

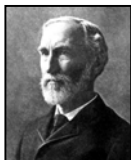


Energía de Gibbs (G). Transformaciones de Sustancias Puras



➤ 1ª Parte : Energía de Gibbs. Derivación y Propiedades.

➤ 2ª Parte : Transformaciones de Sustancias Puras. Equilibrio Químico, Estabilidad de Fases, y Transiciones de Fase.



Willard Gibbs

Energía de Gibbs (G) Evaluación de Procesos Espontáneos desde la Perspectiva del Sistema

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Objetivos Docentes

Objetivos Docentes – Parte 1

- Presentar la Energía de Gibbs (G) como una nueva función de estado subsidiaria que permite expresar la espontaneidad de los procesos termodinámicos en términos de las propiedades del sistema.
- Reconocer por qué es importante la Variación de la Energía de Gibbs (ΔG) para la cuantificación de muchos procesos geológicos.
- Definir y calcular la Variación Estándar de la Energía de Gibbs (ΔG°) de una transformación física o química, a partir de las funciones de estado derivadas en la primera y segunda ley.
- Obtener la Ecuación Fundamental de la Termodinámica como unificación del Primer y Segundo principio de la Termodinámica.
- Derivar, a partir de esta ecuación, expresiones que nos permitan calcular la Variación de la Energía de Gibbs con la Temperatura y la Presión.



$$G = H - TS$$



Willard Gibbs

Energía de Gibbs (G) Evaluación de Procesos Espontáneos desde la Perspectiva del Sistema

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Perspectiva desde el Sistema (I)



- La ENTROPIA (S) es el concepto básico para analizar la dirección de los procesos espontáneos en la naturaleza. Pero para predecir los procesos espontáneos necesitamos analizar los cambios de entropía que ocurren en el sistema y el ambiente.
- Como vimos en el Tema anterior, en ciertos procesos es posible calcular los cambios de entropía que ocurren en el ambiente y, por tanto, podríamos "diseñar" algún método que considere "automáticamente" la contribución del ambiente.
- Esta aproximación nos posibilitaría concentrarnos en el sistema y predecir la dirección de los procesos espontáneos desde la "perspectiva del sistema".

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Perspectiva desde el Sistema (II)

- La espontaneidad de un proceso termodinámico puede analizarse desde la perspectiva del sistema mediante una serie de funciones de estado subsidiarias:
 - Energía de Gibbs $\rightarrow G$** ← Más importante en Geología, ya que depende de la p y T.
 - Energía de Helmholtz $\rightarrow A$**
- Esta aproximación es el FUNDAMENTO de la Termodinámica Química del Equilibrio y la base de la mayoría de sus aplicaciones en geología, química y otras muchas disciplinas.

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (I)

- Consideramos un sistema (SYS) en equilibrio térmico con el ambiente (AMB) a una temperatura T determinada.

$T = T_{sys} = T_{amb}$ ← EQUILIBRIO TÉRMICO

$dS_{sys} + dS_{amb} = 0$ $dS_{sys} + dS_{amb} \geq 0$ $dS_{sys} + dS_{amb} > 0$

PROCESOS REVERSIBLES SEGUNDA LEY CRITERIO DE ESPONTANEIDAD PROCESOS IRREVERSIBLES

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (II)

PROCESO REVERSIBLE PROCESO IRREVERSIBLE

$dS_{sys} + dS_{amb} = 0$ CRITERIO DE ESPONTANEIDAD $dS_{sys} + dS_{amb} > 0$

$dq_{amb} = -dq_{r,sys}$ CALOR LIBERADO $dq_{amb} < -dq_{ir,sys}$

El Calor (q) transferido al ambiente ES IGUAL en magnitud al liberado o consumido por el sistema, pero con el signo opuesto. El Calor (q) transferido al ambiente ES MENOR en magnitud al liberado o consumido por el sistema, y con el signo opuesto.

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (III)

PROCESO REVERSIBLE PROCESO IRREVERSIBLE

$dS_{sys} + dS_{amb} = 0$ CRITERIO DE ESPONTANEIDAD $dS_{sys} + dS_{amb} > 0$

$dq_{amb} = -dq_{r,sys}$ CALOR LIBERADO $dq_{amb} < -dq_{ir,sys}$

DIVIDIENDO POR LA TEMPERATURA OBTENEMOS

DE LA DEFINICIÓN DE ENTROPÍA

$\frac{dq_{amb}}{T} = \frac{-dq_{r,sys}}{T}$ $\frac{dq_{amb}}{T} < \frac{-dq_{ir,sys}}{T}$

SUSTITUYENDO

$dS_{amb} = \frac{-dq_{r,sys}}{T}$ $dS_{amb} < \frac{-dq_{ir,sys}}{T}$

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (IV)

PROCESO REVERSIBLE PROCESO IRREVERSIBLE

$dS_{sys} + dS_{amb} = 0$ CRITERIO DE ESPONTANEIDAD $dS_{sys} + dS_{amb} > 0$

$dq_{amb} = -dq_{r,sys}$ CALOR LIBERADO $dq_{amb} < -dq_{ir,sys}$

$dS_{amb} = \frac{-dq_{r,sys}}{T}$ Dividiendo por la Temperatura $dS_{amb} < \frac{-dq_{ir,sys}}{T}$

SUSTITUYENDO dS_{amb} , OBTENGO UN CRITERIO BASADO SÓLO EN MAGNITUDES DEL SISTEMA:

$dS_{sys} - \frac{dq_{r,sys}}{T} = 0$ $dS_{sys} - \frac{dq_{ir,sys}}{T} > 0$

Esta contribución va a ser siempre menor que dS_{sys} en un proceso irreversible, por lo tanto se cumple la desigualdad

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (V)

PROCESO REVERSIBLE PROCESO IRREVERSIBLE

$dS_{sys} + dS_{amb} = 0$ CRITERIO DE ESPONTANEIDAD $dS_{sys} + dS_{amb} > 0$

$dq_{amb} = -dq_{r,sys}$ CALOR LIBERADO $dq_{amb} < -dq_{ir,sys}$

$dS_{amb} = \frac{-dq_{r,sys}}{T}$ Dividiendo por la Temperatura $dS_{amb} < \frac{-dq_{ir,sys}}{T}$


$dS_{sys} - \frac{dq_{r,sys}}{T} = 0$ $dS_{sys} - \frac{dq_{ir,sys}}{T} > 0$

CRITERIO DE ESPONTANEIDAD BASADO EN VARIABLES DEL SISTEMA PARA CUALQUIER PROCESO

$dS_{sys} - \frac{dq_{sys}}{T} \geq 0$

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Espontaneidad : Derivando un Criterio Basado en Magnitudes del Sistema (VI)



$$dS_{sys} - \frac{dq_{sys}}{T_{sys}} \geq 0$$

PROCESO REVERSIBLE

$$dS_{sys} = \frac{dq_{r,sys}}{T_{sys}}$$

$$dS_{sys} > \frac{dq_{ir,sys}}{T_{sys}}$$

$$dS_{sys} \geq \frac{dq_{sys}}{T_{sys}}$$

PROCESO IRREVERSIBLE

$$dS_{sys} > \frac{dq_{ir,sys}}{T_{sys}}$$


DESIGUALDAD DE CLAUSIUS
Criterio de Espontaneidad desde la perspectiva del sistema

¡IMPORTANTE: A PARTIR DE AHORA NOS CENTRAMOS EN EL SISTEMA: POR LO TANTO, NO HACEMOS USO DEL SUBÍNDICE SYS. SIEMPRE NOS REFERIREMOS A LAS MAGNITUDES DEL SISTEMA:

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Criterio de Espontaneidad: Buscando una función de Estado (I)



Seguimos considerando un sistema a T constante y en equilibrio térmico con el ambiente tenemos que la desigualdad de Clausius establece:

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Podemos desarrollar esta desigualdad para dos tipos de procesos diferentes:

→ En un proceso de transferencia de calor a volumen del sistema constante.
(Por ejemplo en un recipiente cerrado).

→ En un proceso de transferencia de calor a presión del sistema constante.
(Por ejemplo a presión atmosférica).

$dq_v = dU$

Variación de la Energía Interna del Sistema


$dq_p = dH$

Variación de la Entalpía del Sistema.

DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Criterio de Espontaneidad: Buscando una función de Estado (II)



PRESIÓN CONSTANTE

VOLUMEN CONSTANTE

$dq_p = dH$

$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$

$dS \geq \frac{dH}{T} \rightarrow TdS \geq dH$

$0 \geq dH - TdS$

$dH - TdS \leq 0$

$dq_v = dU$

$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$


$dS \geq \frac{dU}{T} \rightarrow TdS \geq dU$

$0 \geq dU - TdS$

$dU - TdS \leq 0$

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Criterio de Espontaneidad: Buscando una función de Estado (III)



CRITERIOS DE ESPONTANEIDAD

PRESIÓN DETERMINADA	TEMPERATURA DETERMINADA	VOLUMEN DETERMINADO
$dH - TdS \leq 0$	← Ambas para una TEMPERATURA DETERMINADA →	$dU - TdS \leq 0$


→ COMBINAN LA PRIMERA Y LA SEGUNDA LEY.

→ Todas las magnitudes están referidas al SISTEMA.

→ VÁLIDOS PARA PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES.

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Criterio de Espontaneidad: Energía de Gibbs y de Helmholtz (I)



PRESIÓN DETERMINADA

VOLUMEN DETERMINADO

$dH - TdS \leq 0$

$G = H - TS$

ENERGÍA DE GIBBS

También conocida como:
Energía libre
o
Energía libre de Gibbs

$dU - TdS \leq 0$

$A = U - TS$

ENERGÍA DE HELMHOLTZ


También conocida como:
Función de máximo trabajo
o
Energía libre de Helmholtz.

SON FUNCIONES DE ESTADO YA QUE DERIVAN DE OTRAS FUNCIONES DE ESTADO

PODRÍA SIMPLIFICARSE SI INTRODUCIERAMOS NUEVAS VARIABLES TERMODINÁMICAS

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

Criterio de Espontaneidad: Energía de Gibbs y Helmholtz



PRESIÓN DETERMINADA

TEMPERATURA DETERMINADA

VOLUMEN DETERMINADO

$dH - TdS \leq 0$

ENERGÍA DE GIBBS

$G = H - TS$

Para un cambio infinitesimal de estado a T constante

$dG = dH - TdS$

NUEVOS CRITERIOS DERIVADOS DE ESPONTANEIDAD

$dG \leq 0$

$dU - TdS \leq 0$

ENERGÍA DE HELMHOLTZ

$A = U - TS$


$dA = dU - TdS$


$dA \leq 0$

Desigualdades que constituyen la base de muchas aplicaciones termodinámicas.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 – Parte 1





Energía de Gibbs

Condición de Equilibrio

$dG \leq 0$

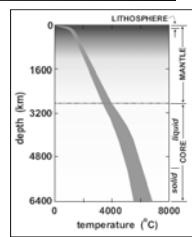
Willard Gibbs

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs : Interés en Geología

$dG \leq 0$

Energía de Gibbs y Procesos Geológicos


- El criterio de espontaneidad (y equilibrio) basado en la energía de Gibbs (G) es más común en geología que el basado en la energía de Helmholtz (A) porque G viene definida en términos de dos variables de gran interés geológico: La PRESIÓN (p) y la TEMPERATURA (T).



$dG_{p,T} \leq 0$

- El criterio de espontaneidad en base a la energía de Gibbs es: a una determinada presión (p) y temperatura (t) (i.e., p y T constante), un proceso es espontáneo en la dirección en la que se disminuya la energía de Gibbs del sistema".

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad



Unidades

ENERGÍA DE GIBBS

También conocida como: Energía libre o Energía libre de Gibbs

$$G = H - TS$$

J
ENERGÍA

J

$J \times K^{-1}$

Tema 5- Parte 1 – Energía de Gibbs : Energía de Gibbs y Espontaneidad

$dG_{p,T} \leq 0$

Energía de Gibbs : Dirección de Espontaneidad

Si queremos conocer en qué dirección un proceso (p.ej. Una reacción: transición polimórfica, fusión, metamórfica, etc..) es espontáneo a una P y T determinadas, debemos simplemente evaluar el cambio de G del sistema.

$A \xrightarrow{\Delta G_{p,T} < 0} B$

$A \xrightarrow{\Delta G_{p,T} > 0} B$

$A \xrightarrow{\Delta G_{p,T} = 0} B$

Presión, Temperatura y composición fijas (fases puras).


Fase B es estable. La dirección $A \rightarrow B$ es la espontánea.


Fase A es estable. La dirección $B \rightarrow A$ es espontánea.

CONDICION DE EQUILIBRIO: Las Fases A y B son estables.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 – Parte 1





Energía Estándar de Gibbs

Willard Gibbs

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

$dG_{p,T} \leq 0$

Variación de la Energía Estándar de Gibbs de una Reacción (1)

La energía estándar de Gibbs de una reacción ($\Delta_r G^\circ$) puede obtenerse combinando las entalpías ($\Delta_r H^\circ$) y entropías ($\Delta_r S^\circ$) estándar de una reacción:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

- ✓ Como en el caso de las entalpías de reacción, es más conveniente definir la energía Gibbs estándar de formación ($\Delta_f G^\circ$) de un compuesto, y luego calcular $\Delta_r G^\circ$ combinando las $\Delta_f G^\circ$.
- ✓ $\Delta_f G^\circ$ es la energía estándar de Gibbs de la reacción de formación de un compuesto puro a partir de sus elementos en sus estados estándar de referencia.
- ✓ Como para $\Delta_f H^\circ$ no existe una escala absoluta para $\Delta_f G^\circ$. Por lo que se establece que la $\Delta_f G^\circ$ es CERO para el caso de la formación de los elementos.
- ✓ $\Delta_f G^\circ$ molar (kJ mol^{-1}) suele compilarse, junto a $\Delta_f H^\circ$ y S° , en las bases de datos termodinámicos (ver tabla de datos termodinámicos).

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Variación de la Energía Estándar de Gibbs de una Reacción (2)

La energía estándar de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) de cualquier reacción puede calcularse fácilmente a partir de $\Delta_f G^\circ$ a través de la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = \sum n_p \Delta_f G^\circ - \sum n_r \Delta_f G^\circ \rightarrow J$$

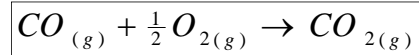
PRODUCTOS REACTANTES

Dónde cada término está ponderado por el correspondiente número de moles de productos (n_p) y reactantes (n_r).

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Variación de la Energía Estándar de Gibbs de una Reacción: Ejemplo

Calcular $\Delta_r G^\circ$ de la siguiente reacción a 25 °C:



A partir de sus $\Delta_f G^\circ$ a 25 °C :

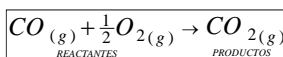
$$\Delta_f G^\circ (CO, g) = -137.2 \cdot kJmol^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ (O_2, g) = 0 \rightarrow \text{formación de un elemento}$$

$$\Delta_f G^\circ (CO_2, g) = -394.4 \cdot kJmol^{-1}$$

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Variación de la Energía Estándar de Gibbs de una Reacción: Ejemplo



$$\Delta_f G^\circ (CO, g) = -137.2 \cdot kJmol^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ (O_2, g) = 0 \rightarrow \text{formación de un elemento}$$

$$\Delta_f G^\circ (CO_2, g) = -394.4 \cdot kJmol^{-1}$$

Aplicamos la ecuación:

$$\Delta_r G^\circ = \sum n_p \Delta_f G^\circ - \sum n_r \Delta_f G^\circ$$

PRODUCTOS REACTANTES

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ (CO_2, g) - \left\{ \frac{1}{2} \Delta_f G^\circ (O_2, g) + \Delta_f G^\circ (CO, g) \right\}$$

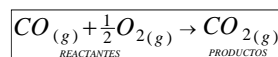
productos productos

$$\Delta_r G^\circ = -394.4 - \left\{ 0 + (-137.2) \right\} \cdot kJ = -257.2 \cdot kJ$$

productos productos

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Variación de la Energía Estándar Molar de Gibbs de una Reacción: Evaluación



$$\Delta_f G^\circ (CO, g) = -137.2 \cdot kJmol^{-1}$$

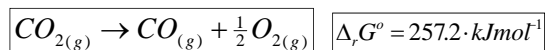
$$\Delta_f G^\circ (O_2, g) = 0 \rightarrow \text{formación de un elemento}$$

$$\Delta_f G^\circ (CO_2, g) = -394.4 \cdot kJmol^{-1}$$

Por tanto: $\Delta_r G^\circ = -257.2 \cdot kJmol^{-1}$

Puesto que $\Delta_r G^\circ < 0$, la reacción de formación de $CO_2(g)$ a partir de $CO(g)$ y $O_2(g)$ es espontánea a 1 bar de presión y a 25 °C.

La reacción opuesta no es espontánea ya que $\Delta_r G^\circ > 0$:



Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Derivación de $\Delta_r G^\circ$

1) Como hemos visto, la energía estándar de Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) puede obtenerse combinando las entalpías ($\Delta_r H^\circ$) y entropías ($\Delta_r S^\circ$) estándar de una reacción:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Por tanto se puede derivar a partir de los $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$, datos obtenidos mediante las entalpía y entropía estándar de formación.

