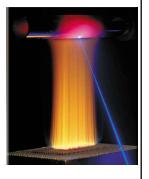
# Unidad 5 TERMODINÁMICA







Capítulos 6 y 18 del R. Chang

Energía: capacidad para efectuar trabajo

TÉRMICA

La energía térmica es la energía asociada con el movimiento

arbitrario de átomos y moléculas.

POTENCIAL La energía potencial es la energía disponible en virtud de la

posición de un objeto.

SOLAR La energía radiante proviene del Sol y es la fuente de energía

primaria de la Tierra.

QUÍMICA La energía química es la energía almacenada dentro de los

enlaces de las sustancias químicas.

Termoquímica: Estudia los cambios de energía de las reacciones

químicas

#### Cambios de energía en las reacciones químicas

**Calor:** Es la transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que se encuentran a diferentes temperaturas

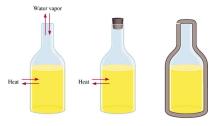
La termoquímica estudia los cambios de calor en las reacciones químicas.

**Sistema:** Parte pequeña del universo que se aísla para someter a estudio.

Entorno o alrededores: Resto del universo externo al sistema

Los sistemas pueden ser:

- Abiertos (intercambia masa y energía).
- Cerrados (intercambia energía).
- Aislados (no intercambia ni materia ni energía).



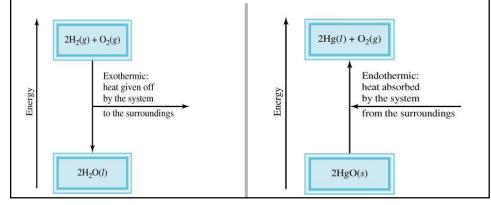
La combustión del Hidrógeno gaseoso con oxigeno, libera gran cantidad de energía.

$$2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(I) + Energía$$

La mezcla de reacción es el *sistema* y el resto del universo, los *alrededores*. El calor generado por el sistema lo toma los alrededores. El proceso es **Exotérmico**.

Descomposición de Óxido de Mercurio, es un proceso Endotérmico

Energía + 2 HgO (s) 
$$\rightarrow$$
 2 Hg (l) + O<sub>2</sub> (g)



#### TERMODINÁMICA

La termodinámica es el estudio de la conversión del calor y otras formas de energía. Examina los cambios en el *estado de un sistema*. Función de estado: aquellas que solo dependen del estado final e inicial del sistema. La composición, energía, temperatura, presión y volumen son funciones de estado.

Primera Ley de la Termodinámica: La energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir, SOLO SE CONSERVA. Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno y viceversa.

**ENERGÍA INTERNA:** es la suma de la energía cinética (movimiento molecular y movimiento de los electrones) y potencial (Fzas de atracción entre electrones y núcleos, Fza de repulsión entre electrones y entre núcleos de moléculas e interacciones entre moléculas).

La energía no se mide en forma absoluta, se miden los cambios de energía.

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$$
 Reacción exotérmica

 $\Delta E = E \text{ (productos)} - E \text{ (reactivos)}$ 

$$\Delta E_{sis} \ + \ \Delta E_{alr} \ = \ 0$$

$$\Delta E_{sis} = -\Delta E_{alr}$$

<u>Cambio de energía de un sistema</u>  $\Delta E = q + W$ 

El cambio de E interna de un sistema lo podemos expresar como la suma del intercambio de calor (q) y el trabajo (w) realizado por o sobre el sistema

CALOR	_	CALOR
q > 0	SISTEMA	q < 0
TRABAJO	SISTEMA	TRABAJO
W < 0		W > 0

#### **TRABAJO**

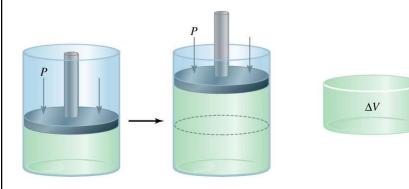
cambio de energía producido por un proceso.

$$W = F \cdot d$$
  
 $W = - P \Delta V$ 

#### Signo del trabajo

Compresión ( $\Delta V < 0$ ) -  $\Rightarrow W (+)$ 

Expansión  $(\Delta V > 0)$  +  $\Rightarrow$  W (-)



