

# T4A - Termodinámica

Martin J. Klöckner - [mklockner@fi.uba.ar](mailto:mklockner@fi.uba.ar) - [kloeckner.com.ar](http://kloeckner.com.ar)

Química (63.01/83.01) - 2C2022 - FIUBA

## Termodinámica

|  |   |
|--|---|
| Sistema  | 1 |
| Sistema cerrado                                    | 1 |
| Sistema abierto                                    | 1 |
| Sistema aislado                                    | 1 |
| Estado   | 1 |
| Equilibrio termodinámico                           | 2 |
| Procesos termodinámicos                            | 2 |
| Proceso reversible                                 | 2 |
| Proceso no espontáneo                              | 2 |
| Proceso irreversible                               | 2 |
| Proceso espontáneo                                 | 2 |
| Proceso isocórico                                  | 2 |
| Proceso isobárico                                  | 3 |
| Proceso isotérmico                                 | 3 |
| Proceso adiabático                                 | 3 |
| Proceso endotérmico                                | 3 |
| Proceso exotérmico                                 | 3 |
| Energía  | 3 |
| Trabajo  | 3 |
| Calor  | 4 |
| Capacidad calorífica                               | 4 |
| Calor específico o capacidad calorífica específica | 4 |
| Capacidad calorífica molar                         | 5 |
| Capacidad calorífica a presión constante           | 5 |
| Capacidad calorífica a volumen constante           | 5 |
| Calor sensible                                     | 5 |
| Calor latente                                      | 5 |
| Ejemplo  | 6 |
| Formas de energía                                  | 6 |
| Energía cinética                                   | 6 |
| Energía Potencial                                  | 6 |
| Energía total o energía interna de un sistema      | 6 |
| Función de estado                                  | 7 |
| Primera ley de la termodinámica                    | 7 |
| Expresión  | 7 |
| Convenciones de signos                             | 7 |
| Convención egoísta                                 | 7 |
| Entalpía   | 8 |
| Entalpía del cambio físico                         | 8 |
| Entalpía de vaporización                           | 8 |
| Entalpía de fusión                                 | 8 |
| Entropía   | 9 |

|   |           |
|---|-----------|
| Variación de entropía .....   | 9         |
| Entropía molar estándar .....   | 9         |
| Calculo de la entropía de una sustancia .....                                       | 9         |
| Segunda ley de la termodinámica .....   | 9         |
| La entropía como criterio de espontaneidad .....                                    | 10        |
| Tercer ley de la termodinámica .....  | 10        |
| Formula de Boltzmann - Entropía estadística .....                                   | 10        |
| Energía libre de Gibbs .....  | 10        |
| Energía libre como criterio de espontaneidad .....                                  | 11        |
| Energía libre de Gibbs molar .....  | 11        |
| Ejemplo .....   | 11        |
| Trabajo máximo no expansivo .....   | 12        |
| <b>Termodinámica aplicada a gases</b> .....   | <b>13</b> |
| Ecuación de estado para un gas ideal .....  | 13        |
| Energía interna de un gas ideal .....   | 13        |
| Trabajo de expansión (o compresión) .....   | 13        |
| Expresión del trabajo de expansión (o compresión) de un gas ideal .....             | 13        |
| Trabajo de expansión (o compresión) reversible .....                                | 14        |
| Trabajo de expansión (o compresión) reversible con presión constante .....          | 14        |
| Expansión .....   | 14        |
| Compresión .....  | 15        |
| Ejemplo .....   | 15        |
| Trabajo de expansión (o compresión) reversible con temperatura constante .....      | 16        |
| Ejemplo .....   | 17        |
| Trabajo de no expansión .....   | 18        |
| Calor a volumen constante .....   | 18        |
| Capacidad calorífica a volumen constante .....                                      | 18        |
| Capacidad calorífica a volumen constante para un gas ideal .....                    | 18        |
| Capacidad calorífica a presión constante para un gas ideal .....                    | 19        |
| Relación entre capacidad calorífica a volumen constante y a presión constante ..... | 20        |
| Entropía para un gas ideal .....  | 20        |

# Termodinámica

La termodinámica es la rama de la física que estudia la energía y sus transformaciones en los sistemas.

## Sistema

Un sistema termodinámico es una región bien definida del universo que elegimos para su estudio. Este sistema está separado del entorno por paredes o fronteras. El entorno o medio exterior es todo lo demás que rodea al sistema, de modo que la suma del sistema y el entorno es todo el universo.

El sistema termodinámico está separado del entorno por paredes o fronteras, estas pueden ser reales o imaginarias, fijas (o con velocidad cte.) o móviles con velocidad variable, son de espesor nulo (no poseen masa ni volumen) y pueden ser aislantes (adiabáticas) o permitir el flujo de calor (diatérmicas)

Las fronteras determinan el tipo de interacción que existe entre el sistema y el entorno, es decir, el intercambio de materia y energía.