Además, y dependiendo del tipo de reacción, se puede obtener medidas INDEPENDIENTES de $\Delta_r G^\circ$ a través de:

- 2) La constante de equilibrio de una reacción determinada experimentalmente.
- 3) Medidas electroquímicas.
- 4) Datos espectroscópicos.

Termodinámica de Procesos Minerales TEMA 5 – Parte 1



Willard Gibbs

Energía de Gibbs Análisis de la Espontaneidad

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ¿ $\Delta G < 0$?

		ΔS°	
		$\Delta S^\circ < 0$	$\Delta S^\circ > 0$
ΔH°	$\Delta H^\circ < 0$	$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ < 0$ Espontánea a baja temperatura	$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ > 0$ Espontánea a cualquier T
	$\Delta H^\circ > 0$	$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ < 0$ Nunca es espontánea	$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ > 0$ Espontánea a alta temperatura

Exotérmica Endotérmica

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

Energía de Gibbs y Espontaneidad: Relaciones entre ΔG , ΔH y ΔS

$dG_{p,T} \leq 0$

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

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

IMPORTANTE
CRITERIOS SÓLO VALIDOS A PRESIÓN CONSTANTE
(p.ej. a condiciones estándar)
SÓLO EN ESTE CASO $\Delta H = q_p$

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

¿Cuándo es una reacción espontánea? Ejemplo 1 (I)

■ ¿En que condiciones es espontánea la siguiente reacción a condiciones estándar (1 bar) y 25 °C?

$2 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{ C(s)} \rightarrow 4 \text{ Fe(s)} + 3 \text{ CO}_2\text{(g)}$

■ Para responder a esta pregunta necesitamos calcular $\Delta_r G^\circ$ de la reacción a partir de los datos siguientes:

■ $\Delta_r H^\circ = +467.9 \text{ kJ}$ $\Delta_r S^\circ = +560.3 \text{ JK}^{-1}$

■ Utilizando la ecuación, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ a 298 K, obtenemos:

$\Delta_r G^\circ = 467.9 \text{ kJ} - (298\text{K})(0.560 \text{ kJ K}^{-1}) = +300.8 \text{ kJ}$

La reacción NO es espontánea en condiciones estándar y 298 K.

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

¿Cuándo es una reacción espontánea? Ejemplo 1 (II)

$2 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{ C(s)} \rightarrow 4 \text{ Fe(s)} + 3 \text{ CO}_2\text{(g)}$

■ $\Delta_r H^\circ = +467.9 \text{ kJ}$ $\Delta_r S^\circ = +560.3 \text{ JK}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = +300.8 \text{ kJ}$

Puesto que $\Delta_r H^\circ > 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$, la reacción será espontánea sólo a alta temperatura.

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

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

¿Cuándo es una reacción espontánea? Ejemplo 1 (III)

$2 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{ C(s)} \rightarrow 4 \text{ Fe(s)} + 3 \text{ CO}_2\text{(g)}$

■ $\Delta_r H^\circ = +467.9 \text{ kJ}$ $\Delta_r S^\circ = +560.3 \text{ JK}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = +300.8 \text{ kJ}$

La temperatura a la cual la dirección inversa es espontánea puede calcularse a "grosso modo" asumiendo que ΔH y ΔS son independientes de T, y buscando la temperatura (T_e) a la que se cumple la condición de equilibrio:

$\Delta_r G^\circ(T_e) = 0 = \Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$

En estas condiciones:

■ $\Delta_r G^\circ(T_e) = 0 = \Delta_r H^\circ(298) - T_e \Delta_r S^\circ(298)$

$T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ \sim 468 \text{ kJ} / 0.56 \text{ kJ/K} = 836 \text{ K o } 563^\circ \text{C}$

Aunque, como veremos, el cálculo correcto es más complicado, podemos calcular rápidamente T_e , a partir de la que se invierte la dirección de espontaneidad.

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

¿Cuándo es una reacción espontánea? Ejemplo 2 (I)

■ ¿En que condiciones es espontánea la siguiente reacción en condiciones estándar (1 bar) y 25 °C?

$\text{Ca(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{(s)}$ $\Delta_r H^\circ = -59.8 \text{ kJ}$ $\Delta_r S^\circ = -273 \text{ JK}^{-1}$

Utilizando la ecuación, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ a 298 K:

$\Delta_r G^\circ = -59.8 \text{ kJ} - 298\text{K} \times (-0.273 \text{ kJ K}^{-1}) = -21.6 \text{ J}$

La reacción es espontánea en condiciones estándar y 298 K.

Tema 5- Parte 1 – Espontaneidad y Equilibrio : Energía Estándar de Gibbs

¿Cuándo es una reacción espontánea? Ejemplo 2 (II) ¿ $\Delta G < 0$?

■ ¿En que condiciones será espontánea la dirección inversa?

$\text{Ca(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CaCl}_2\text{(s)} \quad \Delta_r G^\circ = -21.6 \text{ J}$
 $\Delta_r H^\circ = -59.8 \text{ kJ} \quad \Delta_r S^\circ = -273 \text{ JK}^{-1}$

Como vimos T_{eq} se puede estimar como:
 $-59.8 \text{ kJ} - T(-0.273 \text{ kJ/K}) = 0$
 $T = 219 \text{ K o } -53^\circ\text{C}$
 La reacción inversa es espontánea a $T < -53^\circ\text{C}$

La reacción inversa es espontánea a baja T ($\Delta G < 0$). A alta T , el término de la entropía se hace más grande y la reacción de formación de CaCl_2 es espontánea.

Exotérmica Endotérmica

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 – Parte 1

Energía de Gibbs: Dependencia de la Presión y la Temperatura

Willard Gibbs

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de p y T

Introducción

■ Hasta ahora sólo hemos considerado el análisis de la espontaneidad y del equilibrio a una determinada presión y temperatura.

■ Esta presión y temperatura han venido establecidos por las condiciones estándar en las que los datos termodinámicos han sido adquiridos y compilados en la base de datos; generalmente a 1 bar y 298 K.

■ Para analizar la espontaneidad de un proceso a otras p y T , así como el cálculo de equilibrio entre fases, necesitamos saber la dependencia de la Energía de Gibbs de la presión y la temperatura.

■ Esto nos permitirá calcular G a cualquier p y T , partiendo de nuestras condiciones estándar.

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de p y T

Ecuación Fundamental de la Termodinámica

■ El objetivo es expresar G en términos de p y T . Para ello, partimos la Ecuación Fundamental de la Termodinámica.

■ DERIVACION: De la Primera ley de la Termodinámica sabemos que:

$dU = dq + dw$

■ Para un proceso reversible:

$dq_{rev} = TdS$ $dw_{rev} = -pdV$

Tema 3 Tema 2

ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA TERMODINÁMICA

$dU = TdS - pdV$

■ Unifica el primer y segundo principio.

■ Válida para procesos reversibles e irreversibles

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de p y T

G como una función de p y T

■ Diferenciando a partir de la definición de Energía Libre:

$dG = dH - TdS - SdT$ ■ De la definición de Entalpía:

$dH = dU + pdV + Vdp$

$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

■ De la ecuación fundamental:

$dU = TdS - pdV$

$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$

Variación de la Energía de Gibbs en función de la presión y la temperatura

$dG = Vdp - SdT$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de p y T

$dG = Vdp - SdT$

Gibbs energy, G

Slope = V Slope = $-S$

$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$

Presión Constante

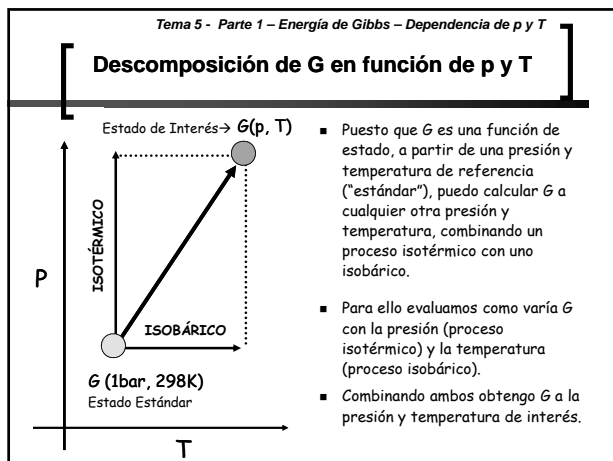
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