#### Calor a volumen constante (q<sub>v</sub>)

$$\Delta E = q + w$$
  $w = - P \Delta V$ 

w = -0

 $\Delta E = q_v$ 

# Calor a presión constante (q<sub>p</sub>), Entalpia

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{q} + \mathbf{w}$$

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

 $q_p = \Delta H$ 

 $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$ 

 $w = - P \Delta v$ 

Para sistemas gaseosos

 $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$ 

 $P\Delta V = \Delta (nRT)$ 

 $P\Delta V=RT\Delta n$ 

**Entalpia (H) = q\_{\rm p}** es la cantidad de calor medido en condiciones de presión constante  $\Delta H = H \text{ (productos)} - H \text{ (reactivos)}$  $\Delta H$  = calor liberado o absorbido a presión constante  $H_2O(l)$  $CH_4(g) + 2O_2(g)$ Heat absorbed Heat given off by the system by the system Enthalpy from the surroundings to the surroundings  $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$  $\Delta H = -890.4 \text{ kJ/mol}$  $CO_2(g) + 2H_2O(l)$  $H_2O(s)$  $H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}}$  $H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}}$  $\Delta H > 0$  $\Delta H < 0$ 

# Ecuaciones termoquímicas

Cada mol de hielo que se funde a 0°C y 1 atm absorbe 6.01 kJ

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$
  $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$ 

El sistema absorbe calor Endotérmico  $\Delta H > 0$ 

Para cada mol de metano que se quema a 25°C y 1 atm se liberan -890.4 KJ

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \Delta H = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

El sistema emite el calor Exotérmico  $\Delta H < 0$ 

# Ecuaciones termoquímicas

 Los coeficientes estequiométricos siempre se refieren al número de moles de una sustancia

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$
  $\Delta H = 6.01 \text{ kJ}$ 

- Si se invierte una reacción, el signo de ΔH también se invierte
   H<sub>2</sub>O(I) → H<sub>2</sub>O(S) ΔH = -6.01 kJ
- Si se multiplican ambos lados de la ecuación por un factor, entonces ΔH deben multiplicarse por el mismo factor.

$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l)$$
  $\Delta H = 2 \times 6.01 = 12.0 \text{ kJ}$ 

# Ecuaciones termoquímicas

Los estados físicos de todos los reactivos y productos deben ser especificados en ecuaciones termoquímicas.

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(f)$$
  $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$   
 $H_2O(f) \longrightarrow H_2O(g)$   $\Delta H = 44.0 \text{ kJ/mol}$ 

¿Cuánto calor se libera al quemar 266 g de fósforo blanco (P<sub>4</sub>) en el aire?

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \quad \Delta H = -3013 \text{ kJ}$$

266 g 
$$P_4$$
 x  $\frac{1 \text{ mol } P_4}{123.9 \text{ g } P_4}$  x  $\frac{-3013 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } P_4}$  = -6470 kJ

El calor específico (s) de una sustancia es la cantidad de calor (q) requerido para elevar la temperatura de un gramo de la sustancia en un grado Celsius

La **capacidad calorífica** (C) de una sustancia es la cantidad de calor (q) requerido para elevar la temperatura de **una masa dada** (m) de sustancia en **un grado** Celsius.

TABLE 6.2 The Specific Heats of Some Common Substances		
Substance	Specific Heat (J/g · °C)	
Al	0.900	
Au	0.129	
C (graphite)	0.720	
C (diamond)	0.502	
Cu	0.385	
Fe	0.444	
Hg	0.139	
$H_2O$	4.184	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ethanol)	2.46	

$$C = m.s$$

#### Calor (q) absorbido o liberado:

$$q = m.s.\Delta t$$

$$q = C.\Delta t$$

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

¿Cuánto calor es emitido cuando se enfría una barra de hierro de 869 g desde 94ºC hasta 5ºC?