### Sistema cerrado

Cuando un sistema es cerrado, no puede intercambiar masa con el entorno, la masa del sistema es fija, aunque el volumen sí puede variar. En un sistema cerrado se puede intercambiar energía con el entorno. Un ejemplo de sistema cerrado puede ser una botella con agua a temperatura ambiente, ya que no puede intercambiar materia con el ambiente pero sí energía, ya que sus paredes son diatérmicas, en un día caluroso el agua se calentará, posee paredes reales diatérmicas.

### Sistema abierto

En un sistema abierto, se puede intercambiar masa y energía con el entorno. Por ejemplo, una taza de café, puede intercambiar materia (vapor) y energía (entrega calor al ambiente que se encuentra más frío), posee paredes reales (la taza) e imaginarias (superficie del líquido).

### Sistema aislado

Un sistema aislado es un sistema cerrado pero que además no puede intercambiar energía con el entorno. Por ejemplo, un termo cerrado, porque idealmente no puede intercambiar materia ni energía con el medio, sus paredes son reales y adiabáticas.

## Estado

El estado de un sistema termodinámico, es la condición en la que se encuentra especificada por sus variables termodinámicas, las cuales son

- Masa: es la cantidad de sustancia que tiene el sistema (o número de moles)
- Volumen: es el espacio tridimensional que ocupa el sistema.
- Presión: es la fuerza por unidad de área aplicada sobre un cuerpo en la dirección perpendicular a su superficie.
- Temperatura: a nivel microscópico depende de la energía cinética de las moléculas que constituyen al sistema, a nivel macroscópico, la temperatura es una magnitud que determina el sentido en que se produce el flujo de calor cuando dos cuerpos se ponen en contacto.

# Equilibrio termodinámico

Un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando las variables termodinámicas que describen su estado no varían a lo largo del tiempo, es decir, permanecen constantes.

Para un sistema que no está aislado, el equilibrio termodinámico se define con relación a su entorno. Un **sistema cerrado** está en equilibrio termodinámico, cuando está simultáneamente en equilibrio térmico, mecánico y químico.

- Equilibrio térmico: cuando la temperatura del sistema es igual a la del entorno.
- Equilibrio mecánico: cuando la sumatoria de todas las fuerzas exteriores es nula, es decir la presión del sistema y del entorno es la misma.
- Equilibrio químico: si dentro del sistema ocurre una reacción química, esta debe estar en equilibrio (la concentración de reactivos y productos permanece constante), además la estructura interna y la composición deben permanecer constante.

## Procesos termodinámicos

Un proceso termodinámico es cualquier cambio de un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio. Un sistema termodinámico puede realizar una serie de transformaciones que lo lleven desde un cierto estado inicial 1, con unas ciertas variables, a un estado final 2 con otras variables termodinámicas que por lo general son diferentes.

Estas transformaciones que realiza el sistema pueden ser **reversibles** o **irreversibles**.

### Proceso reversible

Un proceso o transformación de un sistema termodinámico es reversible cuando durante el proceso del estado inicial al final pasa por sucesivos estado de equilibrio con el entorno. Los procesos reversibles tienen lugar en forma infinitamente lenta (cuasiestática) y el sistema podría volver al estado inicial por el mismo camino sin tener que modificar el entorno.

### Proceso no espontáneo

Un proceso no espontáneo es aquel que solo ocurre con la intervención de una influencia externa.

### Proceso irreversible

Un proceso es irreversible, cuando no es reversible, es decir cuando los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio con el entorno. Los procesos irreversibles son los que estamos acostumbrados a ver de forma espontánea.

### Proceso espontáneo

Un proceso espontáneo es aquel que tiende a ocurrir sin la intervención de una influencia externa.

En cualquier proceso espontáneo, el camino entre el estado inicial y el final es **irreversible**.

El sentido del proceso espontáneo puede depender de la temperatura.

### Proceso isocórico

Un proceso isocórico es un proceso termodinámico, el cual evoluciona a **volumen** constante.

## Proceso isobárico

Un proceso isobárico es aquel que se realiza a **presión** constante.

## Proceso isotérmico

Un proceso isotérmico es aquel que se realiza a **temperatura** constante.

## Proceso adiabático

Un proceso adiabático es un proceso termodinámico en el cual el sistema evoluciona sin intercambiar **calor** con el entorno.

## Proceso endotérmico

En un proceso endotérmico, la energía se transfiere en forma de calor desde el entorno hacia el sistema.

## Proceso exotérmico

En un proceso exotérmico, la energía se transfiere en forma de calor desde el sistema hacia el entorno.

## Energía

Es la capacidad de realizar trabajo o de transferir calor. El trabajo y el calor son energías en tránsito, son una transferencia de energía.

