

Tema 3. Termodinámica Química

Indice

- 1. Definiciones**
- 2. Primer principio de la termodinámica**
- 3. Entalpía y Calor de reacción**
- 4. Espontaneidad**
- 5. Segundo y Tercer Principios de la Termodinámica**
- 6. Energía Libre**

1. Definiciones

SISTEMA TERMODINÁMICO: Es la parte del universo que es objeto de nuestro estudio.

Es una porción de materia integrada por un gran nº de individualidades y separada del exterior por una superficie cerrada, real o imaginaria.

La parte del universo que no pertenece al sistema y tiene la capacidad de interactuar con él es conocida como **alrededores.**

1. Definiciones

SISTEMAS:

ABIERTO:

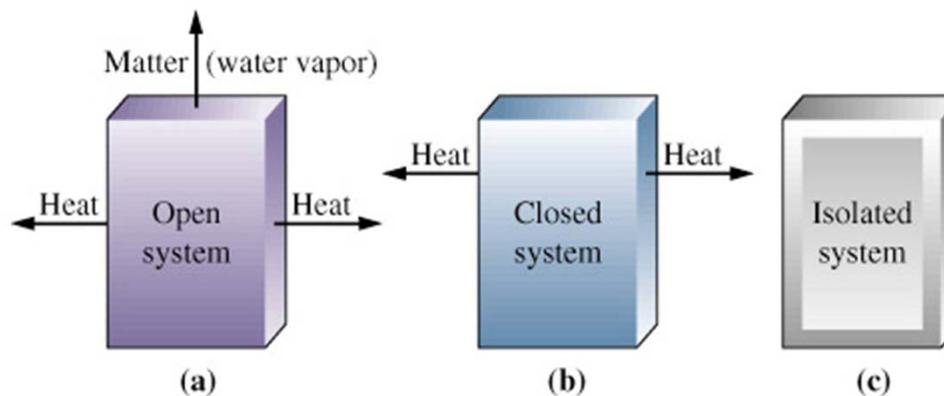
intercambia materia y energía con los alrededores

CERRADO:

intercambia energía con los alrededores

AISLADO:

no intercambia materia ni energía con los alrededores



1. Definiciones

ESTADO DE UN SISTEMA: es cada una de las formas en que el sistema puede presentarse. Se especifica por un conjunto de propiedades macroscópicas (**variables termodinámicas**) que no dependen de la historia del sistema (**funciones de estado**).

INTENSIVAS: su valor no depende de la cantidad de sistema considerada. Ejemplos: P, T, \dots

EXTENSIVAS: Dependen de la cantidad de sistema considerada. Ejemplos: m, V, \dots

P, T, \dots
 m_a, V_a, \dots

P, T, \dots
 m_b, V_b, \dots

PROCESO TERMODINÁMICO es el que experimenta el sistema cuando alguna variable de estado cambia con el tiempo.

1. Definiciones

PROCESO TERMODINÁMICO es el que experimenta el sistema cuando alguna variable de estado cambia con el tiempo.

Tipos de Procesos

- **Isotermo:** a temperatura constante
- **Isobaro:** a presión constante
- **Isocoro:** a volumen constante
- **Adiabático:** sin intercambio de Calor
- **Reversible:** proceso realizado en una serie de pasos infinitesimales, de forma que el sistema permanece en todo momento en equilibrio (ej: un gas que se expande reversiblemente $P_{\text{gas}} = P_{\text{ext}}$)

2. Primer Ppio de la Termodinámica

ENERGÍA INTERNA: Es la Energía total que posee un sistema por la forma de moverse o interaccionar las individualidades que lo forman

Contribuciones a la energía interna:

E traslacional



Translational

E rotacional



Rotational

E vibracional



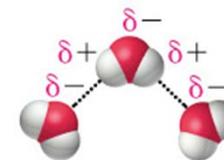
Vibrational

E asociada a:

*e⁻ de los átomos

*enlaces de las moléculas

*interacciones intermoleculares



Electrostatic
(Intermolecular attractions)

2. Primer Ppio de la Termodinámica

Un sistema cerrado puede intercambiar E de dos formas : **Calor (Q)**
y Trabajo (W)

CALOR es la transmisión de E debido a una diferencia de Temperatura
Se debe al movimiento aleatorio de las moléculas. Al comunicar calor
a una sustancia aumenta la velocidad de sus moléculas

TRABAJO es la transmisión de E con variación de algún parámetro
externo (Fuerzas que se desplazan).

Implica un movimiento organizado de las moléculas (por ejemplo al
expandirse)

2. Primer Ppio de la Termodinámica

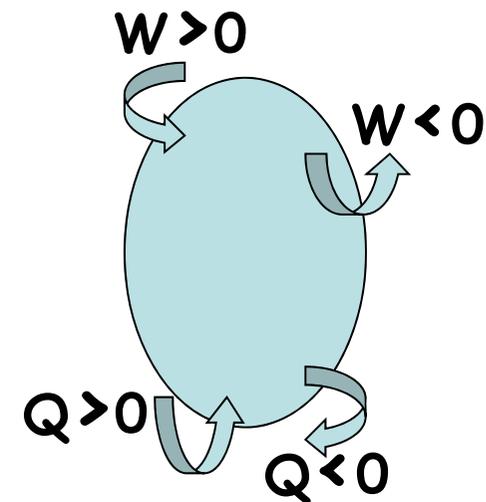
Primer Principio de la Termodinámica

- la E no se crea ni se destruye
- la variación de la E interna es igual a la suma del calor y el trabajo intercambiado entre el sistema y sus alrededores.

$$\Delta U = Q + W$$

La energía interna es una función de estado.
El calor y el trabajo no

Criterio de signos



2. Primer Ppio de la Termodinámica

En un **sistema aislado**, el cambio de energía interna es cero

$$\Delta U = 0$$

Si consideramos todo el **universo**, como la suma del sistema de interés y los alrededores

$$\Delta U_{\text{uni}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{sist}} = -\Delta U_{\text{alr}}$$

En un sistema en el que **no hay intercambio de W**:

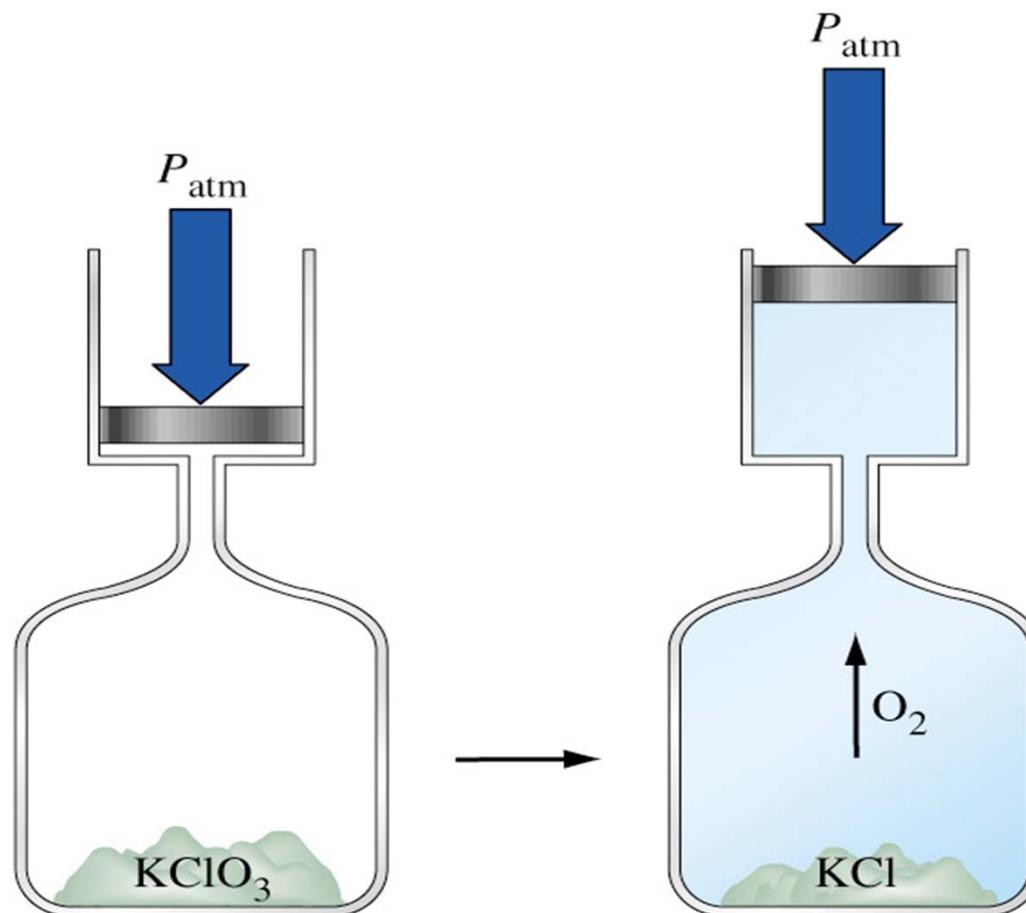
$$Q_{\text{sist}} + Q_{\text{alr}} = 0$$