Temperatura Constante

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

Temperature, T Pressure, p

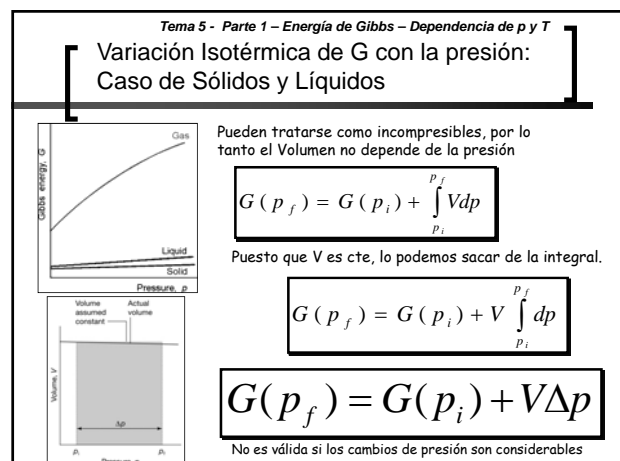
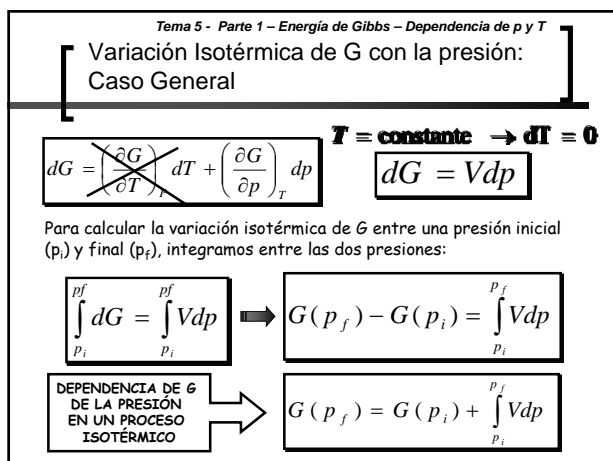
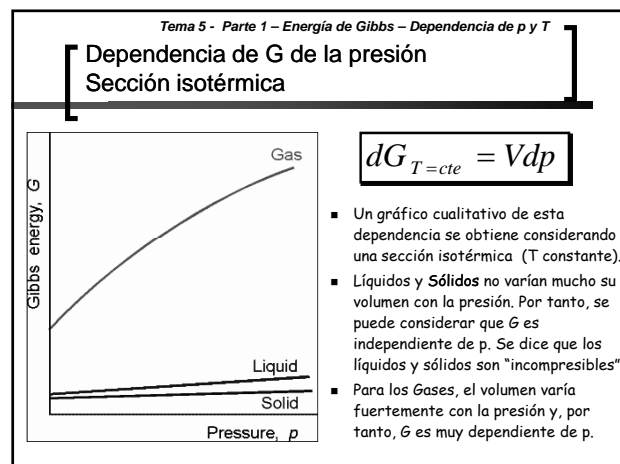
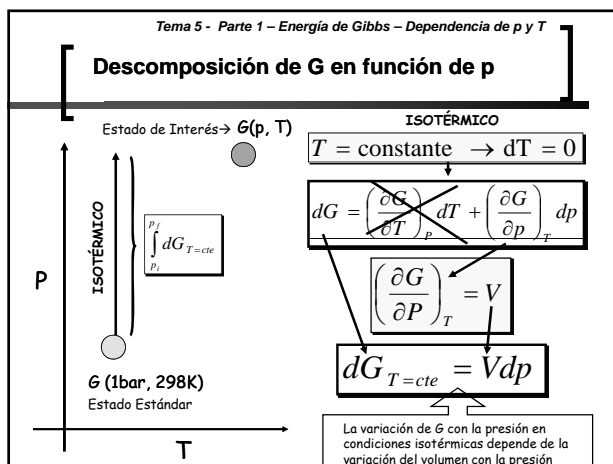
(b) (a)



Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 - Parte 1

Energía de Gibbs: Dependencia de la Presión



Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de los Sólidos - Condiciones Estándar

Para el caso de una reacción o transición de fase que involucre sólidos y asumiendo que los sólidos son incompresibles:

$$\Delta_r G(p_f) = \Delta_r G(p_i) + \Delta_r V \int_{p_i}^{p_f} dp$$

Si consideramos que partimos de condiciones estándar donde la presión inicial de referencia es 1bar:

$$p_i = 1 \cdot \text{bar}$$

$$\Delta_r G(p_f) = \Delta_r G(1\text{bar}) + \Delta_r V \int_1^{p_f} dp = \Delta_r G^0 + \Delta_r V^0 (p_f - 1)$$

$$\Delta_r G(p_f) = \Delta_r G^0 + \Delta_r V^0 (p_f - 1)$$

ATENCIÓN → Sólo válida en el caso en que la presión final se exprese en bars

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 1 → Transición de Fase

La variación del volumen de un sólido durante una transición de fase es $\Delta_r V = +1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Calcular la variación de la Energía de Gibbs durante un cambio isotérmico de presión desde condiciones estándar (1 bar) hasta 3.0 Mbar. Considera que los sólidos son incompresibles.

$$G(3\text{Mbar}) = G(1 \cdot \text{bar}) + \Delta V \Delta p$$

$$G(3\text{Mbar}) = G^0 + (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \times (3 \cdot 10^{11} \text{ Pa} - 10^5 \text{ Pa})$$

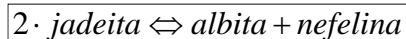
$$\text{recordando que } 1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$G(3\text{Mbar}) = G^0 + 3 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 2 → Reacción (I)

Calcular el aumento de la Energía de Gibbs debido a un aumento de la presión desde 1bar hasta 10 kbar en la siguiente reacción:



Considerar que los productos y reactantes de la reacción son incompresibles. Los volúmenes molares a condiciones estándar son:

$$V^0(\text{jadeita}) = 60.44 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

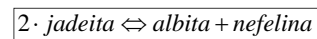
$$V^0(\text{albita}) = 100.07 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V^0(\text{nefelina}) = 54.16 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 2 → Reacción (II)

Calcular el aumento de la Energía de Gibbs debido a un aumento de la presión desde 1bar hasta 10 kbar en la siguiente reacción:



$$\begin{aligned} V^0(\text{jadeita}) &= 60.44 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ V^0(\text{albita}) &= 100.07 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ V^0(\text{nefelina}) &= 54.16 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

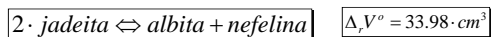
$$\text{PASO 1: Calculamos } \Delta_r V^0 \text{ de la reacción} \rightarrow \Delta_r V^0 = \sum_{\text{productos}} n_p V^0 - \sum_{\text{reactantes}} n_r V^0$$

$$\Delta_r V^0 = \left\{ \left[\underset{\text{PRODUCTOS}}{1 \times 100.07} \right] + \left[\underset{\text{nefelina}}{1 \times 54.16} \right] - 2 \times \underset{\text{Jadeita}}{60.44} \right\} \cdot \text{cm}^3 = 33.98 \cdot \text{cm}^3$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 2 → Reacción (III)

Calcular el aumento de la Energía de Gibbs debido a un aumento de la presión desde 1bar hasta 10 kbar en la siguiente reacción:



PASO 2: Puesto que consideramos que los sólidos son incompresibles el $\Delta_r V^0$ de la reacción no varía con la presión, por tanto:

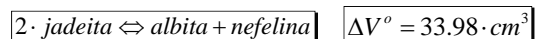
Sacamos $\Delta_r V$ de la integral

$$\Delta_r G(p_f) = \Delta_r G(p_i) + \Delta_r V^0 \int_{p_i}^{p_f} dp$$

En nuestro caso $p_f = 10 \text{ kbar}$ y $p_i = 1 \text{ bar}$

$$\Delta_r G(10 \text{ kbar}) = \Delta_r G^0 + \Delta_r V^0 \int_{1\text{bar}}^{10^4 \text{ bar}} dp = \Delta_r G^0 + \Delta_r V^0 [(10^4 - 1) \cdot \text{bar}]$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 2 → Reacción (IV)


$$\Delta_r G(10\text{kbar}) = \Delta_r G^0 + (\Delta_r V^0 \times [(10^4 - 1) \cdot \text{bar}])$$

PASO 3: Debemos convertir el volumen en unidades de cm^3 a J bar^{-1} , para lo que utilizamos la siguiente relación:

$$1 \cdot \text{cm}^3 = 0.1 \cdot \text{J bar}^{-1}$$

$$\Delta_r V^0 = 33.98 \cdot \cancel{\text{cm}^3} \times 0.1 \cdot \text{J} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \cancel{\text{cm}^3} = 3.398 \cdot \text{J bar}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Sólidos - Ejemplo 2 → Reacción (V)


$$\Delta_r G(10\text{kbar}) = \Delta_r G^{\circ} + (\Delta_r V \times [(10^4 - 1) \cdot \text{bar}])$$

PASO 4: Sustituimos:

$$\Delta_r G(10\text{kbar}) = \Delta_r G^{\circ} + (3.398 \cdot \text{Jbar}^{-1} \times 9999 \cdot \text{bar})$$

$$\Delta_r G(10\text{kbar}) = \Delta_r G^{\circ} + 33.98 \cdot \text{kJ}$$

El aumento de la energía de Gibbs hasta 10 kbar es de 33.98 kJ, a partir de las condiciones estándar a 1 bar, y en condiciones isotérmicas.