Las unidades del SI para la energía es el Joule (J) que equivale a:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

muchas veces se suele usar también calorías, ergios o litro-atmósfera por lo que es conveniente tener a mano la relación entre ellos:

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg} = 0,24 \text{ cal} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{atm}$$

y la constante de los gases ideales también se puede expresar en las diferentes unidades:

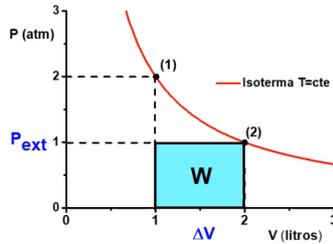
$$R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 8,31 \cdot 10^7 \text{ erg/K} \cdot \text{mol} = 2 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$$

## Trabajo

El trabajo ( $W$ ) es la cantidad de energía transferida de un sistema a otro (entorno) mediante una fuerza cuando se produce un desplazamiento.

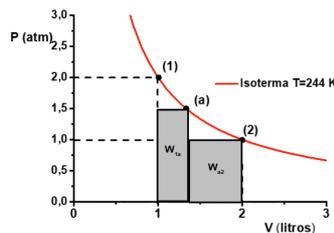
El trabajo depende de como “se hizo ese trabajo” por lo que el trabajo **no es función de estado**.

Supongamos que un sistema evoluciona irreversiblemente desde un punto de equilibrio (1) a otro punto de equilibrio (2) ejerciendo un trabajo  $W$  con temperatura y presión constante:



**trabajo proceso irreversible**

Si ahora el sistema realiza la misma evolución irreversible pero con un paso intermedio, el trabajo sería mayor que en el caso anterior.



**trabajo proceso irreversible**

Por lo que queda demostrado que el trabajo no es función de estado ya que durante el proceso de evolución del punto (1) al (2) hay infinitas formas diferentes de ejercer trabajo para que el sistema evolucione.

## Calor

El calor ( $Q$ ) es la energía transferida de un sistema a otro (entorno) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos. Es la energía que se transfiere de un cuerpo más caliente a uno más frío.

El calor **no es una función de estado**.

### Capacidad calorífica

La capacidad calorífica ( $C$ ) es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un sistema en un grado. Se define entonces como:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Las unidades de la capacidad calorífica son  $J/K$  o  $cal/K$ .

La capacidad calorífica es una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia.

### Calor específico o capacidad calorífica específica

El calor específico o capacidad calorífica específica ( $c$ ) es la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un gramo de sustancia.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Las unidades del calor específico son  $J/g \cdot K$  o  $cal/g \cdot K$ .

## Capacidad calorífica molar

La capacidad calorífica molar ( $c_m$ ) es la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado la temperatura de un mol de sustancia.

$$Q = n \cdot c_m \cdot \Delta T$$

Las unidades del calor específico son  $J/mol \cdot K$  o  $cal/mol \cdot K$ .

## Capacidad calorífica a presión constante

La entalpía de una sustancia aumenta con la temperatura. La relación entre los incrementos de la entalpía y de la temperatura depende de las condiciones (si es a volumen constante o a presión constante).

A **presión** constante, la pendiente de la tangente a la curva de entalpía para una temperatura dada se llama capacidad calorífica a presión constante (se simboliza con  $C_p$ ), y se define como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Es decir es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un sistema en un grado mientras la presión se mantiene constante.

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

## Capacidad calorífica a volumen constante

$$Q_v = m \cdot c_v \Delta T$$

## Calor sensible

La capacidad calorífica depende del estado de agregación de la sustancia y también depende de la temperatura. El calor sensible, es la energía necesaria para cambiar la temperatura de una sustancia sin que se produzca un cambio en el estado de agregación.

Las capacidades caloríficas de una sustancia en estado sólido o líquido son similares a volumen o a presión constante ( $c_v$  y  $c_p$ ), ya que no hay trabajo de expansión, por el contrario, para un gas, las capacidades caloríficas son muy diferentes, debido al trabajo que este puede realizar.

## Calor latente

El calor latente es la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase, de sólido a líquido (calor de fusión) o de líquido a gaseoso (calor de vaporización).

Por ejemplo el calor requerido para la vaporización de una sustancia se podría calcular como:

$$Q_{\text{Vaporización}} = n \cdot \Delta H_{\text{Vaporización}}$$

## Ejemplo

Calcular la energía necesaria para elevar la temperatura de 100 gramos de  $Zn_{(s)}$  desde  $410^{\circ}C$  hasta  $420^{\circ}C$ . Dato:  $C_p[Zn_{(s)}] = 25,5 J/mol \cdot K$ ,  $MM_{Zn} : 39,87g/mol$

Como el sistema está en estado sólido la presión no cambia y el sistema no ejerce trabajo sobre el entorno, por que la energía total del sistema solo queda en función del calor transferido.

$$\Delta U = Q + W = Q + 0 = Q$$

Como el cambio ocurre a presión constante, ya que el sistema esta en estado sólido:

$$\Delta U = Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$100g Zn \cdot \frac{1mol}{39,87g} = 1,53mol Zn$$

$$\Delta U = 1,53mol \cdot 25,5 J/mol \cdot K \cdot (693K - 683K)$$

$$\Delta U = 390,1J$$

## Formas de energía

### Energía cinética

Es la que poseen los cuerpos o moléculas debido a su movimiento. Dentro de esta se encuentra la **energía térmica**, un cuerpo a baja temperatura tendrá menos energía cinética que uno a mayor temperatura.