$$Q_{\text{sist}} = -Q_{\text{alr}}$$

2. Primer Ppio de la Termodinámica

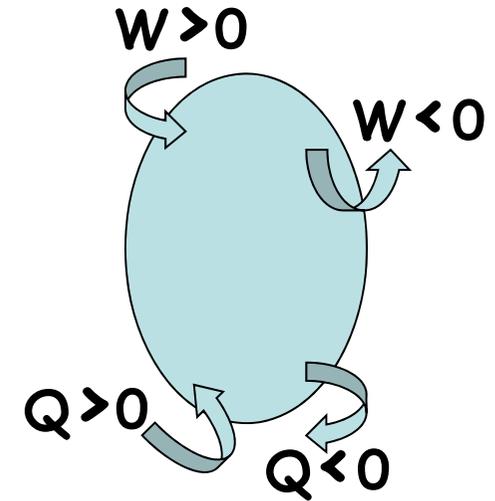
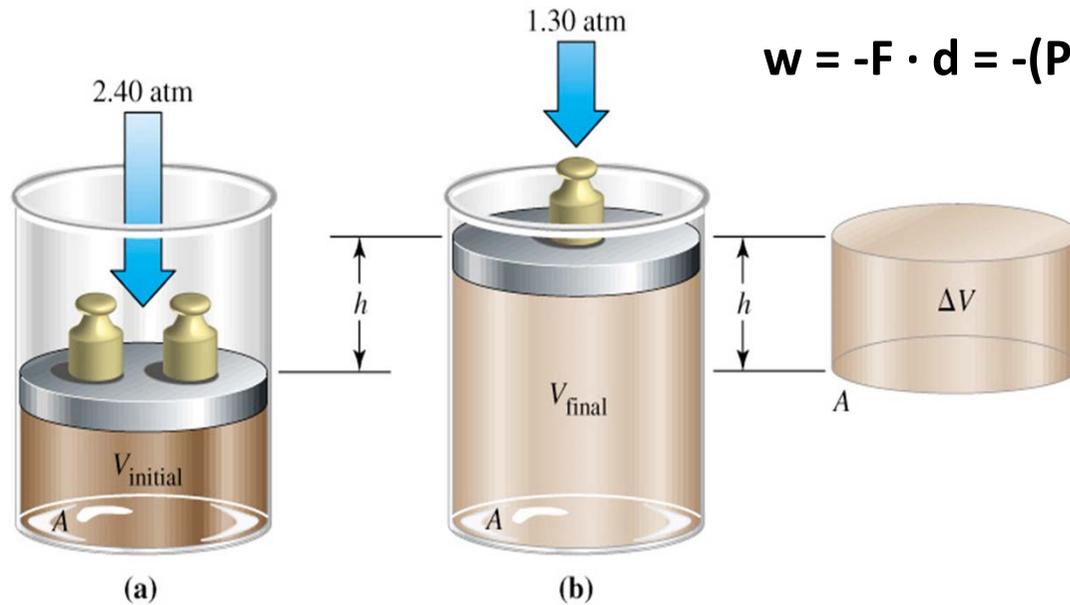
Los sistemas químicos intercambian trabajo debido a los cambios de volumen:

Trabajo de una reacción química



2. Primer Ppio de la Termodinámica

El trabajo puesto en juego en los cambios de volumen vale: $dW = -P_{\text{ext}} dV$



1.- *Expansión a $P=cte$* $W = -\int P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$

2.- *Expansión reversible isoterma*

$$W = -\int P_{\text{ext}} \cdot dV = -\int P \cdot dV = -\int \frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

2. Primer Ppio de la Termodinámica

CAPACIDAD CALORÍFICA : Es el calor necesario para cambiar en 1 grado la temperatura del sistema.

Capacidad calorífica molar a volumen o presión constante (C_V ó C_p):
si el sistema es un mol de sustancia:

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

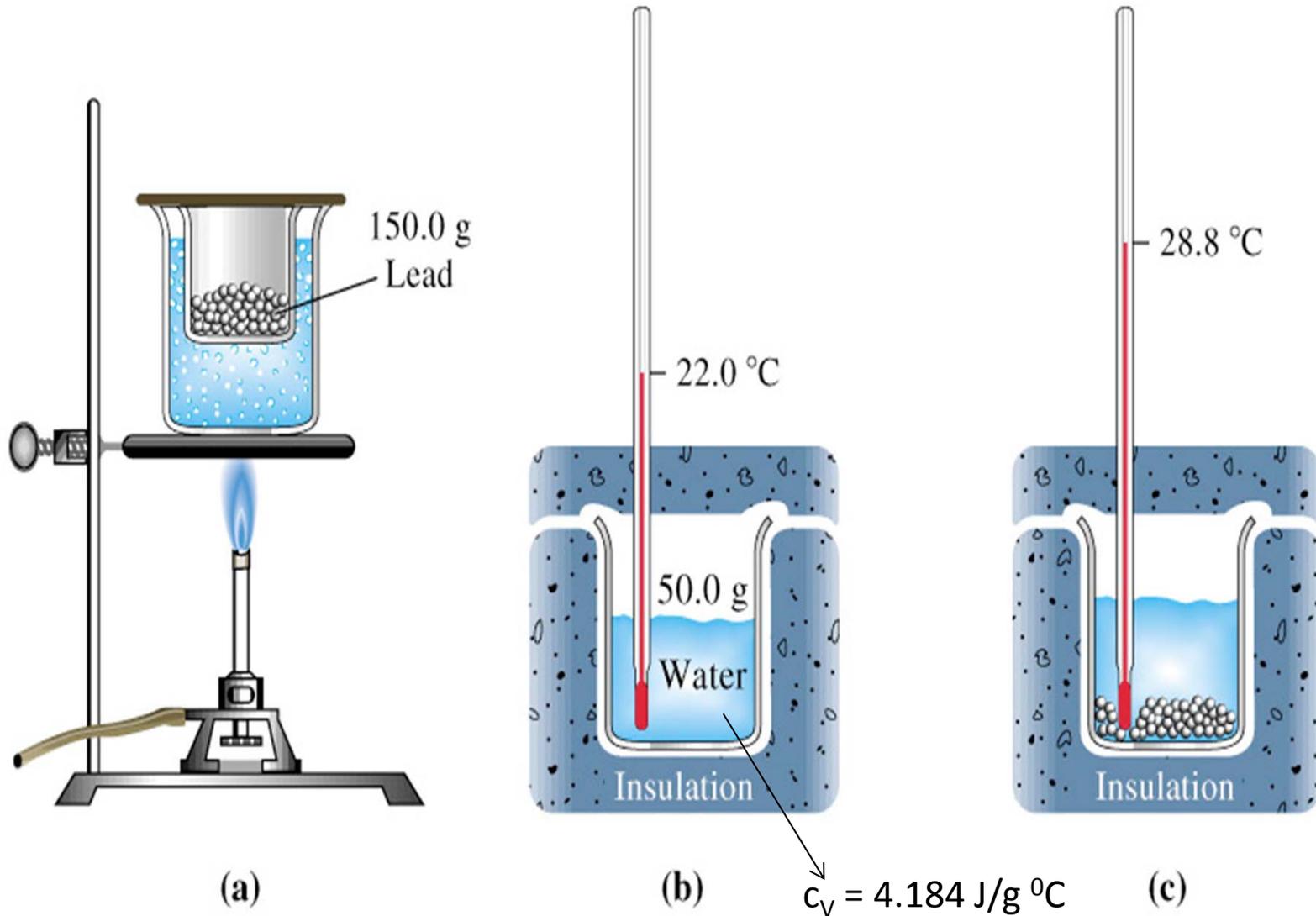
Calor específico (c):
si el sistema es 1 g de sustancia:

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T$$

2. Primer Ppio de la Termodinámica

MEDIDA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA



2. Primer Ppio de la Termodinámica

Utilizar los datos de la figura anterior para calcular el calor específico y la capacidad calorífica molar del plomo ($M_r = 207.2 \text{ g/mol}$)

$$Q_{\text{agua}} = - Q_{\text{plomo}}$$

$$Q_{\text{ganado por el agua}} = m \cdot c \cdot \Delta T = (50.0 \text{ g}) \cdot (4.184 \text{ J/g } ^\circ\text{C}) \cdot (28.8 - 22.0)^\circ\text{C} = 1.4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q_{\text{cedido por el plomo}} = -1.4 \times 10^3 \text{ J} = m_{\text{Pb}} \cdot c_{\text{Pb}} \cdot \Delta T$$

$$c_{\text{Pb}} = [-1.4 \times 10^3 \text{ J} / 150 \text{ g} (28.8 - 100.0) ^\circ\text{C}] = 0.13 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{Pb}} = (207.2 \text{ g/mol}) \cdot (0.13 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}) = 26.9 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$$

3. Entalpía y Calor de Reacción

Calor de reacción es el calor intercambiado, a temperatura constante, cuando se verifica una reacción química desde el estado inicial (reactivos) hasta el estado final (productos)

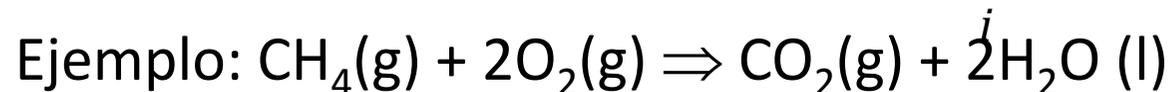
El Calor no es función de estado, depende del camino, así que la cantidad de calor que absorbe o cede una reacción dependerá de las condiciones en las que la realicemos.

- **Reacción a Volumen constante**

$$dU = dQ + dW = dQ_V - pdV \quad \Delta U = Q_V$$

Por ser función de estado: $\Delta U_R = U(\text{productos}) - U(\text{reactivos})$

Por ser extensiva: $\Delta U_R = \sum v_i \cdot U_i$



$$\Delta U_R = \sum_i v_i \cdot U_i = 2 \cdot U(\text{H}_2\text{O}) + U(\text{CO}_2) - U(\text{CH}_4) - 2 \cdot U(\text{O}_2)$$

3. Entalpía y Calor de Reacción

Entalpía es una función de estado extensiva que se define como: $H = U + pV$ ($dH = dU + pdV + Vdp$)

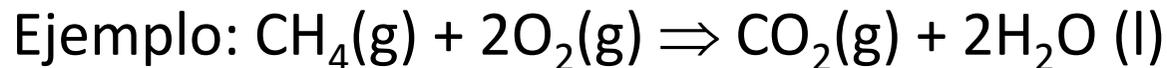
- Reacción a Presión constante

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ_p - pdV + pdV \quad \boxed{\Delta H = Q_p}$$

Por ser función de estado: $\Delta H_R = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$

Por ser extensiva:

$$\Delta H_R = \sum_i \nu_i \cdot H_i$$



$$\Delta H_R = \sum_i \nu_i \cdot H_i = 2 \cdot H(\text{H}_2\text{O}) + H(\text{CO}_2) - H(\text{CH}_4) - 2 \cdot H(\text{O}_2)$$

3. Entalpía y Calor de Reacción

Relación entre los calores de reacción determinados a volumen y presión constantes:

$$\left. \begin{aligned} Q_p &= \Delta H \\ Q_V &= \Delta U \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = Q_V + p\Delta V$$

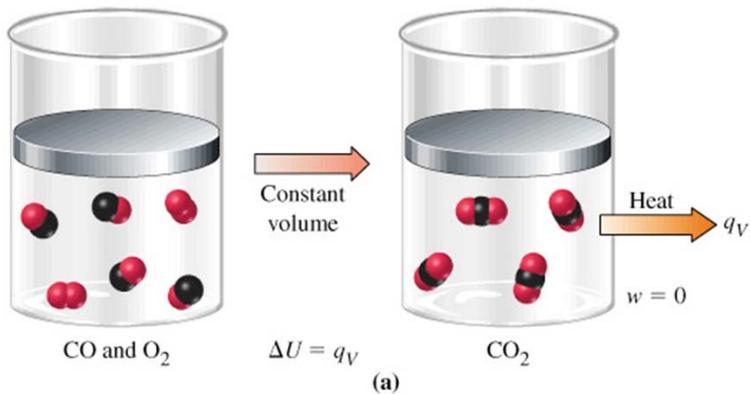
Fases condensadas: $\Delta V \cong 0 \quad \Rightarrow \quad Q_p = Q_V$

Gases (T y p = cte): $p \Delta V = RT \cdot \Delta n \quad \Rightarrow \quad Q_p = Q_V + RT \cdot \Delta n$

3. Entalpía y Calor de Reacción

Ejemplo: Considere la reacción $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$

Sabiendo que el calor desprendido a 298K cuando la reacción se realiza a volumen constante es de 563.5 kJ, calcule el calor que se desprendería a volumen constante



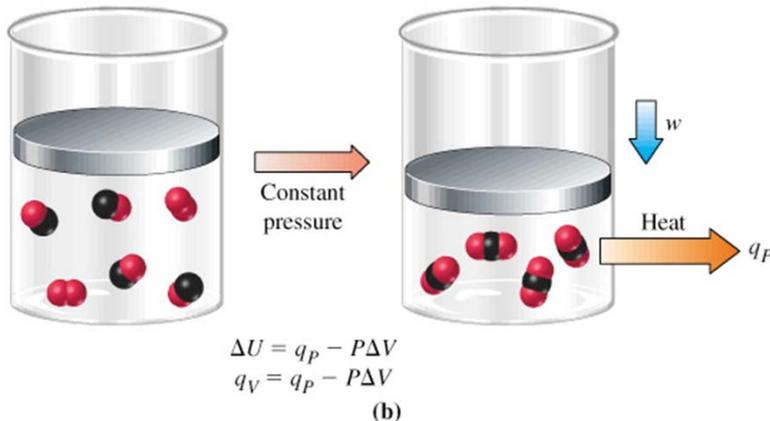
$$Q_V = \Delta U = -563.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

$$P\Delta V = P \cdot (V_f - V_i) = RTn_f - RTn_i \\ = RT \cdot \Delta n = RT \cdot (2 - 3) = -2.5 \text{ kJ}$$

