

XIII LA ENERGÍA LIBRE

13 - 1. La función de trabajo

Además de la entropía existen dos funciones que son de amplio uso en el desarrollo de los estudios teóricos de los procesos termodinámicos. Ellos son la *función de trabajo* y la *energía libre*.

Siendo la energía interna y la entropía funciones de estado la expresión

$$A = E - TS \quad (13 - 1)$$

define una nueva función de estado. En ese sentido, su diferencial es exacta. Sus dimensiones son las de una energía y al igual que la energía interna, la entalpía y la entropía es una propiedad extensiva, es decir, su valor para un sistema de naturaleza dada, depende de su masa.

Si un sistema evoluciona reversiblemente a temperatura constante, la expresión (13 - 1) toma la forma

$$\Delta A_T = \Delta E_T - T\Delta S \quad (13 - 2)$$

Si en la ecuación anterior sustituimos ΔS por Q_{rev}/T

$$\Delta A_T = \Delta E_T - Q_{rev} \quad (13 - 3)$$

pero, de acuerdo con el Primer Principio, el segundo miembro de la (13 - 3) es igual al trabajo realizado en esa transformación isotérmica y reversible cambiado de signo. De aquí que podamos escribir

$$-W \geq \Delta E_T - T\Delta S$$

$$-\Delta A \geq W_{rev} \quad (13 - 4)$$

Es decir,

La disminución de la función de trabajo A en cualquier proceso isotérmico viene medida por el trabajo que el sistema puede realizar reversiblemente a la misma temperatura durante dicho proceso.

Como ya hemos analizado, el trabajo reversible es el máximo trabajo que el sistema puede realizar en esas mismas condiciones, de aquí deducimos que en un proceso isotérmico la variación de la función de trabajo es el indicador de cuál es el trabajo máximo *total* - de expansión y útil - que se puede intercambiar en dicho proceso.

Si bien cualquier proceso, isotérmico o no, puede ir acompañado por una variación de la función de trabajo, *solamente en un proceso isotérmico la variación de A es indicadora del trabajo máximo utilizable.*

Hermann von Helmholtz llamó *energía libre* a la función de trabajo A y durante mucho tiempo se utilizó este nombre. De aquí que en muchos textos aún se la denomine *energía libre de Helmholtz*. Hoy en día se prefiere denominarla función de trabajo y reservar el nombre *energía libre* para otra función de estado.

Ejemplo 13.1.

A 32 atm y 450 K el *n*-butano cumple con la ecuación de van der Waals. Calcular a) la variación de la función de trabajo que experimenta 1 mol de *n*-butano cuando se expande isobárica e isotérmicamente desde 0,8 litros hasta 20 litros; b) la variación de energía interna asociada a ese proceso supuesto reversible c) el calor intercambiado con el medio exterior

Solución:

a)

De acuerdo con la ecuación (13 - 4)

$$-\Delta A_T = W_{rev}$$

El trabajo que realiza el sistema es sólo trabajo de expansión

$$W_{rev} = \int_{V_A^M}^{V_B^M} p dV^M$$

Para un mol de gas, la ecuación de van der Waals es

$$\left(p + \frac{a}{V^M}\right)(V^M - b) = RT$$

Por consiguiente

$$p = \frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^M}$$

El trabajo que realiza el sistema contra el medio exterior es

$$W_{rev} = \int_{V_A^M}^{V_B^M} \left[\frac{RT}{V^M - b} - \frac{a}{V^M} \right] dV^M$$

$$W_{rev} = RT \ln \frac{V_B^M - b}{V_A^M - b} + a \left(\frac{1}{V_B^M} - \frac{1}{V_A^M} \right)$$

$$W_{rev} = 0,082 \times 450 \ln \frac{20 - 0,123}{8 - 0,123} + 14,4 \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{8} \right) = 33,075 \text{ atm} \times \text{L mol}^{-1} \equiv 3351,3 \text{ J mol}^{-1}$$

De aquí encontramos que

$$\Delta A_{p,T} = -3351,3 \text{ J mol}^{-1}$$

b)

Para un mol de gas de van der Waals

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V^M} \right)_T = \frac{a}{V^M}$$

de donde

$$dE = \frac{a}{V^M} dV^M$$

$$\Delta E = \int_{V_A^M}^{V_B^M} \frac{a}{V^M} dV^M$$

$$\Delta E = a \left(\frac{1}{V_A^M} - \frac{1}{V_B^M} \right) = 14,4 \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{20} \right) = 1,08 \text{ atm L mol}^{-1} \equiv 109,4 \text{ J mol}^{-1}$$

Siendo $Q = \Delta E + W$, es

$$Q = 109,4 + 3351,3 = 3460,7 \text{ J mol}^{-1}$$

13 - 2. La función energía libre

La función de estado *energía libre* se define por

$$G = E - TS + pV \quad (13 - 5)$$

y siendo $E + pV$ la función de estado entalpía

$$G = H - TS \quad (13 - 6)$$

Como H , T y S son funciones de estado, G es obviamente función de estado, lo que implica que su diferencial es exacta.

Comparando la definición (13 - 5) con la definición (13 - 1) resulta que

$$G = A + pV \quad (13 - 7)$$

Esta es la relación más general entre la energía libre y la función de trabajo.

Para una transformación reversible, isobárica a la presión p

$$\Delta G = \Delta A + p\Delta V \quad (13 - 8)$$

Si además de isobárico, el proceso es isotérmico, la disminución de la función de trabajo viene dada por el trabajo máximo total - de expansión y útil - que el sistema puede intercambiar durante dicho proceso. Como

$$-\Delta A_T = W_{rev} \quad (13 - 4)$$

y

$$-\Delta G_{p,T} = W_{rev} - p\Delta V \quad (13 - 9)$$

Como el trabajo total es igual a la suma del trabajo de expansión y el trabajo útil W'

$$\Delta G_{p,T} = -W'_{rev} \quad (13 - 10)$$

esto es

La disminución de la energía libre asociada a un proceso isobárico e isotérmico es un indicador del trabajo útil, — eléctrico, superficial, etc. — que el sistema puede realizar reversiblemente en esas condiciones.

Siendo la energía libre una función de estado, su variación queda determinada por los valores del estado inicial y el final del sistema con independencia de las transformaciones empleadas para lograr dicho cambio. Pero sólo en el caso de procesos isobáricos e isotérmicos su disminución es igual al trabajo útil máximo que el sistema puede realizar durante ese proceso.