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de Líquidos y Gases - Ejemplo (I)

Calcular cual es el cambio en la energía de Gibbs molar cuando la presión se incrementa isotérmicamente de 1.0 a 2.0 bar, a 298 K, para el caso de:

- Agua líquida considerándola como un fluido incompresible.
- Vapor de agua considerándolo como un gas perfecto.

Datos: Volumen molar del agua a 298K → $V_m = 18\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de Líquidos y Gases - Ejemplo (II)

- Caso del Agua como fluido incompresible:

Datos: Volumen molar del agua a 298K → $V_m = 18\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$

Al ser isotérmico, la dependencia de G de la presión se puede expresar como:

$$\Delta G_{298} = G_{298}(2\text{bar}) - G_{298}(1\text{bar}) = \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} V dp$$

Al ser incompresible, el Volumen es independiente de la presión:

$$\Delta G_{298} = V \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} dp = V \Delta p$$

$$\Delta G_{298} = (18 \cdot 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}) \times (10^5 \text{Pa}) = +1.8 \cdot \text{Jmol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de los Líquidos y Gases - Ejemplo (III)

- Caso del Vapor de Agua como Gas Perfecto:

Al ser isotérmico, la dependencia de G de la presión se puede expresar como:

$$\Delta G_{298} = G_{298}(2\text{bar}) - G_{298}(1\text{bar}) = \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} V dp$$

✓ Los gases varían fuertemente su volumen con la presión. Por tanto, no podemos considerarlos incompresibles; es decir, su Volumen no es constante con la variación de p.
✓ Para evaluar la integral necesitamos expresar V como función de p. Por tanto, necesitamos una Ecuación de Estado. Si consideramos el vapor de agua como un gas perfecto podemos utilizar la ecuación de estado de los gases perfectos:

$$V = \frac{RT}{p}$$

Sustituyendo:

Donde R y T son constantes

$$\Delta G_{298} = \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} V dp = \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{1\text{bar}}^{2\text{bar}} \frac{1}{p} dp = RT \cdot \ln\left(\frac{2}{1}\right)$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de los Líquidos y Gases - Ejemplo (IV)

- Caso del Vapor de Agua como Gas Perfecto:

$$\Delta G_{298} = RT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = R \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot \text{bar}}{1 \cdot \text{bar}}\right)$$

Sustituyendo:

$$\Delta G_{298} = 2.48 \cdot \text{kJmol}^{-1} \cdot \ln(2) = +1700 \cdot \text{Jmol}^{-1}$$

Si comparamos la variación isotérmica de G con el aumento de 1 bar de presión en el caso de agua líquida y vapor:

$$\Delta G_{298}(\text{H}_2\text{O}, l) = 1.8 \cdot \text{Jmol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}(\text{H}_2\text{O}, g) = +1700 \cdot \text{Jmol}^{-1}$$

El efecto de la presión sobre G en el caso del vapor de agua es 1000 veces superior que en el caso de agua líquida.

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

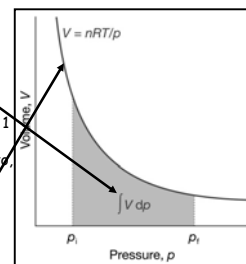
Variación Isotérmica de G con la presión:
Caso de los Gases - Gases Perfectos

Como hemos visto en el ejemplo anterior, los gases reducen fuertemente su volumen con la presión. El VOLUMEN depende de la presión y necesitamos expresar el volumen dentro de la integral como una función de la presión.

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Para ello necesitamos una Ecuación de Estado. En el caso de los Gases Perfectos, en el Tema 1 derivamos una ecuación de estado que nos permite calcular V en función de p y, por tanto, evaluar la integral:

$$V = \frac{nRT}{p}$$



Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión: Caso de los Gases - Gases Perfectos

Dependencia isotérmica de G de la presión:

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Ecuación de Estado de los Gases Perfectos:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

Sustituyendo obtenemos:

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp = G(p_i) + nRT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de p y T

Variación Isotérmica de G con la presión: Caso de los Gases Perfectos (II)

$$G(p_f) = G(p_i) + nRT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Si la presión inicial es la presión "estandar" de 1 bar:

$$p_i = p^o = 1 \cdot \text{bar}$$

La expresión se convierte en:

$$G(p_f) = G(p^o) + nRT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{p^o}\right) = G^o + nRT \cdot \ln\left(\frac{p_f}{1}\right)$$

$$G(p) = G^o + nRT \cdot \ln\left(\frac{p}{1}\right) = G^o + nRT \cdot \ln p_f$$

ATENCIÓN → Sólo válida en el caso en que la presión final se exprese en bars

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de la Presión

Variación Isotérmica de G con la presión: Caso de los Gases Perfectos (II)

$$G(p) = G^o + RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p^o}\right)$$

Nos indica que, para el caso de un gas ideal, la dependencia de G de la presión es de tipo logarítmico.

Cuando $p = p^o = 1 \text{ bar}$:

$$\ln\left(\frac{p}{p^o}\right) = \ln\left(\frac{1}{1}\right) = \ln(1) = 0$$

$$G(p^o) = G^o$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de la Presión

Variación Isotérmica de G con la presión: Desviación de la idealidad - Fugacidad (I)

Como vimos en el Tema 1, las fuerzas de atracción y repulsión afectan al volumen de los gases reales y por tanto a su presión y a G.

En un diagrama de G en función de p, el valor de G de un gas real se desvía del de un gas perfecto.

Para un valor de p, el valor de G un gas real va a ser mayor o menor que en el caso de un gas perfecto, dependiendo de que dominen las fuerzas de atracción o de repulsión.

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de la Presión

Variación Isotérmica de G con la presión: Desviación de la idealidad - Fugacidad (II)

Para considerar estas desviaciones se introduce el concepto de **FUGACIDAD**. (i.e., tendencia a "fugarse" del comportamiento ideal).

Para calcular G correctamente y tener en cuenta estas desviaciones, la presión se corrige mediante una presión efectiva a la que se le denomina **FUGACIDAD (f)**.

$$G(p) = G^o + nRT \cdot \ln\left(\frac{f}{p^o}\right)$$

La fugacidad (f) es una presión, y por tanto, tiene unidades de presión.

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de la Presión

Variación Isotérmica de G con la presión: Desviación de la idealidad - Fugacidad (III)

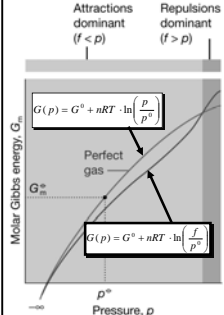
La presión y la fugacidad están relacionados mediante el **COEFICIENTE DE FUGACIDAD (φ)**.

$$f = \phi \cdot p$$

El coeficiente de fugacidad (φ) es adimensional y simplemente "corrige" la presión de las desviaciones del comportamiento de un gas perfecto.

Si $\phi = 1$, fugacidad = presión; $G_{\text{real}} = G_{\text{ideal}}$
 Si $\phi < 1$, fugacidad < presión; $G_{\text{real}} < G_{\text{ideal}}$
 Si $\phi > 1$, fugacidad > presión; $G_{\text{real}} > G_{\text{ideal}}$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Presión
Variación Isotérmica de G con la presión:
Desviación de la idealidad – Fugacidad (II)

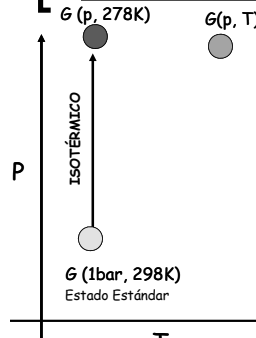


COEFICIENTE DE FUGACIDAD (ϕ).

$$f = \phi \cdot p$$

Se puede demostrar que el coeficiente de fugacidad (ϕ) está relacionado con el factor de compresibilidad de un gas (Z) que, como vimos en el Tema 2, nos indicaba la desviación del un gas del comportamiento ideal.