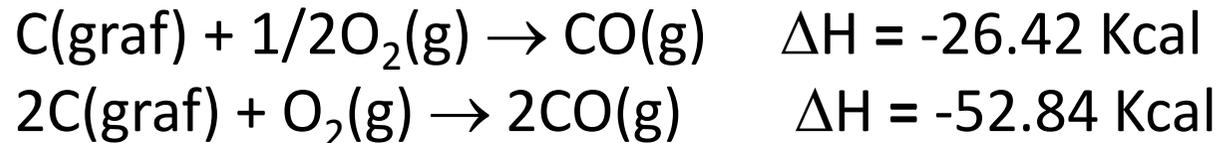


$$Q_p = -563.5 - 2.5 = -566.0 \text{ kJ}$$

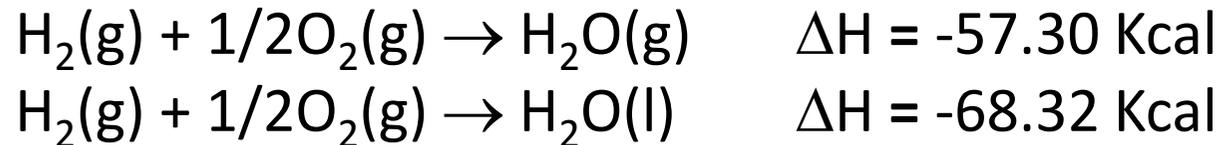
3. Entalpía y Calor de Reacción

Factores a considerar:

1.- Estequiometría



2.- Estados de agregación



3.- Camino seguido

$$\begin{array}{l} \text{V=cte} \Rightarrow \text{W}=0 \quad \Rightarrow \Delta\text{U}=\text{Q} \quad \text{Q}_v = \Delta\text{U} \\ \text{P=cte} \Rightarrow \text{W}=-\text{p}\Delta\text{V} \Rightarrow \Delta\text{U}=\text{Q}-\text{p}\Delta\text{V} \quad \text{Q}_p = \Delta\text{U} + \text{p}\Delta\text{V} \end{array}$$

3. Entalpía y Calor de Reacción

Aditividad de los calores de reacción (Ley de Hess)

ΔH es una **función de estado** cuyo valor **no depende del camino**, por tanto, si una reacción se puede efectuar en una serie de etapas, el calor de la reacción global (ΔH_R) será igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales:

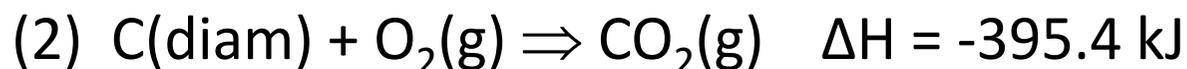
$$\Delta H_R = \sum \Delta H_i$$

Así,

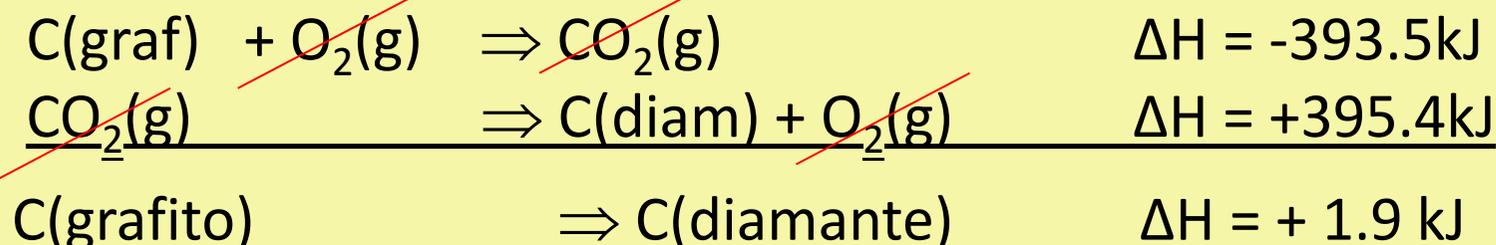
cuando no es posible la medida directa del calor de una reacción, podemos calcular su valor de modo indirecto mediante la combinación adecuada de otros procesos que, partiendo del mismo estado inicial, lleguen al mismo final.

3. Entalpía y Calor de Reacción

Ejemplo: Resulta muy difícil medir la entalpía para la transformación del C(grafito) en C(diamante). Sin embargo, son conocidas las entalpías de combustión de ambos, que son: -393.5 kJ/mol y -395.4 kJ/mol respectivamente. Combinando estos dos valores, calcule la entalpía para la transformación del grafito en diamante



Si hacemos (1) $-$ (2)



Con este método podemos calcular fácilmente los calores de reacción de muchos procesos, si conocemos las entalpías de reactivos y productos.

3. Entalpía y Calor de Reacción

Entalpía estándar de formación (ΔH^0_f)

de una sustancia es la variación de entalpía de la reacción en la que se forma un mol de dicha sustancia, a partir de los elementos que lo forman, todos en estado estándar.

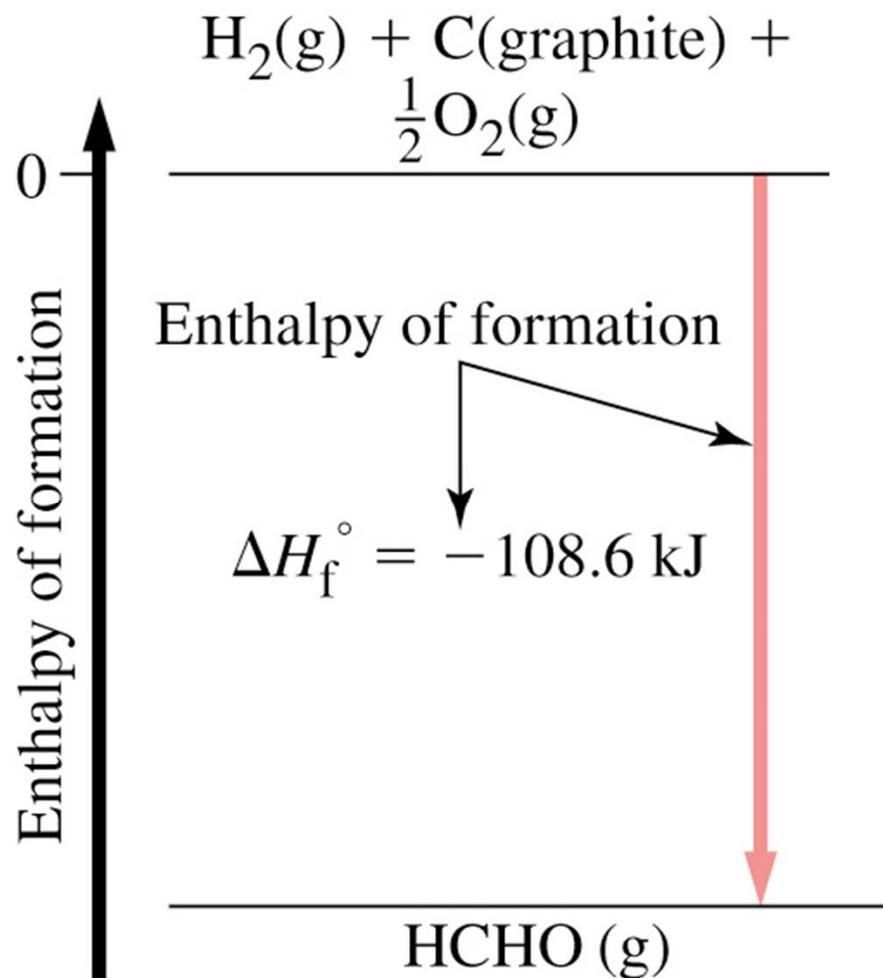
Estado estándar de una sustancia es su forma pura más estable a una presión igual a 1 bar (10^5 Pa)