La función energía libre ha recibido varios nombres. Su expresión y la variación de la misma con las variables de estado y otras propiedades termodinámicas fueron desarrolladas por Josiah Willard Gibbs quien la llamó *potencial termodinámico*. Lord Kelvin la llamó *energía aprovechable*. En muchos textos se la denomina *energía libre de Gibbs* representándola con la letra F (de *free energy*) para diferenciarla de la *energía libre de Helmholtz*. Como nosotros llamamos a esta última “función de trabajo”, emplearemos para G el nombre de *energía libre*.

Ejemplo 13.2.

A través de un conductor de plata de 7 m de longitud y 0,2 cm de sección circularan 10,8 C durante 6 minutos. Calcular la variación de energía libre asociada a ese proceso suponiendo que el mismo es reversible, isobárico e isotérmico y que la resistividad de la plata, en las condiciones del problema, es $\rho_{Ag} = 1,47 \Omega m$

Solución:

Llamando ΔQ a la carga que circuló, i a la intensidad de la corriente, R a la resistencia eléctrica del conductor de longitud L y sección s , el trabajo eléctrico W viene dado por

$$W = \Delta Q \times \Delta V$$

Donde ΔV es la diferencia de potencial eléctrico entre los extremos del conductor. Siendo

$$\Delta V = iR = \rho \frac{L}{s}$$

es

$$W = \Delta Q \times i \times \rho \frac{L}{s}$$

$$W = \frac{(10,8)^2}{360} \times 1,47 \frac{7}{0,002} = 1667,0 J$$

Siendo este trabajo eléctrico reversible, isobárico e isotérmico que no implica variaciones sensibles en el volumen del conductor, el mismo mide la variación de energía libre del proceso cambiada de signo. En consecuencia

$$\Delta G = -1667,0 J$$

Ejemplo 13.3.

A 25 °C y 1 bar, el calor molar de hidratación del NaF es $-911,0 kJ mol^{-1}$. Calcular la variación de la energía libre asociada a la hidratación de 100 g de NaF sabiendo que la entropía molar estándar de hidratación del NaF es $289 J mol^{-1} K^{-1}$.

Solución:

Siendo

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

$$\Delta G^M = -911,0 - 298 \times 0,289 = -997,1 kJ mol^{-1}$$

Esta es la variación de energía libre asociada a la hidratación de un mol (42,0 g). Para 100 g:

$$\Delta G = -997,1 \times 100 / 42,0 = -2374,1 kJ$$

13 - 3. Relaciones entre la función de trabajo y la energía libre

En la Sección 12 - 10 hemos visto que para una transformación infinitesimal reversible e isotérmica en la cual solo haya trabajo de expansión

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} \quad (13 - 11) \quad y$$

que podemos escribir

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

De acuerdo con la definición (13 - 1) la forma más general de la diferencial de A será

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (13 - 13)$$

que combinada con la (13 - 12) nos lleva a

$$dA = -pdV - SdT \quad (13 - 14)$$

Esto nos permite encontrar la variación de la función de trabajo con la temperatura y el volumen. En efecto, a volumen constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (13 - 15)$$

y a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (13 - 16)$$

De la definición (13 - 5) encontramos que la expresión más general para una variación diferencial de la energía libre es

$$dG = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (13 - 17)$$

y para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

por lo tanto

$$dG = Vdp - SdT \quad (13 - 18)$$

Esto nos permite encontrar las relaciones de la energía libre con la temperatura y la presión en procesos reversibles que sólo impliquen trabajo de expansión. En efecto

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (13 - 20)$$

Resulta evidente que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (13 - 21)$$

Debemos reiterar que todas estas expresiones son válidas para transformaciones reversibles. En ellas la presión del sistema debe diferir de la correspondiente al medio exterior en una cantidad tan pequeña que permita suponer que ambas son iguales. Además se refiere a transformaciones que ocurren en cualquier sistema — sea formado por una sustancia pura, una solución o un sistema heterogéneo — pero siempre que sea *sistema cerrado*, es decir que no pueda intercambiar materia con el medio exterior, o dicho de otra manera, que su masa sea constante. Esto es particularmente importante de remarcar debido a que todas las propiedades termodinámicas que tienen dimensiones de energía o de energía/grado son propiedades extensivas.

13 - 4. Energía libre y función de trabajo en transformaciones isotérmicas

En la sección anterior hemos encontrado que para una transformación infinitesimal reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión

$$TdS = dE + pdV \quad (13 - 12)$$

y

$$dG = Vdp - SdT \quad (13 - 18)$$

de modo que si la transformación es isotérmica

$$dG_T = Vdp \quad (13 - 22)$$

Para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (13 - 23)$$

En la sección anterior, también hemos encontrado que

$$dA = -pdV - SdT \quad (13 - 14)$$

por lo que en una transformación infinitesimal isotérmica y reversible

$$dA_T = -pdV \quad (13 - 24)$$

y para una transformación isotérmica, reversible finita entre dos estados de un sistema en el cual sólo hay trabajo de expansión

$$\Delta A_T = - \int_{p_1}^{p_2} pdV \quad (13 - 25)$$

Se deja como ejercicio demostrar que para una transformación isotérmica reversible de un mol de gas ideal

$$\Delta G_T = \Delta A_T \quad (13 - 26)$$

Esta igualdad es sólo válida para el caso de un gas que se comporte idealmente.

13 - 5. Ecuaciones de Gibbs - Helmholtz

En la Sección 13 - 3 hemos visto que para una transformación reversible e isotérmica

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

Por lo tanto si reemplazamos S en la definición de energía libre

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (13 - 27)$$

Como la entropía también está relacionada con la función de trabajo mediante la expresión

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (13 - 15)$$

podemos escribir

$$A = E + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (13 - 28)$$

Las ecuaciones (13 - 27) y (13 - 28) fueron deducidas respectivamente por Josiah Williard Gibbs en 1875 y Hermann von Helmholtz en 1882 y se conocen históricamente como *ecuaciones de Gibbs - Helmholtz*. Tienen innumerables aplicaciones a la Física y a la Química, en el estudio de una gran variedad de procesos que ocurren reversiblemente en *sistemas cerrados*, muchas de las cuales analizaremos en los capítulos siguientes.

Se conocen varias maneras de presentar estas ecuaciones, de las cuales mostraremos algunas.

