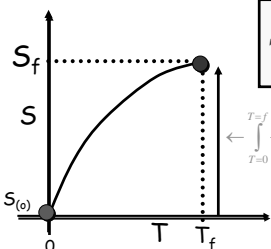
$S(T_f) = S(T_i) + C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \cdot dT = S(T_i) + C_v \cdot \ln \frac{T_f}{T_i}$

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Medida de la Variación de la Entropía con T: Presión Constante

- Para calcular la Entropía a una temperatura dada [$S(T_f)$], partimos de la Entropía en el cero absoluto $S(0)$ y vamos añadiendo la contribución de la entropía debida al aumento de la temperatura, que no es otra cosa que la integral de la capacidad calorífica.

$S(T_f) = S(T=0) + \int_{T=0}^{T=f} \frac{C_p}{T} dT$

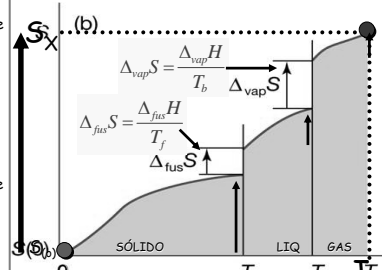


¿Qué sucede si hay una transición de fase entre el cero absoluto y la temperatura de interés?

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Medida de la Variación de la Entropía con T: Presión Constante - Caso de Transiciones de Fase

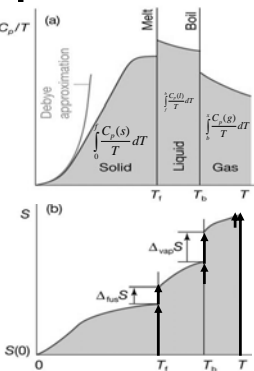
- Supongamos un caso en el que existan DOS transiciones de fase entre el cero absoluto ($T=0$) y la temperatura de interés T_x : Una fusión a T_f y una evaporación a T_b .
- Si existe una transición de fase hay que sumarle a la entropía final la contribución de la variación de entropía de cada transición ($\Delta_{tr} S^\circ$)



$S(T_x) = S(0) + \int_{T=0}^{T=f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H}{T_f} + \int_{T=f}^{T=b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H}{T_b} + \int_{T=b}^{T=x} \frac{C_p(g)}{T} dT$

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura:
Cómo se determina experimentalmente (a p = cte)



■ Paso 1: Se mide por calorimetría a presión constante la variación de la capacidad calorífica (Cp) con la Temperatura.

■ Paso 2: En un diagrama de Cp/T versus T, el área debajo de la curva, para un estado de fase determinado, es la integral:

$$\int_{T=1}^{T=2} \frac{C_p}{T} dT$$

■ Paso 3: El valor de la integral se calcula gráficamente o analíticamente. (A muy bajas temperaturas no es posible hacer mediciones de la Cp; por tanto, se hacen extrapolaciones. La más conocida es la aproximación de Debye.)

■ Paso 4: Con los datos anteriores, y los de variación de entropía en las transiciones de fase, podemos calcular la variación de entropía relativas al cero absoluto, pero NO el valor de S(T=0) (???)

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura:
Cómo se determina (a p = cte) - EJEMPLO - I

La Entropía Molar estándar (Sm) del N(g) a 25 °C se determina como sigue:

Método	Rango de Temperatura (K)	Sm (JK-1mol-1)
Extrapolación de Debye	0 - 10	1.92
Integración de Cp/T vs T del N(sólido-a)	10 - 36.5	25.25
Transición a→b; ΔtrsS° = ΔtrsH° / Ttrs	36.5	6.43
Integración de Cp/T vs T del N(sólido-b)	36.5-63.14	23.38
Fusión→ ΔfusS° = ΔfusH° / Tfus	63.14	11.42
Integración de Cp/T vs T del N(líquido)	63.14-77.32	11.41
Vapor→ ΔvapS° = ΔvapH° / Tvap	77.32	72.13
Integración de Cp/T vs T del N(g)	77.32-298.15	39.20

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura:
Cómo se determina (a p = cte) - EJEMPLO - I

Método	Rango de Temperatura (K)	Sm (JK-1mol-1)
Extrapolación de Debye	0 - 10	1.92
Integración de Cp/T vs T del N(sólido-a)	10 - 36.5	25.25
Transición a→b; ΔtrsS° = ΔtrsH° / Ttrs	36.5	6.43
Integración de Cp/T vs T del N(sólido-b)	36.5-63.14	23.38
Fusión→ ΔfusS° = ΔfusH° / Tfus	63.14	11.42
Integración de Cp/T vs T del N(líquido)	63.14-77.32	11.41
Vapor→ ΔvapS° = ΔvapH° / Tvap	77.32	72.13
Integración de Cp/T vs T del N(g)	77.32-298.15	39.20

TOTAL = 192. 06

Segunda Ley de la Termodinámica: Variación de la Entropía

Variación de la Entropía con la Temperatura:
Cómo se determina (a p = cte) - EJEMPLO - III

La Entropía Molar estándar (Sm) del N(g) a 25 °C es, por tanto:

Sm (298.15 K) = Sm(0) + 192.1 x JK-1mol-1

¡ Sólo nos hace falta conocer la entropía molar en el cero absoluto !