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero.

$$\Delta H^0_R = \sum v_i \cdot \Delta H^0_f(i)$$

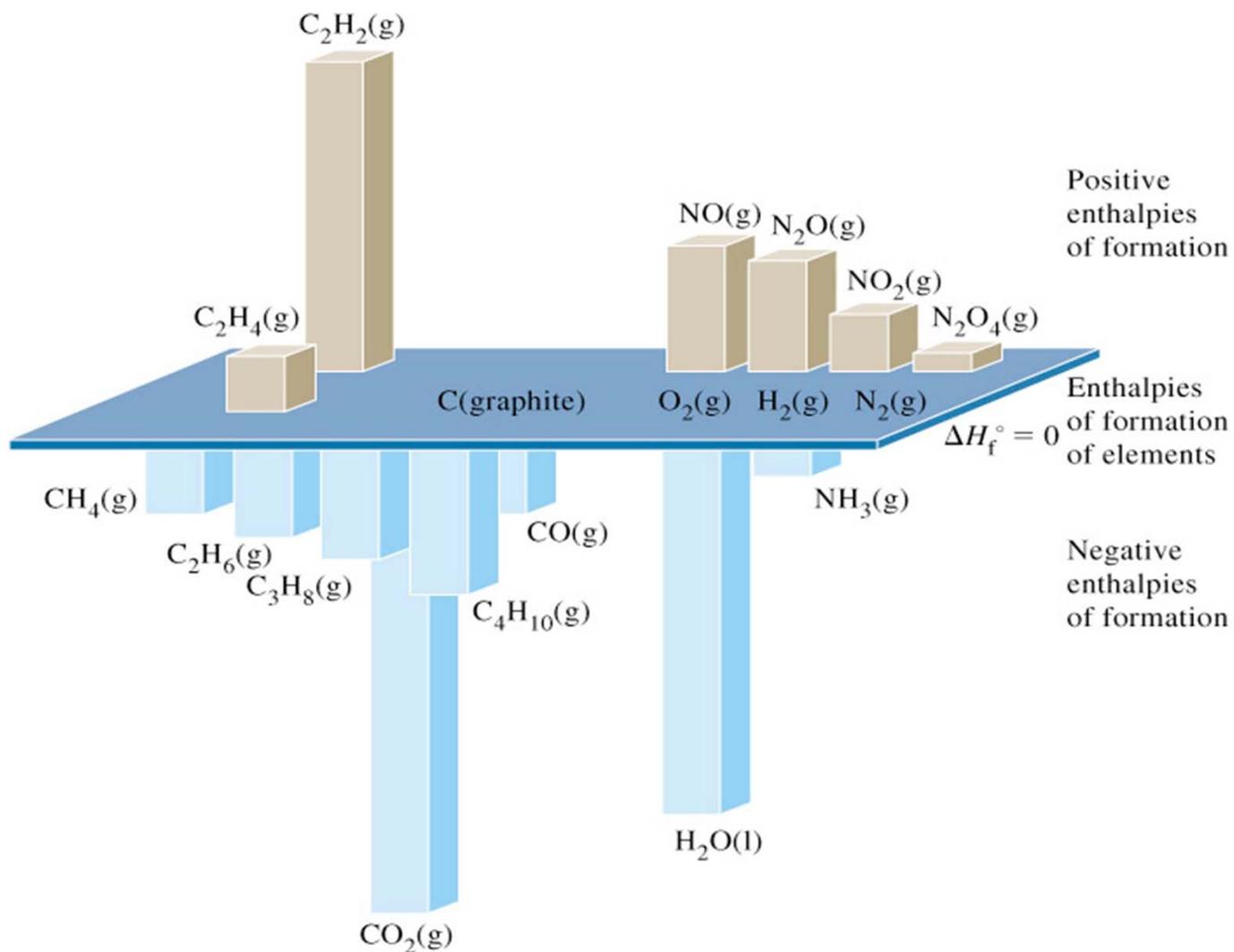
3. Entalpía y Calor de Reacción

Entalpía estándar de formación del Formaldehído



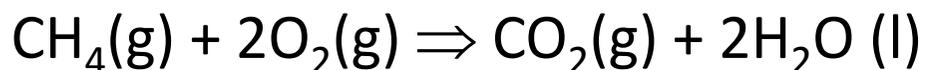
3. Entalpía y Calor de Reacción

Entalpías estándar de formación



3. Entalpía y Calor de Reacción

Ejemplo: Calcule la entalpía de reacción estándar a 298 K para la siguiente reacción a partir de los datos de la tabla de entalpías de formación estándar.



sustancia	ΔH_f^0 (KJ/mol)
CH ₄ (g)	-74.81
CO ₂ (g)	-393.51
H ₂ O(g)	-241.82
H ₂ O(l)	-285.83

$$\Delta H_R^0 = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_f^0(i) =$$

$$= 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) - 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g}))$$

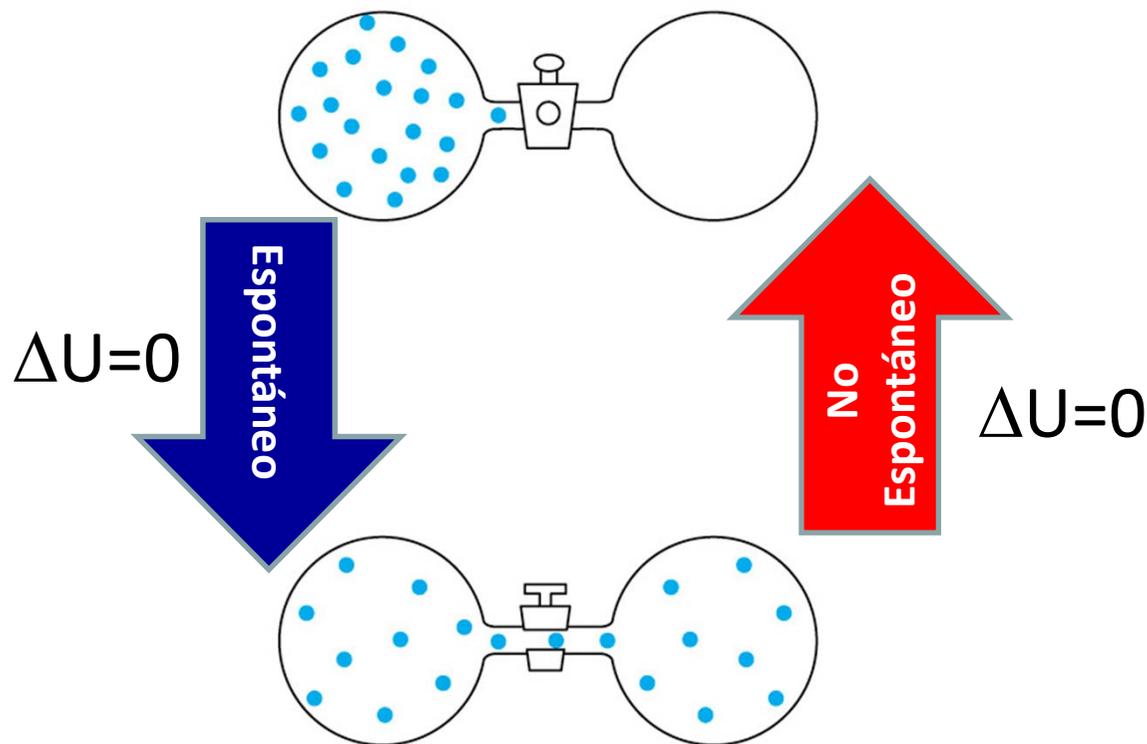
$$= 2 \cdot (-285.83) + (-393.51) - (-74.81) - 2 \cdot (0.0) = -890.36 \text{ kJ/mol}$$

¿Cuánto calor se desprende al quemar 100 g de metano?