Si dividimos la (13 - 27) por T^2 y la reordenamos, la misma adopta la forma

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H}{T^2} \quad (13 - 29)$$

Otra manera de presentar la ecuación de Gibbs - Helmholtz se obtiene considerando una transformación finita, reversible, isotérmica de un sistema cerrado cualquiera que evoluciona entre dos estado A y B. En ese caso las energías libres de ambos estados pueden expresarse mediante

$$G_A = H_A - T S_A \quad \text{y} \quad G_B = H_B - T S_B$$

de donde

$$G_B - G_A = (H_B - H_A) - T (S_B - S_A)$$

o

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13 - 30)$$

donde ΔG , ΔH y ΔS son las respectivas variaciones de energía libre, entalpía y entropía que se verifican en el proceso isotérmico y reversible considerado. La variación de entropía ΔS , se puede expresar en función de la variación de la energía libre. Siendo

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (13 - 19)$$

resulta

$$\Delta S = S_B - S_A = - \left[\left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_A}{\partial T} \right)_P \right]$$

y

$$-\Delta S = \left[\frac{\partial(G_B - G_A)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (13 - 31)$$

de aquí se obtiene

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (13 - 32)$$

Esta es quizás la forma más común de expresar la ecuación de Gibbs - Helmholtz. Debemos notar que, si bien para llegar a ella elegimos una transformación reversible, la ecuación es válida aún cuando el proceso sea irreversible, siempre que los estados inicial y final sean de equilibrio y que el sistema sea cerrado. Esto es así como consecuencia de que tanto la entalpía como la energía libre, la función de trabajo y la entropía son funciones de estado. El requisito de que sólo los estados inicial y final sean de equilibrio se debe a que sólo en estos casos la presión exterior es igual a la presión del sistema y la temperatura exterior es igual a la temperatura del sistema y se pueden reemplazar los valores de las variables en el medio exterior por los de las variables de estado del sistema.

13 - 6. Energía libre y condiciones de equilibrio

Una de las aplicaciones más útiles de la energía libre, y también en menor medida de la función de trabajo, es que suministra un criterio sencillo para establecer si un proceso será espontáneo o no. También permite determinar a priori si una transformación puede alcanzar un estado de equilibrio termodinámico o no.

En el Capítulo XII, hemos utilizado el criterio de irreversibilidad dado por la relación entre el valor de la variación de entropía y la suma de los calores intercambiados durante la transformación divididos cada uno de ellos por la respectiva temperatura absoluta a la que ocurre. Para las transformaciones irreversibles que ocurren en sistemas hidrostáticos, en los que no haya cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina, la sumatoria de todos los términos $\delta Q / T$ es siempre menor que la variación de entropía del siste-

ma. Esto significa que para una transformación infinitesimal irreversible

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

donde dS es la variación de entropía del sistema hidrostático y no del sistema y su medio exterior. Para una transformación reversible, la definición de entropía nos dice que

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

de manera que al combinar estos dos resultados se llega a una expresión

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (12 - 73)$$

que hemos desarrollado en la Sección 12 - 20 y que se conoce como *desigualdad de Clausius*. En ella el signo mayor corresponde a una transformación infinitesimal irreversible y el signo igual a una reversible, que como hemos visto anteriormente, corresponde a una sucesión de estados de equilibrio. De acuerdo con el Primer Principio, para una transformación virtual $\delta Q = dE + \delta W$. Entonces

$$dS \geq \frac{dE + \delta W}{T}$$

Para un determinado proceso infinitesimal que ocurra en un sistema hidrostático, en el que no haya variación de energía interna y no se efectúe trabajo

$$\text{Si } dE = 0 \text{ y } \delta W = 0 \quad dS \geq 0$$

Si, además, el sistema no efectúa trabajo útil, estas condiciones se logran cuando tanto la energía interna como el volumen permanecen constantes. En este caso escribimos

$$dS_{E,V} \geq 0 \quad (13 - 33)$$

Esto significa que

En un sistema hidrostático, en el que no ocurren cambios en el modo de agregación o en la estructura cristalina y que evoluciona isométricamente entre dos estados de equilibrio, la entropía aumenta si la transformación es espontánea aún cuando su energía interna no varíe.

Esta conclusión es válida para transformaciones abiertas, pero no para transformaciones cíclicas. Siendo la entropía una función de estado, en las transformaciones cíclicas, — reversibles o no — esta variable termodinámica no cambia.

La forma más general de la diferencial de A es

$$dA = dE - TdS - SdT \quad (13 - 13)$$

a partir de esta expresión y de

$$dS \geq \frac{dE + \delta W}{T} \quad (13 - 34)$$

Combinando estas dos expresiones y reordenando

$$dA \leq -\delta W - SdT \quad (13 - 35)$$

donde el signo menor corresponde al proceso irreversible. En el caso que el sistema evolucione isotérmicamente entre dos estados de equilibrio y no haya producción de trabajo

$$\text{Si } \delta W = 0 \text{ y } dT = 0 \quad dA \leq 0$$

Si el único trabajo que puede efectuar el sistema es trabajo de expansión

$$dA_{T,Y} \leq 0 \quad (13 - 36)$$

Esto significa que

En cualquier sistema hidrostático, todo proceso isotérmico e isométrico irreversible, entre dos estados de equilibrio, en el que no se efectúa trabajo útil va acompañado por una disminución de la función de trabajo.

Obviamente, esta conclusión sólo es válida para transformaciones abiertas, ya que A es función de estado y al cabo de cualquier transformación cíclica, no varía.

De la definición

$$G = H - TS$$

Encontramos que

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= C_p dT - TdS - SdT \end{aligned}$$

a presión y temperatura constante

$$dG_{P,T} = -TdS$$

y

$$-\frac{dG_{P,T}}{T} = dS \quad (13 - 37)$$

Como para una transformación abierta irreversible

$$dS_{E,Y} \geq 0 \quad (13 - 33)$$

que se puede escribir

$$dS \geq 0 \quad (13 - 38)$$

ya que siendo la entropía una función de estado su variación es independiente del modo en que se efectúa la transformación.

Combinando la ecuación (13 - 37) con la (13 - 38) y reordenando

$$\frac{dG_{P,T}}{T} \leq 0$$

y

$$dG_{P,T} \leq 0 \quad (13 - 39)$$

En la sección 13 - 2, hemos demostrado que la disminución de la energía libre en cualquier proceso isotérmico e isobárico puede medirse por el trabajo útil que el sistema puede realizar en esas condiciones. Por lo tanto

$$\delta W' \geq 0 \quad (13 - 40)$$

Ya hemos mencionado que el trabajo útil se puede producir de distintas fuentes. Entre ellas podemos mencionar a las reacciones químicas. Así, por ejemplo, de una reacción de óxido - reducción se podría construir una pila que genere una corriente eléctrica. Obviamente, en las reacciones químicas la *composición* del sistema varía, lo que nos permite extender la conclusión (13 - 39) también a transformaciones abiertas que se producen en *sistemas cerrados no hidrostáticos*.

La expresión (13 - 39) se puede enunciar de la siguiente manera

En toda transformación isotérmica e isobárica que ocurre en un sistema cerrado, la energía libre es un mínimo si el sistema está en equilibrio. Las transformaciones que, a presión y temperatura constantes, ocurren espontáneamente van acompañadas por una disminución de la energía libre.