### Energía Potencial

Es la energía que poseen los cuerpos o moléculas debido a su posición en un campo de fuerza (energía potencial gravitatoria, elástica, electrostática). Dentro de la energía potencial también se halla la **energía química**, que es la almacenada en los enlaces químicos de un compuesto. Las reacciones químicas liberan o absorben esta forma de energía.

### Energía total o energía interna de un sistema

La **energía total** de un sistema, o **energía interna** del sistema, es la suma de todas los tipos de energía que posee el sistema. Se identifica con la letra  $U$ .

La energía interna de un sistema **no** se puede determinar exactamente, pero si se puede medir el cambio de energía interna del sistema que ocurre durante un proceso termodinámico.

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$

Es decir, si un sistema evoluciona de un estado a otro, no importan los infinitos estados intermedios del sistema, solo el inicial y final.

La energía interna de las sustancias aumenta con la temperatura.

### **Función de estado**

Una función de estado es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado.

Por ejemplo, la **energía interna** es una función de estado, entonces la variación de la energía interna entre dos estados de nuestro sistema va a ser independiente de la forma en que realice el pase de un estado inicial a un cierto estado final. Otra propiedad de una función de estado, es que en un ciclo, es decir, si el sistema parte de un estado A y luego vuelve al estado A, la variación de energía interna durante esa evolución tiene que ser nula.

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = (U_A - U_A) = 0$$

Otra propiedad de la energía interna por ser función de estado, es que la variación de energía interna entre un estado A a un estado B vale lo mismo en magnitud pero de signo opuesto que la variación de energía interna entre un estado B a un estado A

$$\Delta U_{AB} = (U_B - U_A) = -(U_B - U_A) = -\Delta U_{BA}$$

## **Primera ley de la termodinámica**

También llamada ley de conservación de la energía. Establece que si se produce un proceso o una reacción, la energía total del universo (sistema + entorno) permanece constante.

### **Expresión**

Para un **sistema cerrado**, que no está aislado, la forma de variar su energía interna será intercambiando energía con el entorno, y eso lo logrará mediante el intercambio de trabajo o calor.

Utilizando la **convención egoísta de signos**, la expresión de la primera ley de la termodinámica para un sistema que evoluciona de un estado de equilibrio a otro resulta

$$\Delta U = Q + W$$

### **Convenciones de signos**

La cantidad  $\Delta U$  posee un número y unidad, que dan la magnitud del cambio, y un signo que indica la dirección o sentido de cambio de esa energía interna, existen varias convenciones si el sistema pierde o gana energía.

#### **Convención egoísta**

En la convención egoísta se considera que toda energía que entra al sistema, produce un aumento de su energía interna. Por lo que expresamos la primera ley de la termodinámica como

$$\Delta U = Q + W$$

Entonces

- $Q > 0$ : se transfiere calor del entorno al sistema
- $Q < 0$ : se transfiere calor del sistema al entorno
- $W > 0$ : el entorno efectúa trabajo sobre el sistema
- $W < 0$ : el sistema efectúa trabajo sobre el entorno

## Entalpía

La entalpía ( $H$ ) es una **función de estado** que nos permite seguir los cambios de energía a presión constante.

$$H = U + P \cdot V$$

Siendo  $U$ ,  $P$  y  $V$  la energía interna, la presión y el volumen del sistema respectivamente.

La variación de entalpía de un sistema es igual al calor liberado o absorbido a presión constante.

$$\Delta H = Q_p$$

Para un proceso endotérmico, es decir que recibe calor:

$$\Delta H > 0$$

Para un proceso exotérmico, es decir un proceso que libera calor:

$$\Delta H < 0$$

## Entalpía del cambio físico

En un cambio de fase en el cual las moléculas se separan, se requiere energía para vencer las fuerzas intermoleculares, por lo tanto el proceso es endotérmico ( $\Delta H > 0$ )

### Entalpía de vaporización

La entalpía de vaporización es la diferencia de las entalpías molares (o por unidad de masa) entre los estados vapor y líquido de una sustancia

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = H_m (\text{vapor}) - H_m (\text{líquido})$$

### Entalpía de fusión

Es la diferencia entre la entalpía molar (o por masa) entre los estados sólidos y líquidos.

$$\Delta H_{\text{fusión}} = H_m (\text{líquido}) - H_m (\text{sólido})$$

$$\Delta H_{\text{vaporización}} > \Delta H_{\text{fusión}}$$

# Entropía

La entropía ( $S$ ) es una función termodinámica que mide el nivel de desorden de un sistema. La energía y la materia tienden a volverse más desordenadas por naturaleza. Cuanto más desordenado es el sistema, mayor será su entropía. La entropía es una **función de estado**

Por ejemplo, la materia en estado sólido está mucho más ordenada que en estado líquido, por lo tanto la entropía del líquido va a ser mayor que la entropía del sólido. Lo mismo ocurre con el vapor, en el vapor la materia está más desordenada que en los líquidos, por lo que su entropía será aun mayor

Como ocurre con la energía interna, lo interesante son las variaciones de entropía. La variación de entropía ( $dS$ ) de un sistema cuando pasa de un estado a otro se define por la expresión

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

Siendo  $dq_{rev}$  la variación de calor reversible y  $T$  la temperatura. La variación de calor reversible es el calor que debe intercambiar el sistema siguiendo un proceso reversible para pasar del estado inicial al estado final.