Si recordamos, en el caso de la Entalpía Estándar de Formación (ΔfH°) de los elementos establecimos por conveniencia que en su estados de referencia fuera CERO a todas las temperaturas. Los que nos proporcionó una escala relativa para medir la entalpía.


¿Por qué nos complicamos la vida en el caso de la Entropía y no definimos, como hicimos con la Entalpía, un estado estándar de conveniencia donde S = 0, que nos evite el tener que calcular todos los cambios de entropía desde el cero absoluto?


RESPUESTA: ¡Porque a diferencia de la Entalpía, sí podemos establecer una escala absoluta para la Entropía!

TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 3





Tercer Principio
de la Termodinámica


S (T=0)

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Entropía en el Cero Absoluto S(T= 0)

■ En el Cero Absoluto [T(K) = 0] la energía térmica se sofoca y los átomos o iones se disponen de una única forma regular. La ausencia de desorden espacial y energético implica que S(T=0) es CERO.

La Entropía de un Cristal Perfecto de una sustancia pura a 0 K es 0 → S(T=0)= 0



■ A diferencia de la Entalpía, le Entropía tiene una escala absoluta gracias a la Tercera Ley de la Termodinámica.

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Visión Molecular

- En el cero absoluto $T = 0$, los átomos e iones en una sustancia pura se disponen en una única posición formando un cristal perfecto.
- ¿Cuál es la multiplicidad en estas condiciones?
 - La multiplicidad es 1 ya que en estas condiciones (macroestado) sólo hay una disposición (un microestado) posible.
- Por lo tanto, $S = k \ln(W) = k \ln(1) = 0$.
 - En el 0 absoluto, la entropía es 0.

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Teorema de Nernst

TEOREMA DE NERNST

El cambio de entropía (ΔS) durante un cambio de fase o transformación química se aproxima a cero cuando la temperatura se acerca al cero absoluto, siempre que las sustancias involucradas estén perfectamente ordenadas.

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Teorema de Nernst – Ejemplo y Demostración

1) La variación de entropía de transformación polimórfica ($\Delta_{tr}S$) del Azufre rómbico $S(R)$ a Azufre monoclínico $S(M)$ puede calcularse, como vimos, a partir de la $\Delta_{tr}H$ ($= -402 \text{ Jmol}^{-1}$) a la temperatura de transición ($T_{tr} = 369 \text{ K}$).

$$\Delta_{tr}S = S_m(R, T_{tr}) - S_m(M, T_{tr}) = \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} = \frac{-402 \cdot \text{Jmol}^{-1}}{369 \cdot \text{K}} = -1.09 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

2) Las entropías $S(R)$ y $S(M)$ también se pueden medir independientemente a partir de medidas de la capacidad calorífica desde el cero absoluto ($T=0$) hasta las cercanías de la temperatura de transición (T_{tr}).

$$S_m(R, T_{tr}) = S_m(R, 0) + 37 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad S_m(M, T_{tr}) = S_m(M, 0) + 38 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

3) Combinando 1 y 2:

$$\Delta_{tr}S = S_m(R, 0) - S_m(M, 0) - 1 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = -1.09 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

4) Por tanto, la variación de entropía en el cero absoluto es casi 0:

$$S_m(R, 0) - S_m(M, 0) = -0.09 \cdot \text{J} \approx 0$$

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Teorema de Nernst - Consecuencias

El cambio de entropía durante un cambio de fase o transformación química se aproxima a cero cuando la temperatura se acerca al cero absoluto ($S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$) con tal de que las sustancias involucradas estén perfectamente ordenadas.

CONSECUENCIAS

- La variación de entropía de formación de un compuesto a partir de sus elementos es siempre 0 en el cero absoluto.
- Para calcular las entropías de formación NO NECESITAMOS, como en el caso de la Entalpía, establecer un estado de referencia en el que la Entropía de formación de los elementos sea 0.
- LA ENTROPÍA, COMO LA TEMPERATURA, TIENE UNA ESCALA ABSOLUTA.