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la presión
Resumen: G en función de p



a) Caso incompresible (i.e., el volumen es independiente de la presión)

$$G_{(p, 278 K)} = G_{278 K}^0 + V_{278 K}^0 (p - 1)$$

b) Caso compresible (i.e., el volumen depende de la presión)

$$G_{(p, 278 K)} = G_{278 K}^0 + \int_{1 \text{ bar}}^p V dp$$


b.1) Caso compresible - gases perfectos

$$G_{(p, 278 K)} = G_{278 K}^0 + nRT \cdot \ln p$$

b.2) Caso compresible - gases reales

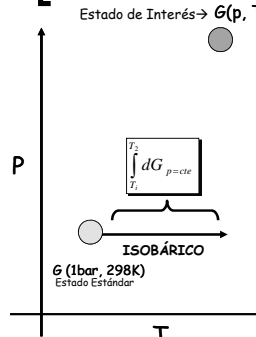
$$G_{(p, 278 K)} = G_{278 K}^0 + nRT \cdot \ln f$$

Termodinámica de Procesos Minerales
TEMA 5 – Parte 1



Energía de Gibbs:
Dependencia de la Temperatura

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura
Descomposición de G en función de T



Estado de Interés $\rightarrow G(p, T)$

ISOBÁRICO
 $p = \text{constante} \rightarrow dp = 0$

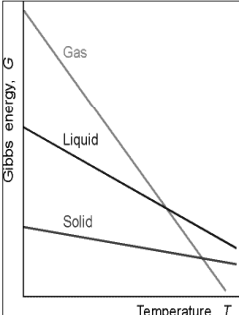
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$dG_{p=cte} = -SdT$$

La variación de G con la Temperatura en condiciones isobáricas depende de la variación de la Entropía con la T.

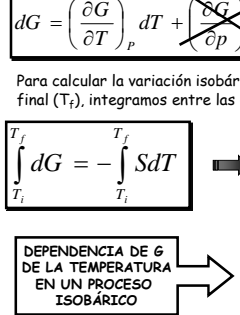
Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura
Dependencia de G de la Temperatura
Sección Isobárica



$$dG_{p=cte} = -SdT$$

- Un gráfico cualitativo de esta dependencia se obtiene considerando una sección isobárica (P constante), y viendo como varía G con T.
- Líquidos, Sólidos y Gases varían fuertemente su entropía con la temperatura y, por tanto, G es muy dependiente de T en todos los casos.
- En general, este efecto será mayor:
 $S(\text{gas}) \gg S(\text{líquido}) > S(\text{sólido})$.

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura
Variación Isobárica de G con la Temperatura:
Caso General



$p = \text{constante} \rightarrow dp = 0$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dG = -SdT$$

Para calcular la variación isobárica de G entre una temperatura inicial (T_i) y final (T_f), integramos entre las dos temperaturas:

$$\int_{T_i}^{T_f} dG = - \int_{T_i}^{T_f} SdT \Rightarrow G(T_f) - G(T_i) = - \int_{T_i}^{T_f} SdT$$

DEPENDENCIA DE G DE LA TEMPERATURA EN UN PROCESO ISOBÁRICO

$$G(T_f) = G(T_i) - \int_{T_i}^{T_f} SdT$$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura

Variación Isobárica de G con la Temperatura: Caso General para una reacción

$$\Delta_r G_{T_f} = \Delta_r G_{T_{ref}} - \int_{T_{ref}}^{T_f} \Delta_r S \cdot dT$$

TEMA 4 – Dependencia de la Entropía de la Temperatura →

$$\Delta_r G_{T_f} = \Delta_r G_{T_{ref}} - \int_{T_{ref}}^{T_f} \left(\Delta_r S_{T_{ref}} + \int_{T_{ref}}^{T_f} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) dT$$

$$\Delta_r G_{T_f} = \Delta_r G_{T_{ref}} - \Delta_r S_{T_{ref}} \times (T_f - T_{ref}) - \int_{T_{ref}}^{T_f} \left(\int_{T_{ref}}^{T_f} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) dT$$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura

Variación Isobárica de G con la Temperatura: Caso General – Considerando Cp

$$\Delta_r G_{T_f} = \Delta_r G_{T_{ref}} - \Delta_r S_{T_{ref}} \times (T_f - T_{ref}) - \int_{T_{ref}}^{T_f} \left(\int_{T_{ref}}^{T_f} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) dT$$

A) consideremos la capacidad calorífica como una función polinómica de la temperatura:

$$\Delta_r C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \frac{\Delta c}{T^3}$$

SOLUCIÓN de la doble integral :

$$\Delta a(T - T_{ref}) - \Delta b(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) - \Delta a(T_{ref} - T_{ref}) + \Delta b(T_{ref}^2 - T_{ref}^2) - \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

NO HAY QUE APRENDERSE LA SOLUCIÓN!

LAS SOLUCIONES ESTÁN COMPILADAS EN LOS TEXTOS DE TERMODINÁMICA DE LA BIBLIOGRAFÍA

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de la Temperatura

Variación Isobárica de G con la Temperatura: Caso General – Sin Considerar Cp

Si no consideramos el efecto del término de Cp:

$$\Delta_r G_{T_f} = \Delta_r G_{T_{ref}} - \Delta_r S_{T_{ref}} \times (T_f - T_{ref}) - \int_{T_{ref}}^{T_f} \left(\int_{T_{ref}}^{T_f} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) dT$$

$$\Delta_r G_{T_f} \approx \Delta_r G_{T_{ref}} - \Delta_r S_{T_{ref}} \times \Delta T$$

Aunque no lo demostraremos, también puede expresarse en términos de entalpía como:

$$\Delta_r G_{T_f} \approx \Delta_r H_{T_{ref}} - T_f \times \Delta_r S_{T_{ref}}$$

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 – Parte 1

Energía de Gibbs: Dependencia de P y T

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de P y T

Caso General Simplificado para Reacciones: Fases incompresibles y sin considerar Cp

Sólo consideraremos el caso en que el volumen no es dependiente de la presión y no se considere el término de las capacidades caloríficas. Esta aproximación funciona bien para reacciones que sólo involucren sólidos.

¿ $\Delta_r G_{T,p}$? Dependencia de T

$$\Delta_r G_T \approx \Delta_r G_{T_{ref}}^0 - \Delta_r S_{T_{ref}} \times \Delta T$$

Dependencia de P

$$\Delta_r G_p = \Delta_r G_{T_{ref}}^0 + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 \times \Delta p$$

$$\Delta_r G_{T,p} \approx \Delta_r G_{T_{ref}}^0 - \Delta_r S_{T_{ref}}^0 (T - T_{ref}) + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 (p - p_{ref})$$

Si las condiciones estándar son 1 bar y 298 K, entonces:

$$\Delta_r G_{T,p} \approx \Delta_r G_{298K}^0 - \Delta_r S_{298K}^0 (T - 298K) + \Delta_r V_{298K}^0 (p - 1)$$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de P y T

Caso General Simplificado: Sin considerar Cp y para fases incompresibles

¿ $\Delta_r G_{T,p}$?

$$\Delta_r G_{T,p} \approx \Delta_r G_{T_{ref}}^0 - \Delta_r S_{T_{ref}}^0 (T - T_{ref}) + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 (p - p_{ref})$$

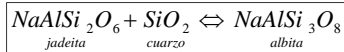
Aunque no lo demostraremos, $\Delta_r G$ a cualquier presión y la temperatura también puede expresarse de una forma equivalente en términos de la variación de la entalpía de la reacción como:

$$\Delta_r G_{T,p} \approx \Delta_r H_{T_{ref}}^0 - T \cdot \Delta_r S_{T_{ref}}^0 + p \cdot \Delta_r V_{T_{ref}}^0$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1

Calcular la variación de la energía de Gibbs de la reacción a 527 °C y 2.0 GPa :



A partir de los siguientes datos termodinámicos compilados a 25 °C y 1 bar :

	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

Considerar las fases incompresibles y desestimar los términos de la capacidad calorífica. Determinar que sentido de la reacción será espontánea a estas condiciones de P y T.

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1


$$\Delta_r G_{2\text{GPa}, 527^\circ\text{C}} = ?$$

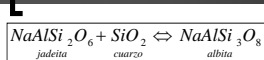
	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

PASO 1 - Convertir la temperatura y la presión a las unidades estándar (K, bar):

$$T = 273 + 527 = 800 \cdot K$$

$$p = 2.0 \cdot 10^9 \text{ Pa} \times 10^{-5} \frac{\text{bar}}{\text{Pa}} = 20 \cdot 10^3 \text{ bar} = 20 \cdot \text{kbar}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1


$$\Delta_r G_{2\text{GPa}, 527^\circ\text{C}} = ?$$

	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

Para el caso de fases incompresibles y desestimando la influencia de la capacidad calorífica.