- Si se añade calor al sistema  $dq > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$
- Si se extrae calor al sistema  $dq < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$

La variación de entropía es **inversamente** proporcional a la temperatura.

Las unidades de la entropía en el SI son  $J/K$  o  $cal/K$

## Variación de entropía

La variación de entropía entre dos estados se define como

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

Como la entropía es una función de estado, para calcular la variación de entropía en un proceso irreversible, basta encontrar un camino reversible que conecte los estados inicial y final del sistema.

## Entropía molar estándar

La entropía molar estándar ( $S^\circ$ ) es la entropía de un mol de una sustancia pura a 1 atm.

## Calculo de la entropía de una sustancia

Para determinar la entropía de una sustancia se utiliza la definición termodinámica en combinación con la tercera ley de la termodinámica.

## Segunda ley de la termodinámica

La segunda ley o principio de la termodinámica, surge de que la primera ley no explica por qué algunas evoluciones o reacciones tienen tendencia a ocurrir y otras no.

El segundo principio de la termodinámica se puede postular de muchas maneras, algunas de ellas son:

- “En todo proceso espontáneo (irreversible), la entropía del universo aumenta”.
- “En todo sistema en equilibrio, la entropía del universo permanece constante”.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

El sistema y sus entorno constituyen un “sistema aislado”. Otra forma de definir la segunda ley de la termodinámica es decir “La entropía de un sistema aislado aumenta en cualquier proceso espontáneo”.

## La entropía como criterio de espontaneidad

- $\Delta S > 0$  indica proceso espontáneo (irreversible)
- $\Delta S = 0$  indica proceso equilibrio (reversible)
- $\Delta S < 0$  indica proceso no espontáneo (no ocurre naturalmente)

## Tercer ley de la termodinámica

La tercera ley de la termodinámica propone que las entropías de todos los cristales perfectos se aproximan a cero a medida que la temperatura absoluta se aproxima a cero.

La tercera ley suministra una base para el cálculo de las entropías absoluta de las sustancias, las cuales pueden utilizarse en las ecuaciones apropiadas para determinar la dirección de las reacciones químicas.

El tercer principio de la termodinámica implica que si es posible alcanzar el cero absoluto de temperatura, la materia estaría totalmente ordenada.

## Formula de Boltzmann - Entropía estadística

La entropía del sistema va a ser el producto entre una constante y el logaritmo del numero de modos en que se pueden disponer los átomos de una muestra del sistema.

$$S_{sistema} = k_b \cdot \ln(W)$$

con  $k_b$  la **constante de Boltzmann** que vale

$$k_b = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

con  $R$  la cte. de gases y  $N$  el número de avogadro

## Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs ( $G$ ) es una **función de estado** termodinámica que en determinadas condiciones se puede utilizar como criterio de espontaneidad de un proceso termodinámico.

Para el sistema se define a la energía libre de Gibbs como la entalpía del sistema menos la temperatura por la entropía:

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

A **temperatura y presión constante** se define la variación de la energía libre como:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{univ}$$

Por lo que un aumento de la  $S_{univ}$  corresponde a una disminución de la energía libre.

## Energía libre como criterio de espontaneidad

Lo importante de la energía libre es que siempre que la presión y la temperatura sean constantes, podemos determinar la **espontaneidad** de un proceso solamente en términos de las propiedades termodinámicas del sistema.

El cambio de energía libre es una medida del cambio de la entropía total de un sistema y su entorno a temperatura y presión constante. Los procesos espontáneos a temperatura y presión constantes están acompañados por una disminución de la energía libre.

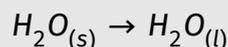
- Proceso reversible (equilibrio):  $\Delta G = 0$
- Proceso espontáneo:  $\Delta G < 0$
- Proceso no espontáneo:  $\Delta G > 0$

## Energía libre de Gibbs molar

La energía libre de Gibbs molar  $\Delta G_m$  es el cálculo de la energía libre de Gibbs para un mol de sustancia.

## Ejemplo

Calcular el cambio de energía libre molar  $\Delta G_m$  para el proceso:



Decidir para cada temperatura si la fusión es espontánea a presión constante de 1 atm.