Segunda Ley de la Termodinámica: El Tercer Principio

Tercera Ley de la Termodinámica:
Entropía de Tercera Ley o Entropía de Configuración

- Las entropías de las sustancias reales multi-componente NO son siempre CERO en el CERO ABSOLUTO $S(0)$.
- En fases IMPURAS, en el cero absoluto siempre existe una ENTROPÍA RESIDUAL O DE CONFIGURACIÓN que se debe a que átomos equivalentes puedan mezclarse en posiciones cristalográficas equivalentes. En este caso: $S(0) > 0$.
- Conociendo la estructura cristalina, la Entropía de Configuración se puede CUANTIFICAR fácilmente a partir de consideraciones de la termodinámica estadística.
- La Entropía de configuración es mayor en minerales formadores de rocas debido a que NO son fase puras y poseen una compleja estructura cristalina.

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 3

$$\Delta_r S^\circ$$

Entropía Estándar
de una Reacción

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropías Estándar de Reacción

Entropía Estándar de una Sustancia a una Temperatura dada: $S^\circ(T)$

- Las entropía de una sustancia calculada a partir del cero absoluto, y en base a que $S(T=0)=0$, se le denomina Entropías de Tercera Ley o simplemente Entropías.
- La Entropía Estándar de una sustancia a una temperatura determinada, es la entropía de 1 mol de dicha sustancia en su estado de referencia a 1 bar y a la temperatura dada. Se denota $S^\circ(T)$.
- $S^\circ(T)$ es un dato termodinámico experimental que se compila en las bases de datos termodinámicos junto a las $\Delta_f H^\circ$.
- Unidades: $S^\circ(T) = \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropías Estándar de Reacción

Entropía Estándar de una Reacción: $\Delta_r S^\circ$

- Al ser S una función de estado, al igual que H , la variación de entropía de una reacción la podemos calcular de forma aditiva.
- La variación de Entropía Estándar de Reacción, $\Delta_r S^\circ$, se define, al igual que $\Delta_r H^\circ$, como la diferencia entre las entropías molares de los productos y reactantes, considerando que todas las sustancias están en sus estados estándar a la temperatura especificada:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{Reactantes}} \nu S_m^\circ \rightarrow \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = \text{Entropía Estándar de Reacción} \rightarrow \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\circ = \text{Entropía molar estándar de los compuestos puros} \rightarrow \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

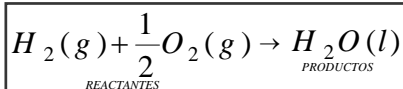
$$\nu = \text{Coeficiente estequiométrico} \rightarrow \text{sin unidad}$$

- Cada término está ponderado por su respectivo coeficiente estequiométrico.

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropías Estándar de Reacción

 $\Delta_r S^\circ$: Ejemplo

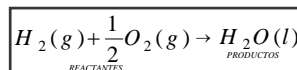
- Calcular la Entropía Estándar de Reacción, $\Delta_r S^\circ$, de la siguiente reacción a 25 °C:



- A partir de los siguientes datos termodinámicos a 25°C (298 K):

$$\begin{aligned} S_m^\circ(H_2, g) &= 130.7 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S_m^\circ(O_2, g) &= 205.1 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S_m^\circ(H_2O, l) &= 69.9 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropías Estándar de Reacción

 $\Delta_r S^\circ$: Ejemplo - Solución

$$\begin{aligned} S_m^\circ(H_2, g) &= 130.7 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S_m^\circ(O_2, g) &= 205.1 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ S_m^\circ(H_2O, l) &= 69.9 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

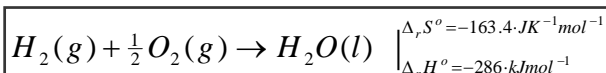
- Definición: $\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{Productos}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{Reactantes}} \nu S_m^\circ$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 1 \times S_m^\circ(H_2O, l) - (1 \times S_m^\circ(H_2, g) + \frac{1}{2} \times S_m^\circ(O_2, g)) \\ \Delta_r S^\circ &= (69.9 - \{130.7 + \frac{1}{2}(205.1)\}) \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= -163.4 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Segunda Ley de la Termodinámica: Entropías Estándar de Reacción

 $\Delta_r S^\circ$: Ejemplo

Comprobando la Coherencia de los Resultados



¿Es coherente la DISMINUCION de Entropía de esta reacción con la noción de Entropía?

Si, porque la reacción produce una disminución de la entropía del sistema, lo que es coherente con la transformación de dos gases a una fase líquida con una estructura relativamente más compacta y ordenada.


Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 3

Variación de Entropía del Sistema y Espontaneidad de un Proceso

Segunda Ley de la Termodinámica: Variaciones de Entropía del Sistema y Espontaneidad

**$\Delta_r S^\circ$: Ejemplo
Espontaneidad (1)**

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

 ¿Es coherente la variación de entropía de esta reacción con la Segunda Ley de la Termodinámica?

La disminución de entropía de esta reacción sólo considera la variación de entropía del sistema, y NO la del ambiente.

Por lo tanto, no tiene porque estar en contradicción con el criterio de aumento de entropía postulado por la segunda ley que se refiere a S_{total} (sistema + ambiente) ≥ 0 .

¿Se puede ilustrar esta última afirmación cuantitativamente?

Segunda Ley de la Termodinámica: Variaciones de Entropía del Sistema y Espontaneidad

**$\Delta_r S^\circ$: Ejemplo
Espontaneidad (2)**

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

Consideremos la formación de 1 mol de agua a presión constante (condiciones estándar) y 25 °C. Ambiente y sistema están en equilibrio térmico.

Recordemos de la Primera Ley de la Termodinámica que el calor requerido o liberado por una reacción a condiciones estándar (p=cte) es la variación de entalpía de la reacción a la T de interés:

$$q_{p,sist} = \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJ$$

La reacción es EXOTÉRMICA y, por tanto, la cantidad de calor que se libera del SISTEMA al AMBIENTE (p.ej. al Laboratorio) es igual a la variación de entalpía estándar de la reacción. El AMBIENTE GANA esa cantidad de calor liberada por el sistema:

$$q_{p,sist} = -q_{p,amb} = +286 \cdot kJ$$

La variación de entropía del AMBIENTE es:

$$\Delta S_{amb} = \frac{q_{p,amb}}{T_{amb}} = \frac{+286 \cdot kJ}{298 \cdot K} = +960 \cdot JK^{-1}$$

Segunda Ley de la Termodinámica: Variaciones de Entropía del Sistema y Espontaneidad

**$\Delta_r S^\circ$: Ejemplo 1
Espontaneidad (3)**

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

La variación de entropía del AMBIENTE durante la formación de 1 mol de agua es:

$$\Delta S_{amb} = \frac{q_{p,amb}}{T_{amb}} = \frac{+286 \cdot kJ}{298 \cdot K} = +960 \cdot JK^{-1}$$

La variación de entropía del SISTEMA para formar 1 mol de agua:

$$\Delta S_{sist} = \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1}$$

La variación de Entropía TOTAL:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = -163.4 \cdot JK^{-1} + 960 \cdot JK^{-1} = +796.6 \cdot JK^{-1}$$

En estas condiciones, la formación de agua reduce la entropía del sistema pero aumenta la entropía del Total unas cinco veces más que la del sistema, debido al calor intercambiado con el ambiente.

Segunda Ley de la Termodinámica: Variaciones de Entropía del Sistema y Espontaneidad

**$\Delta_r S^\circ$: Ejemplo 1
Espontaneidad (4)**

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

La variación de Entropía TOTAL:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = -163.4 \cdot JK^{-1} + 960 \cdot JK^{-1} = +796.6 \cdot JK^{-1}$$

A estas condiciones, la formación de agua líquida a partir de sus elementos ES UN PROCESO ESPONTÁNEO : $\Delta S_{tot} \geq 0$

La reacción en LA DIRECCION contraria a estas condiciones:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = +163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = +286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

A estas condiciones, la formación de H_2 y O_2 agua líquida a partir del agua NO ES UN PROCESO ESPONTÁNEO : $\Delta S_{tot} \leq 0$

Segunda Ley de la Termodinámica: Variaciones de Entropía del Sistema y Espontaneidad


**$\Delta_r S^\circ$: Ejemplo 1
Espontaneidad (4)**


$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \quad \left[\begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = -163.4 \cdot JK^{-1} mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -286 \cdot kJmol^{-1} \end{array} \right]$$

La variación de Entropía TOTAL:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} = -163.4 \cdot JK^{-1} + 960 \cdot JK^{-1} = +796.6 \cdot JK^{-1}$$

A estas condiciones, la formación de agua líquida a partir de hidrógeno es un proceso ESPONTÁNEO : $\Delta S_{tot} \geq 0$

 NO sería más cómodo y conveniente buscar un criterio de ESPONTANEIDAD que se BASARA en las variaciones de una FUNCION DE ESTADO DEL SISTEMA, sin tener que medir las variaciones de la ENTROPIA del SISTEMA y el AMBIENTE.



Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 4



**Espontaneidad
de los Procesos Naturales**

Segundo Principio de la Termodinámica

Fin