Calor especifico de Fe = 0.444 J/g • °C

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}} = 5^{\circ}\text{C} - 94^{\circ}\text{C} = -89^{\circ}\text{C}$$

$$q = m.s.\Delta t = 869 \text{ g} \times 0.444 \frac{J}{\text{g} \circ \text{C}} \times (-89^{\circ}\text{C}) = -34.000 \text{ J}$$



¿Cuánto calor es necesario suministrar al sistema para llevar 30 g de hielo a 15°C?

$$q = q_{(S-L)} + q_{(L)}$$

$$\Delta H_{(S-L)} = 3.35 \cdot 10^5 \text{ J/Kg}$$

$$Q = m \Delta H_{(S-L)} + m.s.\Delta t$$

$$S_{(L)} = 4.186 \text{ J/g °C}$$

$$q = 30 \text{ g x } 3,35 \cdot 10^5 \text{ J x Kg} + 30 \text{ g x } 4.186 \text{ J x } (15 - 0) ^{\circ}\text{C}$$

Kg 1000 g g  $^{\circ}\text{C}$ 

$$q = 11.933,7 \text{ J}$$

# ENTALPÍA ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

Entalpía estándar de formación (ΔH°<sub>f</sub>): es el cambio de entalpía de la reacción que forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en condiciones de presión de 1 atm y 25 °C.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es 0 (cero)

$$\Delta H_f^0 (O_2) = 0$$
  $\Delta H_f^0 (C, grafito) = 0$   $\Delta H_f^0 (O_3) = 142 \text{ kJ/mol}$   $\Delta H_f^0 (C, diamante) = 1.90 \text{ kJ/mol}$ 

Entalpía de combustión (ΔH°<sub>c</sub>): es el cambio de entalpía por mol de una sustancia que se quema en una reacción de combustión en condiciones estándar.

Los productos de combustión de un compuesto orgánico son  $CO_2$  gas y  $H_2O$ , cualquier nitrógeno presente se libera como  $N_2$  a menos que se especifiquen otros productos. Siempre es exotérmico

	Substances at 25°C		
Substance	$\Delta H_{\rm f}^{\circ}$ (kJ/mol)	Substance	ΔH° (kJ/mol)
Ag(s)	0	$H_2O_2(l)$	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	$I_2(s)$	0
$Al_2O_3(s)$	-1669.8	HI(g)	25.9
$Br_2(l)$	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	$MgCO_3(s)$	-1112.9
C(diamond)	1.90	$N_2(g)$	0
CO(g)	-110.5	$NH_3(g)$	-46.3
$CO_2(g)$	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	$NO_2(g)$	33.85
CaO(s)	-635.6	$N_2O_4(g)$	9.66
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.9	$N_2O(g)$	81.56
$Cl_2(g)$	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	$O_2(g)$	0
Cu(s)	0	$O_3(g)$	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
$F_2(g)$	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-271.6	$SO_2(g)$	-296.1
H(g)	218.2	$SO_3(g)$	-395.2
$H_2(g)$	0	$H_2S(g)$	-20.15
$H_2O(g)$	-241.8	ZnO(s)	-348.0
$H_2O(l)$	-285.8		

# ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN

Entalpía estándar de reacción ( $\Delta H^{\circ}$ ): se define como la cantidad de calor a P = cte de 1 atm que el sistema puede absorber o liberar.

$$a A + b B + \dots \longrightarrow c C + d D + \dots$$

# **Método Directo**

$$\Delta H^{\circ}_{r} = \sum_{i} n \Delta H^{\circ}_{prod} - \sum_{i} m \Delta H^{\circ}_{reac}$$

$$\Delta H^{\circ}_{r} = [c\Delta H^{\circ}(C) + d\Delta H^{\circ}(D)] - [a\Delta H^{\circ}(A) + b\Delta H^{\circ}(B)]$$

Para hacer el balance energético se considera que las reacciones tienen lugar hasta el consumo total de los reactivos

El benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) se quema en presencia de aire para producir el dióxido de carbono y el agua líquida. ¿Cuánto calor se libera por cada mol de benceno quemado? La entalpía estándar de formación del benceno es 49.04 kJ/mol.

$$2 C_6 H_6(I) + 15 O_2(g) \longrightarrow 12 CO_2(g) + 6 H_2 O(I)$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum n \Delta H_f^0 \text{ (productos)} - \sum m \Delta H_f^0 \text{ (reactivos)}$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12\Delta H_f^0 \text{ (CO}_2) + 6\Delta H_f^0 \text{ (H}_2 O)] - [2\Delta H_f^0 \text{ (C}_6 H_6)]$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = [12x(-393.5) + 6x(-285.8)] - [2x49.03]$$

$$\Delta H_{rxn}^0 = = -6534.86 \text{ kJ}$$

$$-6534.86 \text{ kJ}$$

$$-6534.86 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ mol}$$

## Método indirecto – Ley de Hess

La energía intercambiada en forma de calor en una reacción química es la misma tanto si la reacción ocurre en una etapa como si ocurre en varias.