La gran mayoría de los procesos físicos y químicos que ocurren en sistemas cerrados son isotérmicos e isobáricos¹. De aquí que la (13 - 39) suministra el criterio más general para predecir la ocurrencia o no de una transformación espontánea. Las transformaciones que van acompañadas por un aumento de la energía libre se llaman *endergónicas* y las que ocurren con disminución de energía libre se llaman *exergónicas*.

Para transformaciones finitas, la (13 - 39) puede escribirse

$$\Delta G_{P,T} \leq 0 \quad (13 - 43)$$

Los criterios de ocurrencia se pueden resumir

$\Delta G_{P,T} < 0$ proceso exergónico (espontáneo)

$\Delta G_{P,T} > 0$ proceso endergónico (no ocurre espontáneamente en las condiciones impuestas)

$\Delta G_{P,T} = 0$ Sistema en equilibrio

13 - 7. Energía libre estándar de formación

La energía libre de formación de una sustancia compuesta se define como la variación de energía libre que acompaña a la formación de 1 mol (o 1 masa fórmula - gramo) de la misma a partir de las respectivas sustancias simples. Generalmente, las variaciones de energía libre se tabulan en las llamadas *condiciones estándar*, que corresponden a las formas más estables de las sustancias actuantes a 25 °C y 1 bar. La energía libre de formación medida en condiciones estándar se llama *energía libre estándar de formación* (ΔG°_f). En la práctica se suele adoptar la siguiente convención:

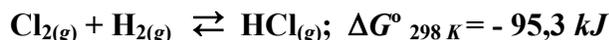
La energía libre de todas las sustancias simples en sus estados estándar se considera, arbitrariamente, igual a cero.

Nosotros extenderemos la convención, haciendo igual a cero la energía libre estándar de todas las sustancias simples en sus formas más estables a temperatura ambiente, a 1 bar de presión y a cualquier temperatura.

Sobre la base de esta convención encontramos que la energía libre estándar de una sustancia compuesta es igual a su energía libre estándar de formación.

Ejemplo 13.4.

Dada la siguiente reacción



Calcular la variación de energía libre estándar de formación del $\text{HCl}_{(g)}$

Solución:

La ecuación termoquímica para la formación de un mol de $\text{HCl}_{(g)}$ a 1 bar y 25 °C, es



como por convención

$$G^\circ_{\text{Cl}_2} = 0 \quad \text{y} \quad G^\circ_{\text{H}_2} = 0$$

resulta

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_f &= G^\circ_{\text{HCl}} - (G^\circ_{\text{Cl}_2} + G^\circ_{\text{H}_2}) = \\ &= G^\circ_{\text{HCl}} = -95,3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

La importancia de esta convención radica en que teniendo tabulados las energías libres estándar de formación de todas las sustancias, se puede calcular la energía libre de reacción para cualquier transformación química en condiciones estándar.

En la Tabla de la Figura 13 - 1 se dan las energías libres estándar de formación (en kJ/mol y a 25° C) para varias sustancias.

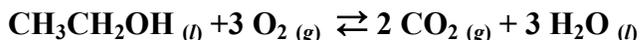
¹ Esto no implica que a lo largo del proceso la presión y la temperatura permanezcan constantes sino que los valores de la presión y la temperatura son los mismos en el estado inicial y el estado final.

Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f	Sustancia	ΔG°_f
H ₂ O (l)	-237,13	NO (g)	+88,55	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-174,78
H ₂ O (g)	-228,57	H ₂ S (g)	-33,56	CH ₃ COOH (l)	-389,9
H ₂ O ₂ (l)	-120,35	SO ₂ (g)	-300,19	C ₆ H ₆ (l)	+124,3
HCl (g)	-95,30	SO ₃ (g)	-371,06	H ₂ SO ₄ (l)	-690,00
HI (g)	+1,70	NH ₃ (g)	-16,45	KCl (s)	-409,14
HBr (g)	-53,45	HNO ₃ (l)	-80,71	NaCl (s)	-384,14
CO (g)	-137,17	CH ₄ (g)	-50,72	NaOH (s)	-379,49
CO ₂ (g)	-394,36	C ₂ H ₄ (g)	+68,15	CaO (s)	-604,03
NO ₂ (g)	+51,31	C ₂ H ₆ (g)	-32,82	AgCl (s)	-109,79
N ₂ O ₄ (g)	+97,89	CH ₃ OH (l)	-166,27	CuO (s)	-129,7

Figura 13 - 1 Energías libres estándar de formación de algunas sustancias compuestas en kJ/mol

Ejemplo 13.5.

Utilizando los datos de la Tabla de la Figura 13 – 1, calcular la variación de energía libre asociada a la siguiente reacción (a 25° y 1 bar):



Solución:

$$\Delta G^{\circ} = 2 \times \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2(g)} + 3 \times \Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}(l)} - [\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l)} + 3 \times \Delta G^{\circ}_{\text{O}_2(g)}]$$

$$\Delta G = 2 \times (-394,36) + 3 \times (-237,13) - [-174,78 + 3 \times 0] \\ = 1325,33 \text{ kJ}$$

Ejemplo 13.6.

A 25 °C y 1 bar las energías libres de la calcita (CaCO₃) el óxido de calcio (CaO) y el dióxido de carbono (CO₂) son -1128,8; -604,03 y -394,36 kJ mol^{-1} , respectivamente. A partir de esta información, predecir la ocurrencia espontánea o no, a 25 °C, de la siguiente reacción



Solución:

La variación de energía libre para este proceso es

$$\Delta G^{\circ} = [\Delta G^{\circ}_{\text{CaO}} + \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2}] - \Delta G^{\circ}_{\text{CaCO}_3} \\ = [-604,03 - 394,36] - [-1128,8] \\ = 130,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Siendo $\Delta G^{\circ} > 0$ la transformación es endergónica y, por lo tanto, no ocurre espontáneamente en las condiciones del problema.

13 – 8. Variación de energía libre y de entropía en las reacciones químicas.

Los sistemas en los que se producen reacciones químicas, no son sistemas hidrostáticos. Como hemos definido en la Sección 1- 3, una de las características de los sistemas hidrostáticos es que tanto su *masa total* como su *composición* permanecen constantes. En las reacciones químicas, la composición de las sustancias actuantes varía.

Siendo la entropía de una sustancia una coordenada extensiva, su valor no sólo depende de su naturaleza, modo de agregación, forma cristalina, presión y temperatura sino que también depende de la masa considerada. En muchas transformaciones químicas espontáneas, las variaciones de las masas de las sustancias actuantes dan por resultado una *disminución* de la entropía asociada a esos cambios.