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{100 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.25 \text{ mol} \quad Q = n \cdot \Delta H_R^0 = 6.26 \text{ mol} \cdot \left(-890.36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -5573.65 \text{ kJ}$$

4. Espontaneidad

¿Cómo podemos saber si un proceso va a ser o no espontáneo?
¿Podemos usar la energía o entalpía para predecir la espontaneidad de un proceso?



En una expansión adiabática frente al vacío: $W=0$; $Q=0 \Rightarrow \Delta U=0$

4. Espontaneidad

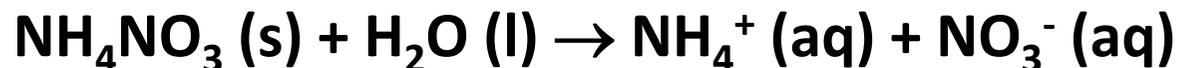
El cambio de ENTALPIA/ENERGIA **no** es un criterio de espontaneidad

$\Delta H < 0$ Reacción Exotérmica

$\Delta H > 0$ Reacción Endotérmica

Muchas reacciones químicas espontáneas son exotérmicas (ejem. explosiones). Pero existen ejemplos de reacciones químicas y procesos físicos espontáneos y endotérmicos:

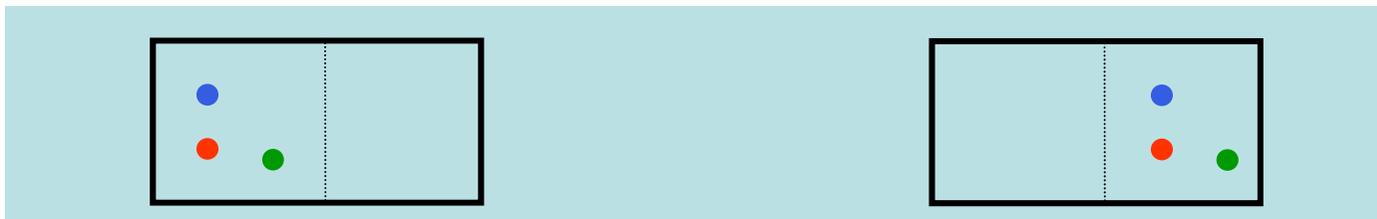
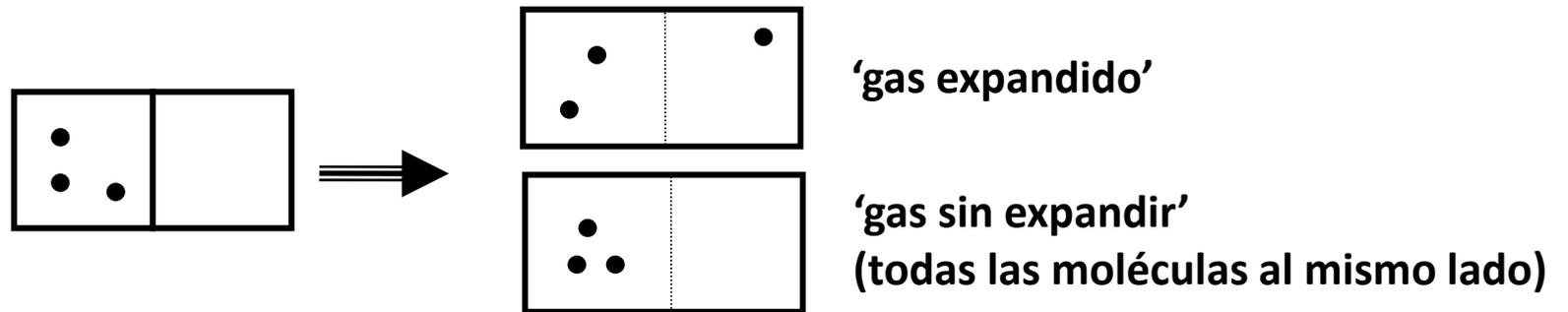
Fusión del hielo a temperatura ambiente



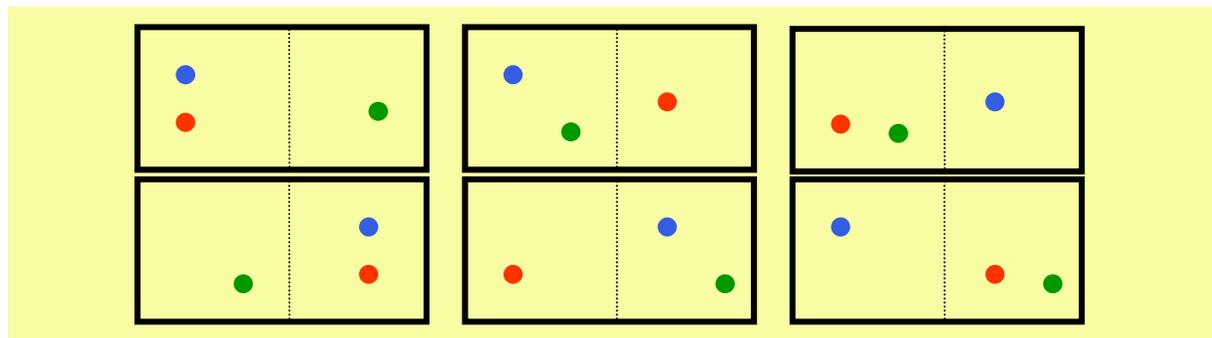
$\Delta H^\circ = 25.8 \text{ kJ}$

4. Espontaneidad

Consideremos la expansión del gas desde un punto de vista probabilístico
Tomemos un gas formado por un número reducido de moléculas:



Hay sólo **2** situaciones (microestados) que conducen al estado 'gas sin expandir'

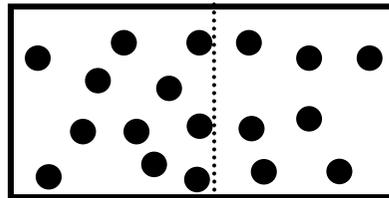


Hay **6** situaciones (microestados) que conducen al estado 'gas expandido'

4. Espontaneidad

El 'gas expandido' es más probable que el 'gas sin expandir', aun teniendo la misma energía

Para números grandes de moléculas la situación 'sin expandir' se hace prácticamente imposible:



Número Moléculas

1

2

3

·

·

N_A

Probabilidad de encontrar todas en el lado derecho

$(1/2)^1$

$(1/2)^2$

$(1/2)^3$

·

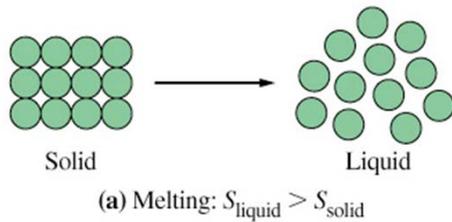
·

$(1/2)^{N_A}$ (casi imposible)