$$C_{(Grafito)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

$$\begin{array}{c} \textbf{C}_{\text{(Grafito)}} + \textbf{9}_{2\,\text{(g)}} \rightarrow \textbf{CO}_{2\,\text{(g)}} \\ \textbf{CO}_{2\,\text{(g)}} \rightarrow \textbf{CO}_{\text{(g)}} + \textbf{1}_{2}\textbf{O}_{2\,\text{(g)}} \\ \hline \textbf{C}_{\text{(Grafito)}} + \textbf{1}_{2}\textbf{O}_{2\,\text{(g)}} \rightarrow \textbf{CO}_{\text{(g)}} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \Delta \text{H}^{\circ}_{\text{r}} = -393.5 \text{ kJ} \\ \Delta \text{H}^{\circ}_{\text{r}} = +283 \text{ kJ} \end{array}$$

 $\Delta H^{\circ}_{r} = -110.5 \text{ kJ}$ 

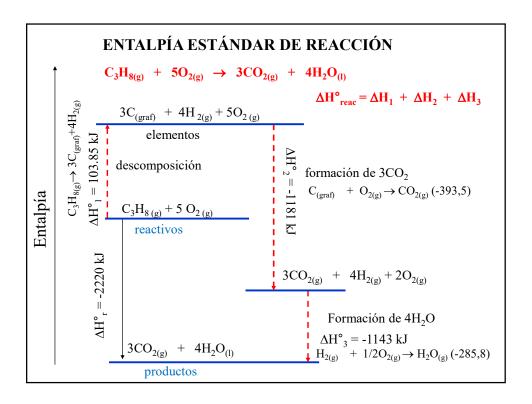
#### Función de estado

Tienen un valor único para cada estado del sistema.

Su variación solo depende del estado inicial y final y no del camino desarrollado.

SÍ son: Presión, temperatura, volumen, energía interna, entalpía.

NO son: calor, trabajo



Calcular el AH de la siguiente reacción:

$$2 C_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2 H_{2(g)}$$

• Si utilizamos la ley de Hess, la reacción:

(1) 
$$C_2H_{2(g)} + 5/2 O_{2(g)} \longrightarrow 2 CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$
  $\Delta H^{\circ}_{1} = -1299,6 \text{ kJ}$ 

(3) 
$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$$
  $\Delta H_3^{\circ} = -285.9 \text{ k}.$ 

La 1° reac. la debemos invertir.  $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_{2(g)} + 5/2O_{2(g)}$ 

 $2C_{(s)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ La 2° reac. multiplicarla por 2.

 $\frac{H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}}{2C_{(s)} + H_{2(g)}} \longrightarrow H_{2}O_{(l)}$ La 3° reac. dejarla como está

$$\Delta \text{ H}^{\circ}_{\text{reac}} = 1299,6 + 2 (-393,5) + (-285,9) = 226,7 \text{ kJ}$$

Calcule la entalpía estándar de formación de CS<sub>2</sub> (I) a partir de las siguientes reacciones

$$\begin{split} &\text{C(grafito)} + \text{O}_2 \ (g) \longrightarrow \text{CO}_2 \ (g) \qquad \Delta \text{H}_{\text{rxn}}^0 = \text{-393.5 kJ} \\ &\text{S(r\'ombico)} + \text{O}_2 \ (g) \longrightarrow \text{SO}_2 \ (g) \qquad \Delta \text{H}_{\text{rxn}}^0 = \text{-296.1 kJ} \\ &\text{CS}_2(\textit{I}) + 3\text{O}_2 \ (g) \longrightarrow \text{CO}_2 \ (g) + 2\text{SO}_2 \ (g) \qquad \Delta \text{H}_{\text{rxn}}^0 = \text{-1072 kJ} \end{split}$$