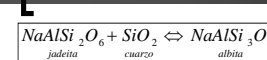
$$\Delta_r G_{T,p} \approx \Delta_r G_{T_{ref}}^0 - \Delta_r S_{T_{ref}}^0 (T - T_{ref}) + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 (p - p_{ref})$$

Para las condiciones estándar de referencia que son T_{ref} = 298 K y p_{ref} = 1 bar.

$$\Delta_r G_{800\text{K}, 20\text{kbar}} \approx \Delta_r G_{298\text{K}}^0 - \Delta_r S_{298\text{K}}^0 (800\text{K} - 298\text{K}) + \Delta_r V_{298\text{K}}^0 (20\text{kbar} - 1\text{bar})$$

$$\Delta_r G_{800\text{K}, 20\text{kbar}} \approx \Delta_r G_{298\text{K}}^0 - \Delta_r S_{298\text{K}}^0 (502 \cdot \text{K}) + \Delta_r V_{298\text{K}}^0 (20\text{kbar})$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1


$$\Delta_r G_{2\text{GPa}, 527^\circ\text{C}} = ?$$

	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

PASO 2 - Determinar $\Delta_r G_{298\text{K}}^0$

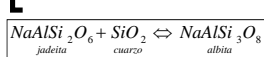
$$\Delta_r G_{298\text{K}}^0 = \sum_{\text{productos}} c \Delta_f G_{298\text{K}}^0 - \sum_{\text{reactantes}} c \Delta_f G_{298\text{K}}^0$$

$$\Delta_r G_{298\text{K}}^0 = ([1 \times (-3708.31)] - [1 \times (-2842.80)] + [1 \times (-856.24)]) \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298\text{K}}^0 = (-3708.31 + 3699.04) \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{298\text{K}}^0 = -9.27 \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1


$$\Delta_r G_{2\text{GPa}, 527^\circ\text{C}} = ?$$

	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

PASO 3 - Determinar $\Delta_r S_{298\text{K}}^0$

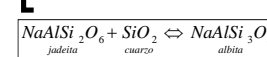
$$\Delta_r S_{298\text{K}}^0 = \sum_{\text{productos}} n_p S_{298\text{K}}^0 - \sum_{\text{reactantes}} n_r S_{298\text{K}}^0$$

$$\Delta_r S_{298\text{K}}^0 = ([1 \times 210.04] - [1 \times 133.47] + [1 \times 41.34]) \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298\text{K}}^0 = (210.04 - 174.81) \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298\text{K}}^0 = 35.23 \cdot \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 - Energía de Gibbs - Dependencia de P y T

Caso General Simplificado:
EJEMPLO - Parte 1


$$\Delta_r G_{2\text{GPa}, 527^\circ\text{C}} = ?$$

	ΔG_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	V^0 (cm ³ ·mol ⁻¹)
NaAlSi ₂ O ₆ jadeita	-2842.80	133.47	60.44
SiO ₂ cuarzo-α	-856.24	41.34	22.69
NaAlSi ₃ O ₈ albita	-3708.31	210.04	100.07

PASO 4 - Determinar $\Delta_r V_{298\text{K}}^0$

$$\Delta_r V_{298\text{K}}^0 = \sum_{\text{productos}} n_p V_{298\text{K}}^0 - \sum_{\text{reactantes}} n_r V_{298\text{K}}^0$$

$$\Delta_r V_{298\text{K}}^0 = ([1 \times 100.07] - [1 \times 60.44] + [1 \times 22.69]) \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298\text{K}}^0 = (100.07 - 83.13) \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298\text{K}}^0 = 16.94 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tema 4 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de P y T

Caso General Simplificado: EJEMPLO – Parte 1

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadeita cuarzo albita

$$\Delta_r G_{298K}^0 = -9.27 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{298K}^0 = 35.23 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298K}^0 = 16.94 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

PASO 5 – Convertir ΔV a unidades de presión y energía utilizando la equivalencia:

$$1 \cdot \text{cm}^3 = 0.1 \cdot \text{Jbar}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298K}^0 = 16.94 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times 0.1 \frac{\text{J}}{\text{bar} \cdot \text{cm}^3} = 1.7 \cdot \text{Jbar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de P y T

Caso General Simplificado: EJEMPLO – Análisis de la Espontaneidad

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadeita cuarzo albita

Análisis de la espontaneidad y dirección de la reacción:

a) Condiciones Estándar La reacción sería espontánea hacia la derecha

$$\Delta_r G_{298K, 1\text{bar}}^0 = -9.27 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

Es estas condiciones la albita sería termodinámicamente estable, mientras que jadeita y cuarzo serían metaestables.

b) Al aumentar la presión y la temperatura a 800 K y 20 kbar: La reacción sería espontánea hacia la izquierda:

$$\Delta_r G_{800K, 20\text{kbar}} = 7 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \leftarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadeita cuarzo albita

Es estas condiciones la jadeita y cuarzo serían termodinámicamente estables, mientras que la albita sería metaestable.

Tema 5 - Parte 1 – Energía de Gibbs – Dependencia de P y T

Necesidad de los Diagramas de Fase

- ✓ El conocimiento de la dependencia de G de la presión y la temperatura nos permite calcular en que dirección procede una determinada reacción a una determinada P y T o, alternativamente, si una fase es o no estable a cualquier condición de P y T. Esta metodología sería tediosa y poco práctica en general para la mayoría de los sistemas geológicos.
- ✓ Sería de gran utilidad disponer de algún tipo de "mapa" que nos permitiera delimitar las condiciones de Presión y Temperatura (u otra variables termodinámica) en que una fase o una asociación de fases son estables en nuestro sistema.
- ✓ A un mapa de las condiciones de P y T (u otras variables termodinámicas de interés) en las que se delimitan las regiones donde son termodinámicamente estables las fases o asociaciones de fases del sistema se le denomina un DIAGRAMA DE FASE.

Termodinámica de Procesos Minerales

TEMA 5 – Parte 2

Energía de Gibbs (G)
Equilibrio entre fases puras
Diagramas de fase

Tema 5 - Parte 2 – Energía de Gibbs – Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio EJEMPLO – Parte 2

Calcular y Representar el equilibrio univariante en el espacio de Presión y Temperatura:

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadeita cuarzo albita

A partir de los datos termodinámicos:

	ΔH_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S^0 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_f^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	V^0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeita	-3011.94	133.47	-2842.80	60.44
SiO_2 cuarzo	-910.65	41.34	-856.24	22.69
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ albita	-3921.02	210.04	-3708.31	100.07

Considerar las fases incompresibles y desestimar los términos de la capacidad calorífica. Determinar que sentido de la reacción será espontánea a estas condiciones de P y T.

Tema 5 - Parte 2 – Diagramas de Fase – Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio EJEMPLO – Parte 2

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadeita cuarzo albita

La variación de ΔG con p y T viene dada por:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T_{ref}, p_{ref}}^0 - \Delta_r S_{T_{ref}}^0 (T - T_{ref}) + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 (p - p_{ref})$$

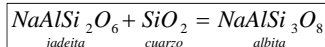
o, alternativamente:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r H_{T_{ref}}^0 - T \cdot \Delta_r S_{T_{ref}}^0 + \Delta_r V_{T_{ref}}^0 \Delta p$$

En el equilibrio:

$$\Delta_r G_{T_{eq}, p_{eq}} = 0$$

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


$$\text{Condición de Equilibrio} \rightarrow \Delta_r G_{T,p,eq} = 0$$

Para encontrar las condiciones p y T del equilibrio (p_{eq} y T_{eq}) sólo tenemos que igualar una de las dos expresiones de $\Delta_r G_{T,p}$ a 0, para obtener una ecuación de p en función de T:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T,ref}^0 - \Delta_r S_{T,ref}^0 (T - T_{ref}) + \Delta_r V_{T,ref}^0 (p - p_{ref}) = 0$$

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r H_{T,ref}^0 - T \cdot \Delta_r S_{T,ref}^0 + \Delta_r V_{T,ref}^0 \Delta p = 0$$

En nuestro caso utilizaremos la segunda ecuación.