Sustancia	$C_p^M (J/Kmol)$	$S^0 (J/ K mol)$	$\Delta H_f^0 (kJ/mol)$	$\Delta G_f^0 (kJ/ mol)$
Ag ⁺ (aq)	21,8 ⁽²⁾	72,68 ⁽²⁾	105,58 ⁽²⁾	77,11 ⁽²⁾
AgCl(s)	59,79 ⁽²⁾	96,25 ⁽⁶⁾	127,01 ¹⁰	-109,79 ⁽²⁾
Ba ²⁺ (aq)	ND	9,6 ⁽²⁾	-537,64 ⁽²⁾	-560,77 ⁽²⁾
BaSO ₄ (α ,s)	102,096 ⁽⁴⁾	132,100 ⁽⁴⁾	-1470,0 ⁽⁴⁾	-1362,20 ⁽⁴⁾
NH ₄ Br (s)	88,66 ⁽⁶⁾	112,81 ⁽⁶⁾	- 271,54 ⁽⁶⁾	-175,2 ⁽⁵⁾
BaBr ₂ (s)	75,942 ⁽⁴⁾	150,000 ⁽⁴⁾	-752,000 ⁽⁴⁾	-736,80 ⁽⁴⁾
BH ₃ (g)	36,25 ⁽⁵⁾	187,88 ⁽⁶⁾	106,69 ⁽⁶⁾	48,65 ⁽⁵⁾
B ₂ H ₆ (g)	58,07 ⁽⁶⁾	233,17 ⁽⁶⁾	41,00 ⁽⁶⁾	86,7 ⁽⁵⁾
HBO ₂ (s)	ND	48,89 ⁽⁶⁾	- 802,78 ⁽⁶⁾	- 723,4 ⁽⁵⁾
B ₂ O ₃ (s)	62,57 ⁽⁶⁾	53,92 ⁽⁶⁾	-1271,94 ⁽⁶⁾	- 1194,3 ⁽⁵⁾
Br ₂ (l)	75,680 ⁽⁵⁾	152,210 ⁽⁵⁾	0	0
Br ₂ (g)	36,057 ⁽⁵⁾	245,47 ⁽⁵⁾	30,91 ⁽⁵⁾	3,1 ⁽⁵⁾
HBr(g)	29,14 ⁽⁶⁾	198,70 ⁽⁶⁾	-36,44 ⁽⁶⁾	-53,45 ⁽²⁾
Br ₃ B(g)	67,8 ⁽⁵⁾	324,19 ⁽⁶⁾	-204,18 ⁽⁶⁾	-232,5 ⁽⁵⁾
CBr ₄ (s)	144,3 ⁽⁵⁾	212,5 ⁽⁶⁾	29,4 ⁽⁵⁾	47,7 ⁽⁵⁾
PbBr ₂ (s)	79,580 ⁽³⁾	161,100 ⁽³⁾	-276,700 ⁽³⁾	-261,90 ⁽³⁾
Ca ²⁺ (aq)	ND	-53,1 ⁽²⁾	-542,83 ⁽²⁾	-553,58 ⁽²⁾
CaI ₂ (s)	77,15 ⁽⁶⁾	142,0 ⁽⁵⁾	-533,5 ⁽⁵⁾	- 528,9 ⁽⁵⁾
Ca(OH) ₂ (s)	87,45 ⁽⁶⁾	83,36 ⁽⁶⁾	- 986,09 ⁽⁶⁾	-897,5 ⁽⁵⁾
CaCO ₃ (calcita,s)	83,472 ⁽⁴⁾	91,710 ⁽⁴⁾	-1206,60 ⁽⁴⁾	-1128,8 ⁽²⁾
CO (g)	29,141 ⁽³⁾	197,645 ⁽³⁾	-110,536 ⁽³⁾	-117,370 ⁽²⁾
CO ₂ (g)	37,12 ⁽⁶⁾	213,79 ⁽⁶⁾	-393,52 ⁽⁶⁾	-394,36 ⁽²⁾
CO ₃ ²⁻ (aq)	ND	-56,9 ⁽²⁾	-677,14 ⁽²⁾	-527,81 ⁽²⁾
CH ₄ (g)	35,70 ⁽⁵⁾	186,250 ⁽⁶⁾	-74,870 ⁽⁶⁾	-50,72 ⁽²⁾
H ₂ CO (g)	35,40 ⁽²⁾	218,95 ⁽⁶⁾	-115,90 ⁽⁶⁾	-102,53 ⁽²⁾
C ₂ H ₆ (g)	52,63 ⁽²⁾	229,60 ⁽²⁾	- 84,68 ⁽²⁾	- 32,82 ⁽²⁾
C ₂ H ₄ (g)	42,9 ⁽⁵⁾	219,3 ⁽⁵⁾	-52,4 ⁽⁵⁾	68,4 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₂ (g)	44,0 ⁽⁵⁾	200,9 ⁽⁵⁾	227,4 ⁽⁵⁾	209,9 ⁽⁵⁾
CH ₃ CH ₂ I(g)	66,9 ⁽⁵⁾	306,0 ⁽⁵⁾	-8,1 ⁽⁵⁾	19,2 ⁽⁵⁾
C ₂ H ₅ SH (l)	117,9 ⁽⁵⁾	207,0 ⁽⁵⁾	- 73,6 ⁽⁵⁾	- 5,5 ⁽⁵⁾
CH ₃ COOH (l)	124,3 ⁽⁶⁾	159,80 ⁽⁶⁾	-484,50 ⁽⁶⁾	-389,90 ⁽⁵⁾
C ₂ O ₄ H ₂ (s)	105,9 ⁽⁶⁾	115,6 ⁽⁶⁾	- 828,9 ⁽⁶⁾	- 697,9 ⁽⁵⁾
C ₃ H ₆ O ₃ (s)	113,08 ⁽⁶⁾	142,89 ⁽⁶⁾	-522,3 ⁽⁶⁾	-327,20 ⁽⁵⁾
C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	191,01 ⁽⁶⁾	191,30 ⁽⁶⁾	31,3 ⁽⁶⁾	149,1 ⁽⁶⁾
<i>o</i> -C ₆ H ₅ NH ₂ (NO ₂)(s)	164,4 ⁽⁶⁾	176,0 ⁽³⁾	-12,6 ⁽³⁾	178,2 ⁽³⁾
CCl ₄ (l) ¹	131,3 ⁽¹⁾	214,39 ⁽¹⁾	-128,400 ⁽¹⁾	-58,241 ⁽⁵⁾
(NH ₂) ₂ CO(s)	92,79 ⁽⁶⁾	104,26 ⁽⁶⁾	-333,11 ⁽⁶⁾	-197,33 ⁽²⁾
Cl ₂ (g)	33,90 ⁽¹⁾	223,080 ⁽¹⁾	0	0
Cl ⁻ (aq)	-136,4 ⁽²⁾	56,5 ⁽²⁾	-167,16 ⁽²⁾	-121,33 ⁽²⁾
ClO ₂ (g)	42,0 ⁽⁵⁾	257,22 ⁽⁶⁾	104,60 ⁽⁶⁾	120,5 ⁽⁵⁾
HCl(g)	29,10 ⁽¹⁾	186,90 ⁽¹⁾	-92,310 ⁽¹⁾	-95,30 ⁽²⁾
Fe (α ,s)	25,094 ⁽⁶⁾	27,321 ⁽⁶⁾	0	0
FeS (α ,s)	50,543 ⁽⁶⁾	60,312 ⁽⁶⁾	-99,621 ⁽⁶⁾	-100,4 ⁽²⁾
Fe(CO) ₅ (s)	170,705 ⁽⁶⁾	439,291 ⁽⁶⁾	-727,850 ⁽⁶⁾	-866,570 ⁽⁵⁾
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (s)	264,722 ⁽⁶⁾	307,524 ⁽⁶⁾	-2582,992 ⁽⁶⁾	-982,62 ⁽¹⁾
Fe ₂ O ₃ (s)	103,7 ⁽⁶⁾	87,4 ⁽⁵⁾	- 825,50 ⁽⁶⁾	- 742,2 ⁽⁵⁾
Fe(OH) ₂ (s)	97,069 ⁽¹⁾	87,864 ⁽¹⁾	-574,045 ⁽¹⁾	- 600,02 ⁽⁴⁾
Fe(OH) ₃ (s)	101,671 ⁽¹⁾	104,600 ⁽¹⁾	-832,616 ⁽¹⁾	- 853,79 ⁽⁴⁾
FeCl ₃ (s)	96,7 ⁽⁵⁾	142,22 ⁽⁶⁾	- 399,41 ⁽⁶⁾	- 334,0 ⁽⁵⁾
H ₂ (g)	28,824 ⁽²⁾	130,684 ⁽²⁾	0	0
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ O (l)	75,32 ⁽²⁾	69,95 ⁽⁶⁾	-285,83 ⁽⁶⁾	-237,17 ⁽²⁾
H ₂ O (g)	33,28 ⁽²⁾	188,84 ⁽⁶⁾	-241,83 ⁽⁶⁾	-228,57 ⁽²⁾