1. Escribir la reacción de formación para CS<sub>2</sub>

$$C(grafito) + 2S(rómbico) \longrightarrow CS_2(I)$$

2. Sumar las tres ecuaciones algebraicamente.

C(grafito) + 2S(rómbico) 
$$\longrightarrow$$
 CS<sub>2</sub>(/)  
 $\Delta H_{rxn}^0 = -393.5 + (2x-296.1) + 1072 = 86.3 \text{ kJ}$ 

## La química en acción: Cómo se defiende el escarabajo

Hidroquinona Benzoquinona

$$C_6H_4(OH)_2 \text{ (ac)} + H_2O_2 \text{ (ac)} \longrightarrow C_6H_4O_2 \text{ (ac)} + 2H_2O \text{ (I)}$$

$$C_6H_4(OH)_2 \text{ (ac)} \longrightarrow C_6H_4O_2 \text{ (ac)} + H_2(g) \quad \Delta H^0 = 177 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O_2$$
 (ac)  $\longrightarrow$   $H_2O$  (I) +  $\frac{1}{2}O_2$  (g)  $\Delta H^0 = -94.6$  kJ/mc

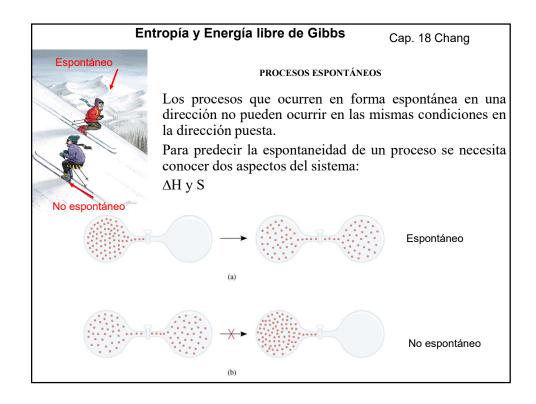
$$H_2O_2 \text{ (ac)} \longrightarrow H_2O \text{ (I)} + \frac{1}{2}O_2 \text{ (g)}$$
  $\Delta H^0 = -94.6 \text{ kJ/mol}$   
 $H_2'(g) + \frac{1}{2}O_2 \text{ (g)}$   $\Delta H^0 = -286 \text{ kJ/mol}$ 

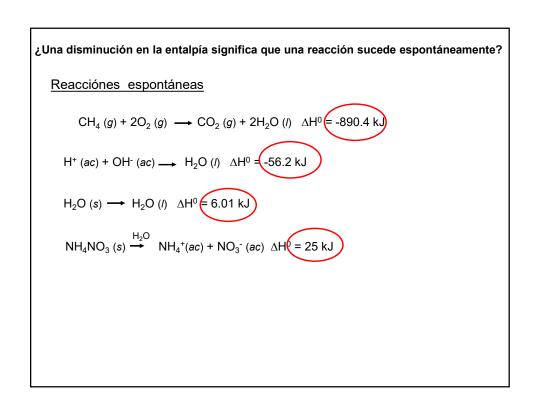
$$C_6H_4(OH)_2 (ac) + H_2O_2 (ac) \longrightarrow C_6H_4O_2 (ac) + 2H_2O (I)$$

$$\Delta H^0 = 177 - 94.6 - 286 = -204 \text{ kJ/mol}$$

¡Exotérmico!





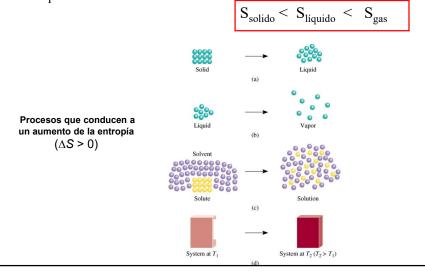


#### ENTROPÍA (S)

Es una medida del desorden o caos molecular del sistema que puede medirse y tabularse.  $\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$ 

Existen tablas de  $S^{\circ}$  (entropía molar estándar) de diferentes sustancias.

La entropía es una función de estado.



# SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

"La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso en equilibrio".

Para procesos Espontáneo  $\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} > 0$ 

Para procesos en Equilibrio  $\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} = 0$ 

A veces el sistema pierde entropía (se ordena) espontáneamente. En dichos casos el entorno se desordena.