- a) A  $T = 10^\circ C$
- b) A  $T = 0^\circ C$

Considerar la variación de entalpía del agua en el punto de fusión  $\Delta H_{fusión} = 6010 \text{ J/mol}$ . Y considerar las variaciones de entalpía ( $\Delta H_{fusión}$ ) y entropía ( $\Delta S_{fusión}$ ) como independientes de la temperatura.

El proceso indicado en el enunciado hace referencia al proceso de fusión del agua, en el cual el agua pasa de estado sólido a líquido, para determinar si dicho proceso de fusión es espontáneo a una dada temperatura y presión podemos calcular la energía libre de Gibbs molar del agua en esas condiciones.

Para calcular la energía libre de Gibbs molar del agua, es decir de un mol de agua, utilizamos la expresión de la variación de la energía libre:

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

Ya que no tenemos el dato de la variación de la entropía del agua durante el proceso de fusión, podemos utilizar la ecuación que define a la entropía como la variación del calor reversible sobre la

temperatura, siendo el calor reversible la variación de entalpía durante el proceso de fusión ya que la presión es constante, de esta manera podemos obtener una relación entre la entalpía de fusión con la entropía y la temperatura de fusión del agua:

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}}$$

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{273\text{K}}$$

- a) Si calculamos la energía libre de Gibbs utilizando las ecuaciones mencionadas previamente, para  $T = 10^\circ\text{C} = 283\text{K}$ :

$$\Delta G = \Delta H_{fus} - 283\text{K} \cdot \frac{\Delta H_{fus}}{273\text{K}} = \Delta H_{fus} \cdot \left(1 - \frac{283\text{K}}{273\text{K}}\right)$$

Entonces  $\Delta G < 0$  por lo que se trata de un proceso **espontáneo**.

- b) Realizando los mismo cálculos que en el punto a) pero con  $T = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ :

$$\Delta G = \Delta H_{fus} - 273\text{K} \cdot \frac{\Delta H_{fus}}{273\text{K}} = \Delta H_{fus} \cdot \left(1 - \frac{273\text{K}}{273\text{K}}\right)$$

Entonces  $\Delta G = 0$  por lo que se trata de un proceso que está en **equilibrio**.

### Trabajo máximo no expansivo

La energía libre de Gibbs de un sistema que experimenta un proceso reversible isotérmico también se puede interpretar como el trabajo máximo no expansivo (o extra) que puede realizar el sistema:

$$W_{\text{expansivo máximo}} = \Delta G$$

# Termodinámica aplicada a gases

Los gases son de los sistemas mas sencillos para estudiar, ya que podemos obtener fácilmente su ecuación de estado en condiciones ideales, aunque presentan una complicación con respecto a los líquidos y sólidos, y es que son compresibles, por lo que pueden cambiar su volumen frente a los cambios de presión y temperatura.

## Ecuación de estado para un gas ideal

Cuando un gas se encuentra a una presión muy baja (tiende a cero) y a una temperatura alta, entonces se puede suponer que no hay interacción entre las moléculas del gas y que el volumen de las moléculas es nulo. En esas condiciones las fuerzas intermoleculares son desestimables y el gas se comporta como un gas ideal. La ecuación de estado para un gas ideal es

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

La ecuación de estado de un gas ideal es una **función de estado**.

## Energía interna de un gas ideal

La energía total o interna de un gas ideal está determinada por su energía cinética (no existen fuerzas intermoleculares) y ésta sólo depende de la temperatura.

La energía cinética de un gas monoatómico se puede calcular mediante la siguiente expresión

$$E_c = n \cdot \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$$

Por lo que la energía interna de un gas ideal depende sólo de la temperatura.

$$U = U(T)$$

## Trabajo de expansión (o compresión)

El trabajo de expansión (o compresión) de un gas ideal, es el trabajo realizado contra una fuerza externa. Por ejemplo, un gas que se expande en un cilindro con un pistón y varía su volumen.

## Expresión del trabajo de expansión (o compresión) de un gas ideal

Utilizando la **convención de signos egoísta**, es decir, expresando la variación de energía interna como

$$\Delta U = Q + W$$

La expresión de trabajo de expansión (o compresión) para un gas ideal resulta

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Para resolver esta integral, hay que revisar de que manera evoluciona el gas. En particular hay que revisar la dependencia de la presión exterior ( $P_{ext}$ ) con el volumen del gas ( $V$ ), ya que puede que el volumen del gas dependa de la presión, si ocurre esto el cálculo se hace mucho más complejo. Por eso decimos que el trabajo solo se puede calcular en determinadas situaciones.

### Trabajo de expansión (o compresión) reversible

Supongamos el caso de un gas en un pistón, donde la presión del gas se establece igual a la exterior. Este sistema se halla en equilibrio mecánico con el entorno. Si la presión externa se incrementa infinitesimalmente, el gas se comprimirá infinitesimalmente y la presión externa disminuirá infinitesimalmente de modo que el gas se expandirá levemente.

$$W_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Para que el proceso sea reversible, el sistema además de estar en equilibrio mecánico también debe estar en equilibrio térmico por lo que la temperatura del sistema debe ser igual a la del entorno.