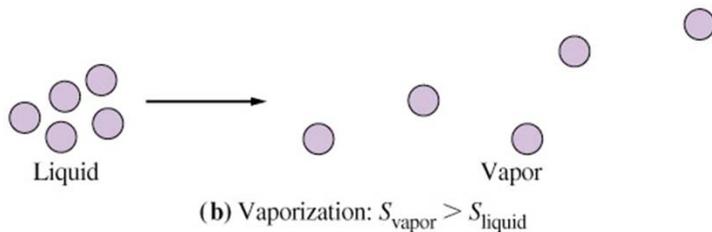
La naturaleza tiende a desplazarse espontáneamente desde un estado de más **orden** a menos orden; de baja **probabilidad** a otro de mayor probabilidad

4. Espontaneidad

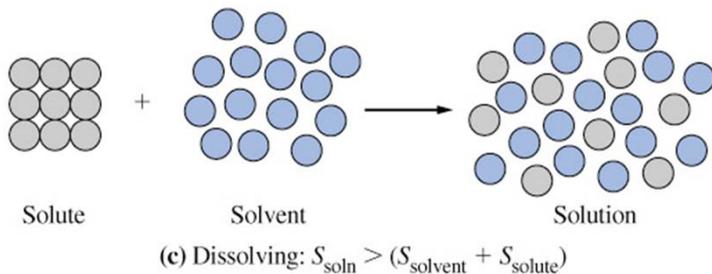
La naturaleza tiende a desplazarse espontáneamente desde un estado de más **orden** a menos orden; de baja **probabilidad** a otro de mayor probabilidad



Hay más 'formas' de poner las moléculas desordenadas que ordenadas en una red



Hay más 'formas' de poner las moléculas separadas que juntas



Hay más 'formas' de poner las moléculas mezcladas que separadas

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Se puede definir una nueva función de estado que está relacionada con el grado de desorden del sistema → **Entropía**

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Si aumenta el desorden $\Delta S > 0$

- Desde un punto de vista probabilístico

$$S = k \ln W$$

$k = R/N_A$ constante de Boltzmann (J/K)

$W =$ número de formas diferentes (microestados) de describir el sistema

- Desde un punto de vista termodinámico

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T \quad (\text{J/K})$$

La variación en un proceso finito vale: $\Delta S = \int dQ_{\text{rev}}/T$

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Segundo Principio de la Termodinámica

La entropía del Universo nunca puede disminuir

1º.- En un proceso irreversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$$

2º.- En un proceso reversible:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0$$

En un sistema aislado:

-proceso irreversible:

$$\Delta S_{\text{sist}} > 0 \Rightarrow S_i < S_f$$

-proceso reversible:

$$\Delta S_{\text{sist}} = 0 \Rightarrow S_i = S_f$$

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} > 0$, el proceso ocurre espontáneamente

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} < 0$, el proceso contrario ocurre espontáneamente

Cuando $\Delta S_{\text{univ}} = 0$, el proceso está en equilibrio

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Ejemplo de procesos espontáneos:

Flujo de calor de un cuerpo caliente a uno frío:

$$dS = dS_{\text{cal}} + dS_{\text{frio}}$$

$$dS_{\text{frio}} = dQ / T_{\text{frio}} \quad (dQ > 0)$$

$$dS_{\text{cal}} = -dQ / T_{\text{cal}}$$

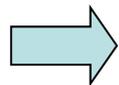
$$dS = -dQ/T_{\text{cal}} + dQ/T_{\text{frio}} = dQ (1/T_{\text{frio}} - 1/T_{\text{cal}})$$

Como $T_{\text{cal}} > T_{\text{frio}}$ $1/T_{\text{frio}} > 1/T_{\text{cal}} \rightarrow dS > 0$ **Espontáneo**

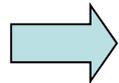
5. Segundo y Tercer Principios de la Termodinámica

Tercer Principio de la Termodinámica

La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero



Proporciona un origen de entropías



Permite calcular entropías absolutas

Entropía estándar de una sustancia: Incremento de entropía cuando una sustancia es calentada desde 0 K a 1 bar de presión

$$\Delta S^0 = S^0(T) - S^0(0) = S^0(T)$$

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Variación de la entropía de una sustancia con la temperatura

$$P = \text{cte} \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{C_p dT}{T}$$

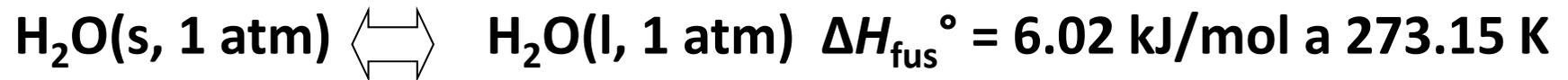
$$\text{Si } C_p = \text{Cte} \quad \Delta S = C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_p \text{Ln} \frac{T_2}{T_1}$$

$C_p > 0$; Si $T_2 > T_1$ entonces aumenta la entropía

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Variación de entropía en los Cambios de fase:

$$\mathbf{P \ y \ T=cte} \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dQ_{\text{rev}} = \frac{\Delta H}{T}$$