#### CAMBIOS DE ENTROPÍA EN EL SISTEMA

$$a A + b B + \dots \longrightarrow c C + d D + \dots$$

$$\Delta S^{\circ}_{r} = [c\Delta S^{\circ}(C) + d\Delta S^{\circ}(D)] - [a\Delta S^{\circ}(A) + b\Delta S^{\circ}(B)]$$

$$\Delta S^{\circ}_{r} = \Sigma n \Delta S^{\circ}_{prod} - \Sigma n \Delta S^{\circ}_{reac}$$

# Cambio de entropía en el sistema ( $\Delta S_{sis}$ )

Entropía estándar de reacción ( $\Delta S^0$ ) es el cambio de entropía para una reacción realizada en 1 atm y 25°C.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{0} = \left[ cS^{0}(C) + dS^{0}(D) \right] - \left[ aS^{0}(A) + bS^{0}(B) \right]$$
  
$$\Delta S_{\text{rxn}}^{0} = \sum nS^{0}(\text{productos}) - \sum mS^{0}(\text{reactivos})$$

¿Cuál es el cambio de entropía estándar para la siguiente reacción a 25°C? 2CO (g) +  $O_2$  (g)  $\longrightarrow$  2CO<sub>2</sub> (g)

$$S^{0}(CO) = 197.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$
  $S^{0}(CO_{2}) = 213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$   $S^{0}(O_{2}) = 205.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 

$$\Delta S_{rxn}^{0} = 2 \times S_{0}(CO_{2}) - [2 \times S_{0}(CO) + S_{0}(O_{2})]$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{0} = 427.2 - [395.8 + 205.0]$$

$$\Delta S_{rxn}^0 = -173.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

# Reglas generales

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Si una reacción produce más moléculas gaseosas que las que consume,  $\Delta S^{\circ} > 0$ .

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Si el número total de moléculas gaseosas disminuye,  $\Delta S^{\circ} < 0$ .

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

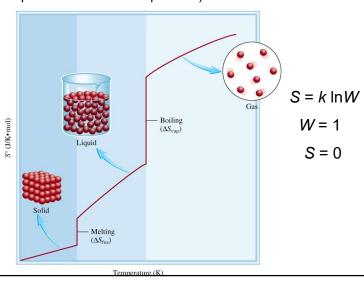
Si no hay ningún cambio neto del número total de moléculas gaseosas , entonces  $\Delta S^\circ$  puede ser positivo o negativo PERO  $\Delta S^\circ$  tendrá un valor pequeño.

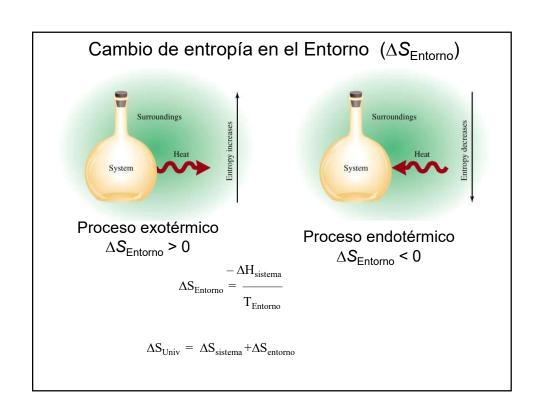
Para sistemas donde solo hay líquidos y solidos, la entropía aumenta con el numero total de moléculas o iones.

¿Cuál es el signo del cambio de entropía para la reacción siguiente?  $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$ 

#### Tercera ley de la termodinámica

La entropía de una sustancia cristalina perfecta es de cero en el cero absoluto de temperatura (0 K). Los movimientos moleculares son mínimos, el numero de microestados es 1 (solo hay 1 forma de distribuir los átomos o moléculas para formar un cristal perfecto).





# Energía libre de Gibbs

$$\begin{split} \Delta S_{\,\,Univ\,\,=\,} \Delta S_{\,sistema} + \,\, \Delta S_{\,Entomo} \,\, > \,\, 0 \\ \Delta S_{\,\,Univ\,\,=\,} \Delta S_{\,sistema} - \,\, \frac{\Delta H_{\,sistema}}{T} > \,\, 0 \\ - \,\, T\Delta S_{\,\,Univ\,\,=\,} \Delta H_{\,sistema} - \,\, T\Delta S_{\,sistema} \,\, < \,\,\, 0 \\ \Delta G = \Delta H_{\,sis} - \,\, T\,\Delta S_{\,sis} \end{split}$$

#### Enería libre de Gibbs (G)

ΔG < 0 La reacción es espontánea

 $\Delta G > 0$  La reacción no es espontánea, es inducida.