### Trabajo de expansión (o compresión) reversible con presión constante

En este caso si queremos calcular el trabajo de expansión (o compresión) de un gas sometido a una presión exterior constante (proceso isobárico), utilizando la ecuación anterior y con la presión exterior constante entonces la expresión queda:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Como la presión exterior es constante por ser un proceso isobárico, el cálculo del trabajo de expansión (o compresión) se simplifica:

$$W = -P_{ext} \int_1^2 dV$$

Resolviendo la integral:

$$W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

Por lo que resulta:

$$W = -P_{ext} \Delta V$$

### Expansión

En el trabajo de expansión, el sistema realiza trabajo sobre el entorno, entonces pierde energía ( $W < 0$ )

$$V_f > V_i \Rightarrow W < 0$$

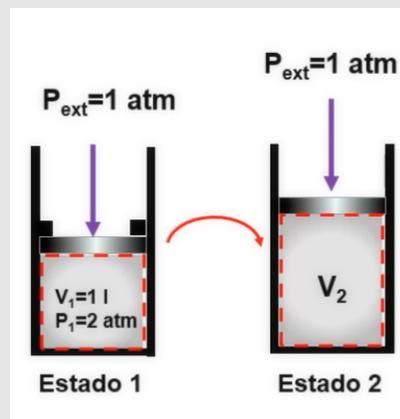
## Compresión

En el trabajo de compresión el sistema recibe trabajo del entorno, por lo que gana energía ( $W > 0$ )

$$V_f < V_i \Rightarrow W > 0$$

## Ejemplo

Sea un gas ideal en un cilindro con embolo móvil (sin rozamiento). El gas se encuentra inicialmente a una presión de una atmósfera ( $P = 1 \text{ atm}$ ) y ocupa un volumen de 1 litro. El embolo tiene unas trabas que impide que se desplace. La presión exterior es constante y vale  $P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm}$ , la temperatura del gas se mantuvo constante durante la evolución. Si se retiran las trabas, calcular el trabajo cuando el sistema alcanza el equilibrio mecánico. ¿El sistema ganó o perdió energía?



Utilizando la expresión para el trabajo de expansión con presión exterior constante

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

resolviendo la integral

$$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

Entonces necesitamos calcular el valor del volumen final  $V_2$  para así poder determinar el trabajo que realiza el sistema, para esto podemos utilizar la ecuación de los gases ideales, ya que la temperatura se mantiene constante y la presión final es conocida.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

entonces despejando  $V_2$

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{1 \text{ atm}} = 2 \text{ l}$$

volviendo a la ecuación de trabajo

$$W = -1 \text{ atm} \cdot (2 \text{ l} - 1 \text{ l})$$

por lo que el trabajo resulta

$$W = -1 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

El gas se expandió por lo que realizó trabajo y perdió energía, por eso el signo negativo que coincide con la convención de signos utilizada (convención egoísta). El proceso de evolución del estado 1 al estado 2 fue un proceso irreversible ya que en el estado inicial (1) el sistema no estaba en equilibrio ya que el sistema estaba a una presión de 2 atm mientras que el entorno a una presión de 1 atm

### Trabajo de expansión (o compresión) reversible con temperatura constante

Por ser un proceso **reversible**, la presión exterior puede ser reemplazada por la presión del gas. Pero para poder integrar, debemos conocer la dependencia de la presión con el volumen.

$$W_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Por ser un gas ideal

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

Entonces

$$W_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV$$

Para poder resolver la integral si o si el proceso tiene que ser **isotérmico** (temperatura constante), ya que si no lo es, el volumen dependería de la temperatura. Entonces si el proceso es isotérmico, la temperatura es constante por lo que la expresión queda

$$W_{rev} = -n \cdot R \cdot T \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

Si resolvemos la integral obtenemos

$$W_{rev} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

## Ejemplo

Sea un gas ideal en un cilindro con un émbolo móvil (sin rozamiento). El gas se encuentra inicialmente a una presión de 2 atmósferas ( $P = 2 \text{ atm}$ ) y a una temperatura de 244 K ( $T = 244 \text{ K}$ ) y ocupa un volumen de 1 litro. Si el gas evoluciona isotérmicamente y reversiblemente hasta duplicar su volumen, calcular el trabajo. ¿El sistema ganó o perdió energía?

Como el gas evoluciona de manera isotérmica y reversiblemente, sabemos que la temperatura va a ser constante y el sistema va a estar en equilibrio durante todo el proceso por lo que tenemos

$$P = P_{\text{ext}} \pm dP \quad T = T_{\text{ext}} \pm dT \quad T = \text{cte.}$$

Por la ecuación de trabajo de expansión reversible con temperatura constante tenemos que el trabajo durante el proceso vale

$$W_{\text{rev}} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

por lo que nos falta calcular la cantidad de moles ( $n$ ) y la presión final ( $P_2$ ).