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


$$\Delta_r G_{T,p} = 0$$

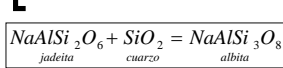
$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r H_{T,ref}^0 - T \cdot \Delta_r S_{T,ref}^0 + \Delta_r V_{T,ref}^0 \Delta p = 0$$

$$\Delta_r H_{T,ref}^0 - T_{eq} \cdot \Delta_r S_{T,ref}^0 + \Delta_r V_{T,ref}^0 (p_{eq} - p_{ref}) = 0$$

Como nuestras condiciones estándar son $T_{ref} = 298K$ y $p_{ref} = 1 \text{ bar}$

$$\Delta_r H_{298K}^0 - T_{eq} \cdot \Delta_r S_{298K}^0 + \Delta_r V_{298K}^0 (p_{eq} - 1 \text{ bar}) = 0$$

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


$$\text{Condición de Equilibrio}$$

$$\Delta_r G_{T,p} = 0$$

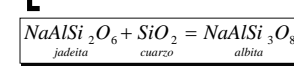
$$\Delta_r H_{298K}^0 - T_{eq} \cdot \Delta_r S_{298K}^0 + \Delta_r V_{298K}^0 (p_{eq} - 1 \text{ bar}) = 0$$

Para obtener una ecuación de p en función de T, despejamos p:

$$\Delta_r V_{298K}^0 (p_{eq} - 1 \text{ bar}) = T_{eq} \cdot \Delta_r S_{298K}^0 - \Delta_r H_{298K}^0$$

$$\text{Ecuación del equilibrio (p en función de T)} \rightarrow p_{eq} = T_{eq} \cdot \left(\frac{\Delta_r S_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) - \left(\frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) + 1 \text{ bar}$$

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


	$\Delta_r H_{298K}^0$ (kJ mol ⁻¹)	S_{298K}^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_r G_{298K}^0$ (kJ mol ⁻¹)	V_{298K}^0 (cm ³ mol ⁻¹)
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeita	-3011.94	133.47	-2842.80	60.44
SiO_2 cuarzo	-910.65	41.34	-856.24	22.69
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ albita	-3921.02	210.04	-3708.31	100.07

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot \left(\frac{\Delta_r S_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) - \left(\frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) + 1 \text{ bar}$$

En la primera parte del ejercicio ya determinamos:

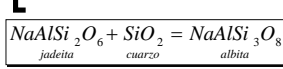
$$\Delta_r S_{298K}^0 = 35.23 \cdot \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298K}^0 = 16.94 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sólo nos queda por determinar $\Delta_r H_{298K}^0$, que se puede calcular a partir de las $\Delta_f H$ de los compuestos utilizando la ecuación:

$$\Delta_r H_{298K}^0 = \sum_{\text{productos}} n_p \Delta_f H_{298K}^0 - \sum_{\text{reactantes}} n_r \Delta_f H_{298K}^0$$

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


	$\Delta_r H_{298K}^0$ (kJ mol ⁻¹)	S_{298K}^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta_r G_{298K}^0$ (kJ mol ⁻¹)	V_{298K}^0 (cm ³ mol ⁻¹)
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ jadeita	-3011.94	133.47	-2842.80	60.44
SiO_2 cuarzo	-910.65	41.34	-856.24	22.69
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ albita	-3921.02	210.04	-3708.31	100.07

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot \left(\frac{\Delta_r S_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) - \left(\frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) + 1 \text{ bar}$$

Calculamos $\Delta_r H_{298K}^0$:

$$\Delta_r H_{298K}^0 = \sum_{\text{productos}} n_p \Delta_f H_{298K}^0 - \sum_{\text{reactantes}} n_r \Delta_f H_{298K}^0$$

$$\Delta_r H_{298K}^0 = [1 \cdot (-3921.02)] - [1 \cdot (-3011.94) + 1 \cdot (-910.65)] = 1.57 \cdot \text{kJ}$$

$$\Delta_r H_{298K}^0 = 1.57 \text{ kJ}$$

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2


$$\Delta_r S_{298K}^0 = 35.23 \cdot \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V_{298K}^0 = 16.94 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.694 \cdot \text{J} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot \left(\frac{\Delta_r S_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) - \left(\frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} \right) + 1 \text{ bar}$$

$$\frac{\Delta_r S_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} = \frac{35.23 \cdot \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.694 \cdot \text{J} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20.8 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r H_{298K}^0}{\Delta_r V_{298K}^0} = \frac{1.57 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.694 \cdot \text{J} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.93 \cdot 10^3 \text{ bar}$$

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot (20.8 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1}) - (0.93 \cdot 10^3 \text{ bar}) + 1 \text{ bar}$$

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot (20.8 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1}) - 931 \cdot \text{bar}$$

Tema 4 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Representación de Equilibrios

Caso General Simplificado: Representación del Equilibrio
EJEMPLO - Parte 2

$$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$$

jadaita cuarzo albita

$$p_{eq} = T_{eq} \cdot (20.8 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1}) - 931 \cdot \text{bar}$$

En este caso el equilibrio viene definido por la ecuación de una recta:

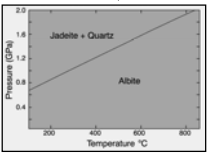
$$p_{eq} = T_{eq} \cdot \left(\frac{\Delta_r S_{p,T}^0}{\Delta_r V_{p,T}^0} \right) - \left(\frac{\Delta_r H_{p,T}^0}{\Delta_r V_{p,T}^0} \right) + 1 \text{bar}$$

$$p = T \cdot m - b$$

El equilibrio viene dado por una recta, con una pendiente "m" que viene determinada por:

$$\text{pendiente} = \left(\frac{\Delta_r S_{p,T}^0}{\Delta_r V_{p,T}^0} \right)$$

Representación



Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Ecuación de Clayperon

Pendiente de un Equilibrio de Fase Univariante:
Ecuación de Clayperon

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\text{equilibrio} = d(\Delta_r G_{p_{eq}, T_{eq}}) = 0$$

$$\Delta_r V_{p,T} dp - \Delta_r S_{p,T} dT = 0$$

ECUACIÓN DE CLAUDIUS

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r S_{p,T}}{\Delta_r V_{p,T}}$$

La pendiente de un equilibrio univariante a una determinada presión y temperatura, viene dado por el cociente de $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$ a dichas condiciones de p y T.

Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Ecuación de Clayperon

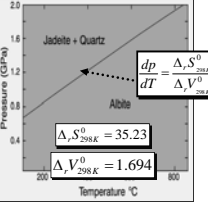
Pendiente de un Equilibrio de Fase Univariante:
Ecuación de Clayperon - Aplicaciones

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r S_{p,T}}{\Delta_r V_{p,T}}$$

Aplicación 1: Derivación de datos termodinámicos
Si experimentalmente podemos reproducir un equilibrio a unas condiciones p y T, podemos derivar $\Delta_r S$ o $\Delta_r V$ para esa reacción.

Aplicación 2: Análisis de los equilibrios de Fase
a) Caso de $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$ constantes:

- ✓ El equilibrio viene definido por una recta con una pendiente constante que viene dada por la ecuación de Clayperon. Este es el caso de muchas reacciones que involucran sólidos.
- ✓ La pendiente se puede determinar directamente a partir de $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$ a condiciones estándar.
- ✓ La pendiente positiva o negativa, viene establecida por los signos de $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$.



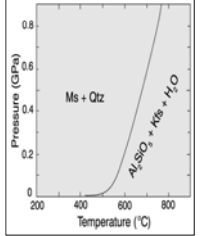
Tema 4 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Ecuación de Clayperon

Pendiente de un Equilibrio de Fase Univariante:
Ecuación de Clayperon - Aplicaciones

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r S_{p,T}}{\Delta_r V_{p,T}}$$

Aplicación 2: Análisis de los equilibrios de Fase
b) Caso en que $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$ NO son constantes:

- ✓ El equilibrio NO viene definido por una recta, ya que la pendiente no es constante y depende de cómo varíen $\Delta_r S$ y $\Delta_r V$ con la presión y la temperatura.
- ✓ Este es el caso de reacciones que involucran gases y fluidos que al NO ser incompresibles, varían su volumen con la presión y por tanto el equilibrio sería curvo.
- ✓ Un caso típico son las reacciones metamórficas de hidratación y deshidratación.



Tema 5 - Parte 2 - Diagramas de Fase - Ecuación de Clayperon

Pendiente de un Equilibrio de Fase Univariante:
Ecuación de Clayperon - Aplicaciones

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r S_{p,T}}{\Delta_r V_{p,T}}$$

Representación

Aplicación 3:
Equilibrios susceptibles de ser utilizados como geobarómetros o geotermómetros

- ✓ Si $\Delta_r S \gg \Delta_r V$
 - ✓ El equilibrio dependerá fundamentalmente de la temperatura.
 - ✓ La reacción ocurrirá en un pequeño rango de temperatura y el equilibrio puede utilizarse para derivar condiciones de temperatura ("geotermómetros").
- ✓ Si $\Delta_r V \gg \Delta_r S$
 - ✓ El equilibrio dependerá fundamentalmente de la presión.
 - ✓ La reacción ocurrirá en un pequeño rango de presión y el equilibrio puede utilizarse para derivar condiciones de presión ("geobarómetros").