I ₂ (s)	54,440 ⁽⁵⁾	116,139 ⁽⁵⁾	0	0
HI (g)	29,18 ⁽⁶⁾	206,59 ⁽⁶⁾	26,36 ⁽⁶⁾	1,70 ⁽²⁾
NH ₃ (g)	35,64 ⁽⁶⁾	192,77 ⁽⁶⁾	-45,90 ⁽⁶⁾	-16,45 ⁽²⁾
NH ₄ Cl(s)	86,441 ⁽¹⁾	94,85 ⁽⁶⁾	-314,55 ⁽⁶⁾	-202,87 ⁽²⁾
N ₂ H ₄ (g)	ND	238,66 ⁽⁶⁾	95,35 ⁽⁶⁾	159 ⁽⁴⁾
HNO ₃ (l)	108,87 ⁽²⁾	155,60 ⁽²⁾	-174,10 ⁽²⁾	80,7 ⁽²⁾
O ₂ (g)	29,355 ⁽⁶⁾	205,07 ⁽⁶⁾	0	0
Pb ²⁺ (aq)	ND	10,5 ⁽²⁾	-1,7 ⁽²⁾	-24,43 ⁽²⁾
PbI ₂ (s)	77,570 ⁽³⁾	174,850 ⁽³⁾	-176,000 ⁽³⁾	-173,6 ⁽⁵⁾
PbS (s)	49,499 ⁽³⁾	91,200 ⁽³⁾	-99,475 ⁽³⁾	-98,7 ⁽⁵⁾
PbS ₂ (s)	57,511 ⁽³⁾	286,141 ⁽³⁾	244,049 ⁽³⁾	ND
PbCl ₂ (s)	76,985 ⁽³⁾	135,98 ¹⁰	-359,41 ¹⁰	-314,1 ⁴
P (blanco, s)	23,824 ⁽⁵⁾	41,090 ⁽⁵⁾	0	0
P (g)	20,786 ⁽⁵⁾	163,20 ⁽⁵⁾	316,39 ⁽⁵⁾	278,25 ⁽⁵⁾
PH ₃ (g)	37,10 ⁽⁵⁾	210,24 ⁽⁶⁾	5,47 ⁽⁶⁾	13,4 ⁽⁵⁾
Cl ₃ P (g)	71,8 ⁽⁶⁾	311,8 ⁽⁶⁾	-287,0 ⁽⁶⁾	-267,8 ⁽⁵⁾
Cl ₃ PO (s)	84,9 ⁽⁶⁾	325,5 ⁽⁶⁾	-558,5 ⁽⁶⁾	-512,9 ⁽⁵⁾
P ₄ O ₁₀ (s)	215,569 ⁽⁵⁾	231,000 ⁽⁵⁾	-3010,100 ⁽⁵⁾	-2697,0 ⁽²⁾
S(α,s)	23,674 ⁽²⁾	31,80 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾	0 ⁽²⁾
SnS(s)	49,245 ⁽³⁾	77,000 ⁽³⁾	-109,662 ⁽³⁾	
SH ₂ (g)	34,255 ⁽⁵⁾	205,816 ⁽⁵⁾	-20,600 ⁽⁵⁾	-33,4 ⁽⁴⁾
H ₂ SO ₄ (l)	138,9 ⁽²⁾	156,90 ⁽²⁾	-813,99 ⁽²⁾	-690,00 ⁽²⁾

⁽¹⁾Chase, M. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998) Monograph N 9. pp. 1 – 1951.

⁽²⁾NASA Glenn Research Center. Chemical equilibrium. En:

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>

⁽³⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (1991) *Thermodynamic properties of individual substances*. Vol. II. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁴⁾Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock Ch.B., (1996) *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, BegellHouse, Inc., New York.

⁽⁵⁾Gurvich L.V., I. Veyts V., Alcock Ch.B., (Editores) (1986) *Thermodynamic properties of individual substances*. Fourth edition. Hemisphere Publishing Corporation. New York.

⁽⁶⁾“*Libro del Web de Química del NIST*” (National Institute of Standards and Technology). En todos aquellos casos en que hay varios registros para una misma propiedad hemos tomado la más reciente.