Para hallar los datos faltantes podemos utilizar la ecuación de los gases ideales ya que tenemos el volumen y la presión inicial, y el volumen final ya que por enunciado sabemos que duplica su volumen cuando llega al estado final. Entonces por la ecuación de gases ideales tenemos

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{2 \text{ l}}$$

por lo que  $P_2$  resulta

$$P_2 = 2 \text{ atm}$$

Para calcular los moles de gas ( $n$ ) volvemos a utilizar la ecuación de los gases ideales resolviendo para  $n$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{0,082 \cdot \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 244 \text{ K}}$$

por lo que la cantidad de moles  $n$  resulta

$$n = 0,1 \text{ mol}$$

Por lo que reemplazando en la ecuación de trabajo

$$W_{\text{rev}} = -0,1 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 244 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{2 \text{ l}}{1 \text{ l}}\right)$$

El trabajo realizado por el sistema durante la evolución es resulta

$$W_{rev} = -1,386 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

## Trabajo de no expansión

Todo trabajo distinto al debido a la expansión contra una presión opuesta. Por ejemplo, el trabajo eléctrico (empujar a los electrones a través de un circuito eléctrico) es la base de la generación química de la energía eléctrica (electroquímica).

## Calor a volumen constante

Si un sistema cerrado se mantiene a volumen constante y no puede realizar trabajo de expansión, y no hay otros trabajos, entonces  $W = 0$ .

Recordando la variación de la energía interna

$$\Delta U = Q + W$$

Entonces si el trabajo es nulo, la energía interna solo depende del calor transferido

$$\Delta U = Q_v$$

La variación de energía interna del sistema cuando el sistema evoluciona a volumen constante es  $Q_v$  (el subíndice indica un cambio a volumen constante).

La energía interna de las sustancia aumenta con la temperatura, ese aumento de energía depende de en que condiciones se realizó el calentamiento. Si el calentamiento fue a  $V = cte$ . la variación de energía interna sera el calor a volumen de  $Q_v$

## Capacidad calorífica a volumen constante

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad a \quad V = cte.$$

Las capacidades caloríficas de las sustancias dependen de la temperatura y disminuyen al bajar la temperatura. Sin embargo, en pequeños intervalos de temperatura o cercanos a temperatura ambiente, la variación es muy pequeña y para cálculos aproximados podemos tomar la capacidad calorífica independientes de la temperatura

$$\Delta U = Q_v = C_v (T_2 - T_1)$$

## Capacidad calorífica a volumen constante para un gas ideal

Para un gas ideal su energía interna, es solo debida a la energía cinética y ésta es solo función de la temperatura.

Como vimos previamente para un gas ideal monoatómico su energía cinética vale

$$Ec = \frac{3}{2} n R T = U$$

mientras que para un gas diatómico

$$Ec = \frac{5}{2} n R T = U$$

La energía interna ( $U$ ) para un gas ideal depende linealmente con la energía cinética, por lo tanto, para un gas ideal monoatómico la capacidad calorífica a volumen constante vale

$$C_{v_{mono.}} = \frac{3}{2} nR$$

mientras que para un gas diatómico la capacidad calorífica se puede representar como

$$C_{v_{diatom.}} = \frac{5}{2} nR$$

por lo tanto, la capacidad calorífica a volumen constante ( $C_v$ ) para los gases ideales es independiente de la temperatura, y se puede calcular la variación de la energía interna como

$$\Delta U = Q_v = C_v(T_2 - T_1)$$

La capacidad calorífica de un sistema es una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia (como la energía interna)

## Capacidad calorífica a presión constante para un gas ideal

Para un gas ideal su energía interna, es solo debida a la energía cinética y ésta es solo función de la temperatura.

La entalpía ( $H$ ) es una función termodinámica que nos permite seguir los cambios de energía a presión constante, se puede expresar entonces como:

$$H = U + PV$$

Para un gas ideal monoatómico la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$H = \frac{3}{2} n R T + n R T = \frac{5}{2} n R T$$

y para un gas ideal diatómico la capacidad calorífica a presión constante se puede expresar de la siguiente manera

$$H = \frac{5}{2} n R T + n R T = \frac{7}{2} n R T$$

Por lo tanto en los gases ideales la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) es independiente de la temperatura  $T$  y se mantiene constante, por lo tanto la variación de entalpía se puede expresar como el calor intercambiado a presión constante:

$$\Delta H = Q_p = C_p(T_2 - T_1)$$

## Relación entre capacidad calorífica a volumen constante y a presión constante

La capacidad calorífica molar a presión constante es igual a la capacidad calorífica molar a volumen constante más la constante de los gases ideales:

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

## Entropía para un gas ideal

Aplicando la expresión de entropía a un gas ideal:

$$\delta q = \delta U - \delta W$$

Si la expansión se realiza de forma reversible:

$$\delta W_{rev} = -P_{ext} \delta V = -P \delta V$$

### Notas Para los líquidos  $c_p$  y  $c_v$  vale lo mismo ya que son incompresibles.

$$c_p = c_v = c$$