ΔG = 0 La reacción está en equilibrio

La energía libre estándar de reacción  $(\Delta G^0_{rxn})$  es el cambio de energía libre para una reacción cuando esto ocurre en condiciones estándar.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{0} = [c\Delta G_{\text{f}}^{0}(C) + d\Delta G_{\text{f}}^{0}(D)] - [a\Delta G_{\text{f}}^{0}(A) + b\Delta G_{\text{f}}^{0}(B)]$$
  
$$\Delta G_{\text{rxn}}^{0} = \sum n\Delta G_{\text{f}}^{0}(\text{productos}) \sum m\Delta G_{\text{f}}^{0}(\text{reactivos})$$

La energía libre estándar de formación  $(\Delta G^0)$  es el cambio de energía libre que ocurre cuando 1 mol del compuesto se forma a partir de sus elementos en estado estándar.

La  $\Delta G^0$  de cualquier elemento solo en su forma estable es cero.

Conventions for Standard States		
State of Matter	Standard State	
Gas	1 atm pressure	
Liquid	Pure liquid	
Solid	Pure solid	
Elements*	$\Delta G_{\mathrm{f}}^{\circ} = 0$	
Solution	1 molar con-	
	centration	

# ¿Cuál es el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25 °C?

$$2 C_6 H_6 (I) + 15 O_2 (g) \longrightarrow 12 CO_2 (g) + 6 H_2 O (I)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = \Sigma n \Delta G_f^0$$
 (productos)- $\Sigma m \Delta G_f^0$  (reactivos)

$$\Delta G_{rxn}^{0} = [12 \Delta G_{f}^{0}(CO_{2}) + 6 \Delta G_{f}^{0}(H_{2}O)] - [2 \Delta G_{f}^{0}(C_{6}H_{6})]$$

$$\Delta G_{rxn}^{0} = [12 \times (-394.4) + 6 \times (-237.2)] - [2 \times 124.5]$$

$$\Delta G^0 = -6405 \text{ kJ/mol} < 0$$

Reacción Espontánea

# ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

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

TABLE 18.3		Factors Affecting the Sign of $\Delta G$ in the Relationship $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	
ΔΗ	ΔS	ΔG	Example
+	+	Reaction proceeds spontaneously at high temperatures. At low temperatures, reaction is spontaneous in the reverse direction.	$2 \text{HgO}(s) \longrightarrow 2 \text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	=	$\Delta G$ is always positive. Reaction is spontaneous in the reverse direction at all temperatures.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
;-	+	$\Delta G$ is always negative. Reaction proceeds spontaneously at all temperatures.	$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
-	-	Reaction proceeds spontaneously at low temperatures. At high temperatures, the reverse reaction becomes spontaneous.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Según sean positivos o negativos los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  (T siempre es positiva) se cumplirá que:

$$\Delta H < 0 \text{ y } \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$
 Espontánea siempre

$$\Delta H > 0$$
 y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$  No espontánea siempre

$$\Delta H < 0$$
 y  $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$  a T bajas

$$\Delta H > 0 \text{ y } \Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$
 a T altas

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS				
ΔS T				
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$			
Espontánea a todas las temperaturas	Espontánea a temperaturas altas			
$\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$			
Espontánea a temperaturas bajas	No Espontánea			

# Temperatura y espontaneidad de reacciones químicas

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$\Delta H^{0} = 177.8 \text{ kJ}$$
  $\Delta S^{0} = 160.5 \text{ J/K}$ 

$$\Delta$$
S ° = 160.5 J/K A 25 °C,  $\Delta$ G° = 130.0 kJ

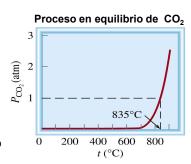
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = 0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{177.8 \text{ kJ}}{160.5 \text{ J/K}}$$

$$T = 1108 K$$

T = 835 °C Temperatura de equilibrio



Por arriba de 835 °C el sistema es espontaneo, por debajo de 835 °C es No espotáneo y a 835 °C está en equilibrio.