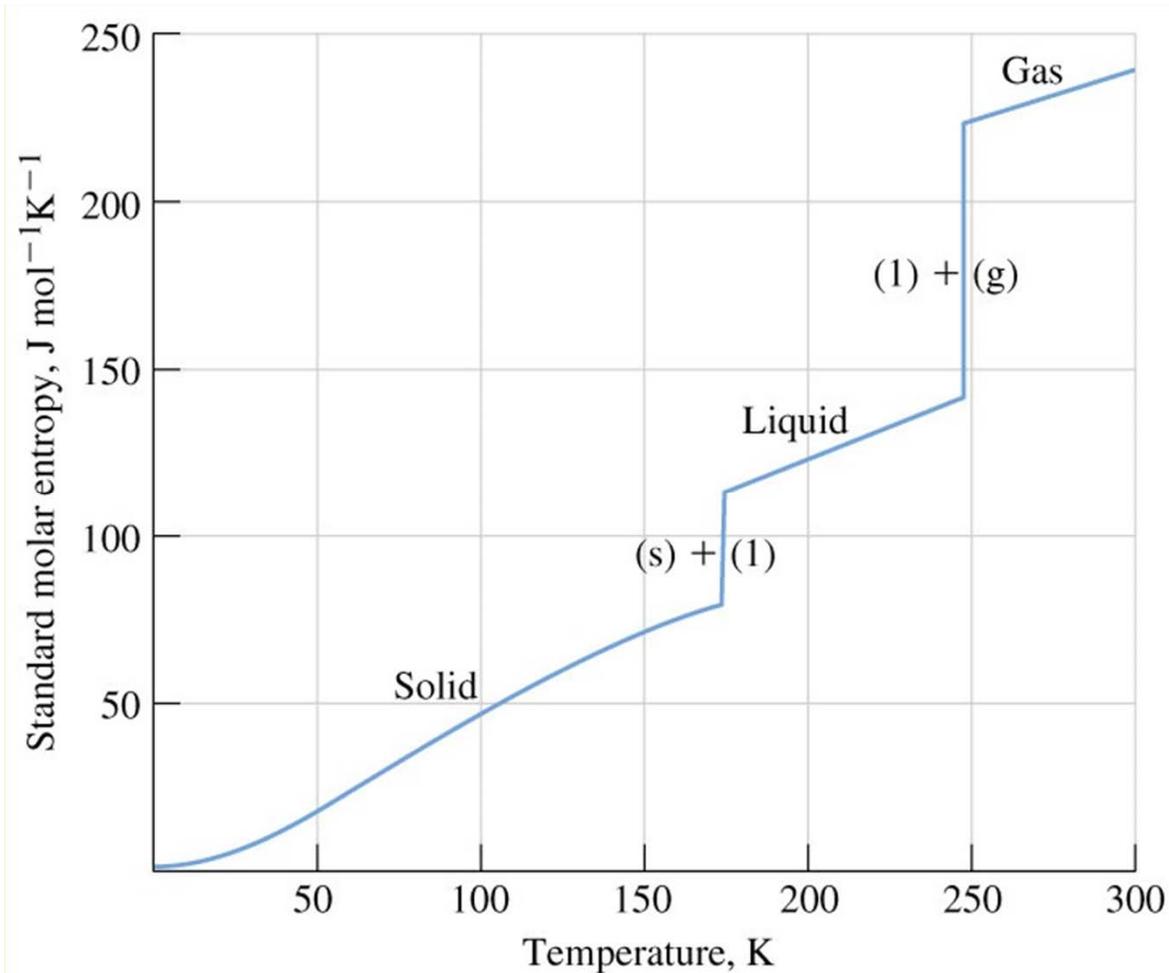


$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}^\circ}{T_{\text{fus}}} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 2.20 \cdot 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}} > 0$$

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

Variación total de la entropía de una sustancia con la temperatura



$$S_{gas} > S_{liq} > S_{sol}$$

5. Segundo y Tercer Ppios de la Termo

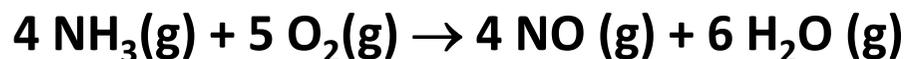
Variación de entropía en las Reacciones Químicas:

$$\Delta S^0 = \sum_i \nu_i \cdot S_i^0$$



$$\Delta S^0 = 2S^0 (\text{NH}_3(\text{g})) - S^0 (\text{N}_2(\text{g})) - 3S^0 (\text{H}_2(\text{g}))$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = -2 \rightarrow \Delta S^0 < 0$



$$\Delta S^0 = 6S^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{g})) + 4S^0 (\text{NO}(\text{g})) - 5S^0 (\text{O}_2(\text{g})) - 4S^0 (\text{NH}_3(\text{g}))$$

Como $\Delta n_{\text{gas}} = 1 \rightarrow \Delta S^0 > 0$

6. Energía Libre

Criterio de espontaneidad $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

¿Podemos encontrar un criterio de espontaneidad expresado sólo en función de las propiedades del sistema?

Energía libre de Gibbs

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

La energía libre de Gibbs es una función de estado y además es extensiva

6. Energía Libre

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

En un proceso químico reversible a $T=\text{cte}$ y $P=\text{cte}$:

$$dT=0 \text{ y } dH=dQ_p$$

Además, de la definición de entropía:

$$TdS=dQ_{\text{rev}}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} dG_{\text{sis}} &= dQ_{\text{sis}} - TdS_{\text{sis}} = -dQ_{\text{alr}} - TdS_{\text{sis}} \\ &= -TdS_{\text{alr}} - TdS_{\text{sis}} = -T \cdot (dS_{\text{alr}} + dS_{\text{sis}}) = -TdS_{\text{univ}} \end{aligned}$$

$$dG_{\text{sis}} = -T \cdot dS_{\text{univ}}$$

6. Energía Libre

$$dG_{\text{sis}} = -T \cdot dS_{\text{univ}}$$

(P y T ctes)

1º.- En un proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{univ}} > 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{sis}} < 0$

2º.- En un proceso en equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{sis}} = 0$

3º.- En un proceso no espontáneo: $\Delta S_{\text{univ}} < 0 \Rightarrow \Delta G_{\text{sis}} > 0$

$$G = H - TS$$

Para T=cte

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$$

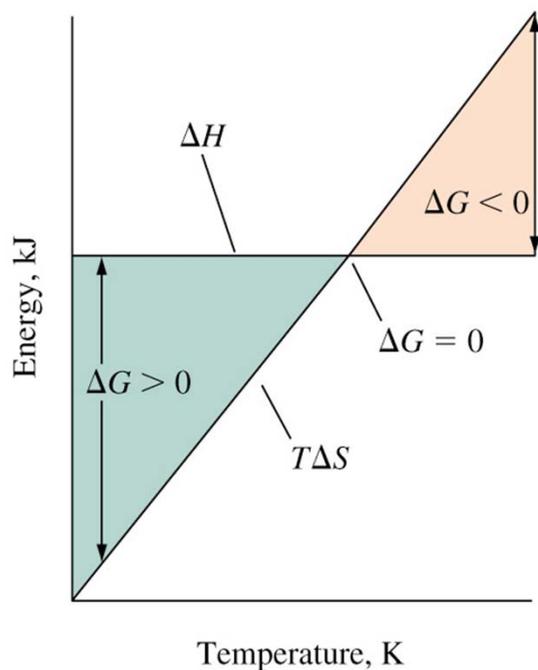
El signo de ΔG_{sis} dependerá de ΔH_{sis} , ΔS_{sis} y la T

TABLE 20.1 Criteria for Spontaneous Change: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Case	ΔH	ΔS	ΔG	Result	Example
1	-	+	-	spontaneous at all temp	$2 \text{ N}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ N}_2(\text{g}) + \text{ O}_2(\text{g})$
2	-	-	$\begin{cases} - \\ + \end{cases}$	$\begin{cases} \text{spontaneous at low temp} \\ \text{nonspontaneous at high temp} \end{cases}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
3	+	+	$\begin{cases} + \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{nonspontaneous at low temp} \\ \text{spontaneous at high temp} \end{cases}$	$2 \text{ NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
4	+	-	+	nonspontaneous at all temp	$3 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ O}_3(\text{g})$

6. Energía Libre

Ejemplo: Consideremos que las variaciones de entalpía y entropía para la vaporización del agua a presión atmosférica permanecen constantes a 9.71 Kcal/mol y 26cal/mol·K. Calcular la temperatura de ebullición.



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 9710 - 26 \cdot T$$

T altas \Rightarrow espontáneo

T bajas \Rightarrow no espontáneo

Equilibrio: $\Delta G = 0$

$$9710 = 26 \cdot T \Rightarrow T = 9710/26 = 373 \text{ K}$$

6. Energía Libre

La variación de energía libre en un proceso nos da el trabajo útil que podemos extraer de él. A p y T constantes:

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = dU + pdV - TdS$$

$$dG = dQ + dW + pdV - TdS$$

Si el proceso es reversible entonces

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = TdS \\ dW = -pdV + dW_{\text{util}} \end{array} \right.$$

$$dG = dW_{\text{util}}$$

El trabajo útil es todo el trabajo distinto del de expansión: por ejemplo el trabajo eléctrico que puede obtenerse de una pila

6. Energía Libre

Ejemplo: calcular la cantidad de glucosa que necesita consumir un pájaro de 30 g para volar hasta una rama situada a 10 m de altura. La variación de energía libre de oxidación de un mol de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es -2828 kJ a 298K.

$$W_{\text{util}} = m \cdot g \cdot h = 2,943 \text{ J}$$

$$\Delta G = n \cdot \Delta G_m \longrightarrow n = 2,943 / (2828 \cdot 10^3) = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

$$m = n \cdot M_r = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Energía libre molar
(por mol de sustancia)