Tabla 13 -2. Propiedades termodinámicas de algunas sustancias.

En la Tabla de la figura 13 – 2 se dan los valores de las propiedades termodinámicas de algunas sustancias y en la de la 13 - 3, se dan los valores de energías libres estándar de reacción y entropías estándar de reacción de algunos procesos espontáneos. Se observa que, tal como hemos expresado en la Sección 13 – 6,

dichos procesos van acompañados por una disminución de la energía libre y también por una *disminución* de sus entropías.

Estos ejemplos, echan por tierra la afirmación de que *todo* proceso espontáneo va acompañado por un aumento de entropía.

Proceso	ΔS^0 (J/K mol)	ΔG^0 (kJ/K mol)
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_2)\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-425,12	-7,24
$4\text{P}(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$	-626,87	-3810
$\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HN}_4\text{Cl}(\text{s})$	-284,82	-91,12
$\text{HBr}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Br}(\text{s})$	-278,66	-105,3
$\text{HI}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$	-166,85	-54,02
$\text{Br}_3\text{B}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HBO}_2(\text{s}) + 3 \text{HBr}(\text{g})$	-56,69	-194,11
$\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CBr}_4(\text{s}) + 4\text{HBr}(\text{g})$	-160,83	-127,78
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-584,61	-1992,51
$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s})$	-167,35	-26,64
$2 \text{BH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-729,09	-2003,11
$3 \text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{s})$	-513,96	-19,61
$\text{PH}_3(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$	-509,6	-1137,7
$\text{ClP}_3(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{PO}(\text{s})$	-88,84	-245,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{s})$	-697,9	-907,8
$4 \text{PCl}_3(\text{g}) + 17 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 12 \text{ClO}_2(\text{g})$	-1415,75	-179,8
$\text{SH}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-459,06	-656,6
$\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CCl}_4(\text{l}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$	-116,58	-388,72
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-248,32	-99,07
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$	-32,93	-65,57
$\text{SH}_2(\text{g}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbS}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-135,62	-40,87
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-34,4	-111,43
$\text{CO}(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	-86,39	-276,99
$\text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 5 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5(\text{s})$	-576,26	-279,72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l}) + \text{HNO}_3(\text{l}) \rightleftharpoons o\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{NO}_2)(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-100,95	-127,29
$2 \text{HI}(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaI}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-214,64	-109,14
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{calcita}, \text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-135,49	-74,11
$3\text{S}(\alpha, \text{s}) + 2 \text{Fe}(\alpha, \text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$	-1072,98	-982,62
$6 \text{HCl}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-714,51	-65,61
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{SH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}(\text{l})$	-217,82	-40,1
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-216,05	-1235,79

Tabla 13 - 3. Valores de ΔS y ΔG para varios procesos isobáricos e isotérmicos (a 25 °C y 1 bar) calculados sobre la base de los datos termodinámicos de la Tabla 3 2.

Además de procesos isotérmicos e isobáricos, hay también procesos *adiabáticos* irreversibles en los que la entropía disminuye. Esto parece paradójico, ya que, por definición, la entropía resulta del cociente entre el calor intercambiado reversiblemente con una fuente del medio exterior y la temperatura de esa fuente. ¿Cómo se explica entonces que haya variación de entropía en un proceso adiabático, si en él no hay intercambio de calor con el medio exterior? La respuesta se encuentra recordando que la entropía de una sustancia depende, entre otras variables, de su modo de agregación. Si no hay intercambio de calor con el entorno ¿A costa de qué variable se produce el cambio de entropía? Si observamos la expansión adiabática del CO_2 contenido en un extintor de incendios notaremos que el paso

del gas a través de la tobera (de material aislante) es tan rápido que el proceso se puede considerar adiabático. La observación muestra también que el CO_2 se enfría a tal punto que se forma la llamada “nieve carbónica”. En las expansiones adiabáticas, la variación de entropía se logra a costa de la variación de la energía interna del sistema. De hecho, la expansión adiabática estrangulada (efecto Joule – Thomson) de un gas que se encuentre por debajo de su temperatura de inversión permite su licuefacción. En la Tabla 13 – 4 se dan las variaciones de entropía asociadas a la condensación de 1 mol de varios gases a sus temperaturas de ebullición normales.

Proceso	Temperatura	ΔH (kJ/K mol)	ΔS (J/K mol)
$C_6H_6(g) \rightleftharpoons C_6H_6(l)$	353,3	30,8	-87,2
$CS_2(g) \rightleftharpoons CS_2(l)$	319,4	26,74	-83,7
$CCl_4(g) \rightleftharpoons CCl_4(l)$	349,9	30,00	-85,8
$C_6H_{12}(g) \rightleftharpoons C_6H_{12}(l)$	353,9	30,1	-85,1
$C_{10}H_{22}(g) \rightleftharpoons C_{10}H_{22}(l)$	447,2	38,75	-86,7
$(CH_3)_2O(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2O(l)$	250,1	21,51	-86,0
$CH_3CH_2OH(g) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH(l)$	351,5	38,6	-110,0
$H_2S(g) \rightleftharpoons HS_2(l)$	212,8	18,7	-87,9
$Hg(g) \rightleftharpoons Hg(l)$	629,8	59,3	-94,2
$CH_4(g) \rightleftharpoons CH_4(l)$	111,7	8,18	-73,2
$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CH_3OH(l)$	337,9	35,21	-104,1
$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$	373,15	44,14	-108,9

Tabla 3 -4. Entropías estándar de condensación de vapores en su temperatura de condensación normal. Adaptado de Atkins, P. W. (1999) *Physical Chemistry* Sixth edition. Oxford University Press, Oxford, página 931.

13 - 8. Fórmulas termodinámicas

Las variables termodinámicas mas comunes son ocho: p , V , T , E , H , S , A y G . Esto implica que habrá $8 \times 7 \times 6 = 336$ primeras derivadas parciales de una variable respecto de otra a una tercera constante. Además entre ellas habrá un número mucho mayor de relaciones. En 1914 Percy W. Bridgman ideó un sistema que permite deducir la primera derivada parcial en función de tres magnitudes que en la mayoría de los casos son las que se determinan experimentalmente: $(\partial V / \partial p)_T$, $(\partial V / \partial T)_p$ y $(\partial H / \partial T)_p = C_p$. Para obtener una derivada parcial se parte de

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z}$$

donde x , y , z son 3 propiedades termodinámicas cualesquiera. Las ecuaciones de Bridgman son:

$$\begin{aligned}
(\partial T)_P &= -(\partial p)_T = 1 \\
(\partial V)_P &= -(\partial p)_V = (\partial V/\partial T)_P \\
(\partial S)_P &= -(\partial p)_S = C_P/T \\
(\partial E)_P &= -(\partial p)_E = C_P \tilde{p} (\partial V/\partial T)_P \\
(\partial H)_P &= -(\partial p)_H = C_P \\
(\partial G)_P &= -(\partial p)_G = -S \\
(\partial A)_P &= -(\partial p)_A = -S - p(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial V)_T &= -(\partial T)_V = -(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial S)_T &= -(\partial T)_S = (\partial V/\partial T)_P \\
(\partial E)_T &= -(\partial T)_E = T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial H)_T &= -(\partial T)_H = -V + T(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial G)_T &= -(\partial T)_G = -V \\
(\partial A)_T &= -(\partial T)_A = p(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial S)_V &= -(\partial V)_S = C_P(\partial V/\partial T)_P/T + (\partial V/\partial T)_P^2 \\
(\partial E)_V &= -(\partial V)_E = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2 \\
(\partial H)_V &= -(\partial V)_H = C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2 + V(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial G)_V &= -(\partial V)_G = -V(\partial V/\partial T)_P - S(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial A)_V &= -(\partial V)_A = -S(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial E)_S &= -(\partial S)_E = pC_P(\partial V/\partial T)_P/T + p(\partial V/\partial T)_P^2 \\
(\partial H)_S &= -(\partial S)_H = -V C_P/T \\
(\partial G)_S &= -(\partial S)_G = -V C_P/T + S(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial A)_S &= -(\partial S)_A = pC_P(\partial V/\partial p)_T/T + p(\partial V/\partial T)_P^2 + S(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial H)_E &= -(\partial E)_H = -V [C_P \tilde{p} (\partial V/\partial T)_P] - p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2] \\
(\partial G)_E &= -(\partial E)_G = -V [C_P \tilde{p} (\partial V/\partial T)_P] + S[T(\partial V/\partial T)_P + p(\partial V/\partial p)_T] \\
(\partial A)_E &= -(\partial E)_A = p[C_P(\partial V/\partial p)_T + T(\partial V/\partial T)_P^2] \\
(\partial G)_H &= -(\partial H)_G = -V(C_P + S) + TS(\partial V/\partial T)_P \\
(\partial A)_H &= -(\partial H)_A = -[S + p(\partial V/\partial T)_P][V - T(\partial V/\partial T)_P] + p(\partial V/\partial p)_T \\
(\partial A)_G &= -(\partial G)_A = -S[V + p(\partial V/\partial p)_T] - pV(\partial V/\partial T)_P
\end{aligned}$$

Referencias bibliográficas:

- Glasstone, S.** *Termodinámica para Químicos*. 4ª. Edición. Editorial Aguilar. Madrid. 1974
- Klotz, M. Rosemberg, R. M.** *Chemical Thermodynamics Basic Theory and Methods*. 5th. Edition. John Wiley & Sons. New York. 1994.
- MacDonald, J.J.** Equilibrium, free energy and entropy: rates and differences. *J. Chem. Educ.* **67**, 380 (1990).
- Atkins, P. W.** (1999) *Physical Chemistry* Sixth edition. Oxford University Press, Oxford,

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

13 - 1. ¿Mediante qué magnitud se puede medir la disminución de la función de trabajo en un proceso isotérmico?

13 - 2. ¿Cómo se define la función energía libre?

13 - 3. ¿Mediante qué magnitud se puede medir la variación de la energía libre con la temperatura en procesos reversibles e isobáricos?

13 - 4. ¿Cómo puede medirse la variación de la energía libre con la presión en procesos reversibles e isotérmicos?

13 - 5. ¿Cuál es la forma más común para expresar la ecuación de Gibbs - Helmholtz para transformaciones finitas?

13 - 6. ¿Cómo varía la energía libre en procesos espontáneos isotérmicos e isobáricos?

13 - 7. ¿Qué entiende por proceso endergónico?

Cuando se convenza que le resulta imposible resolver un problema, lea la teoría que explica su fundamento.

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

13 - 1. Demostrar que para un mol de gas ideal se cumple que en una transformación isotérmica reversible, la variación de energía libre es igual a la variación de la función de trabajo.

13 - 2. Hallar la expresión que de la variación de energía libre de un mol de gas que cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

13 - 3. Hallar la expresión que de la variación de la función de trabajo de un mol de gas cuando cumpla con la ecuación de van der Waals en una transformación isotérmica, reversible en la que sólo se efectúa trabajo de expansión.

13 - 4. Calcular la expresión de la variación de la función de trabajo para n moles de gas que cumplan con la ecuación de Berthelot [ecuación (7 - 34)] en transformaciones reversibles e isotérmicas en las que no hay intercambio de trabajo útil con el medio exterior.

13 - 5. Demostrar que para una transformación reversible, isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

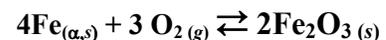
$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{E}{T^2}$$

13 - 6. Demostrar que para una transformación finita, reversible e isotérmica que ocurra en un sistema cerrado

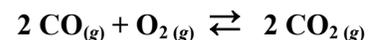
$$\Delta A = \Delta E + T \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V$$

13 - 7. Los líquidos son poco compresibles. La variación del volumen de un líquido con la presión puede expresarse mediante la ecuación $V = V_0(1 - \beta p)$ donde β es el coeficiente de compresibilidad y V_0 es el volumen del líquido cuando la presión es prácticamente cero. Deducir una expresión para la variación de la energía libre que acompaña a la compresión isotérmica de un líquido desde una presión p_A hasta una presión p_B .

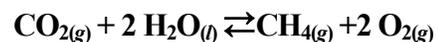
13 - 8. Empleando los valores de la tabla de la Figura 13 - 2, calcule los valores de ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 para las siguientes reacciones e indique si en esas condiciones ocurrirán espontáneamente:



(l)



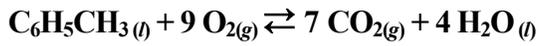
13 - 9. Para la reacción



$$\Delta G_{(298\text{K}, 1\text{bar})} = 195,4 \text{ kcal.}$$

Indicar si esa reacción ocurrirá espontáneamente

13 - 10. Para la combustión del tolueno



$$\Delta G_{(298 \text{ K}, 1 \text{ bar})} = -3831,2,4 \text{ kJ.}$$

Empleando los datos de la tabla de la Figura 13 – 2, calcular la energía libre estándar de formación del tolueno.

13 - 11. Demostrar sin usar las tablas de Bridgman que

$$(\partial G / \partial T)_V = -S + V(\partial p / \partial T)_V$$

13 - 12. Utilizando las tablas de Bridgman comprobar que

$$(\partial H / \partial p)_S = (\partial G / \partial p)_T$$