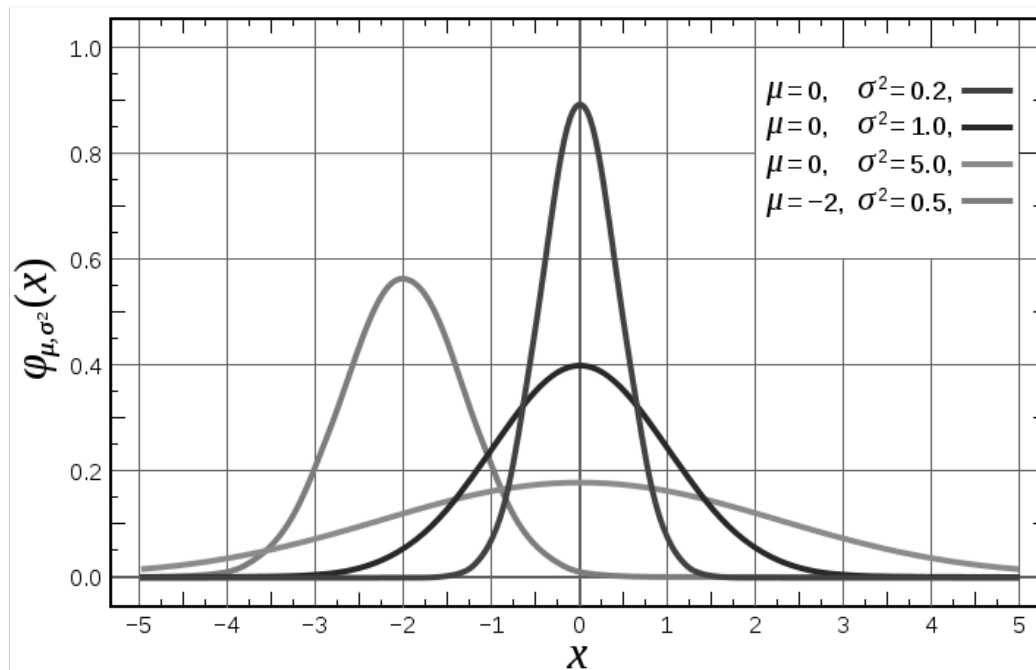


Teoría cinética de los gases

Distribución de probabilidad

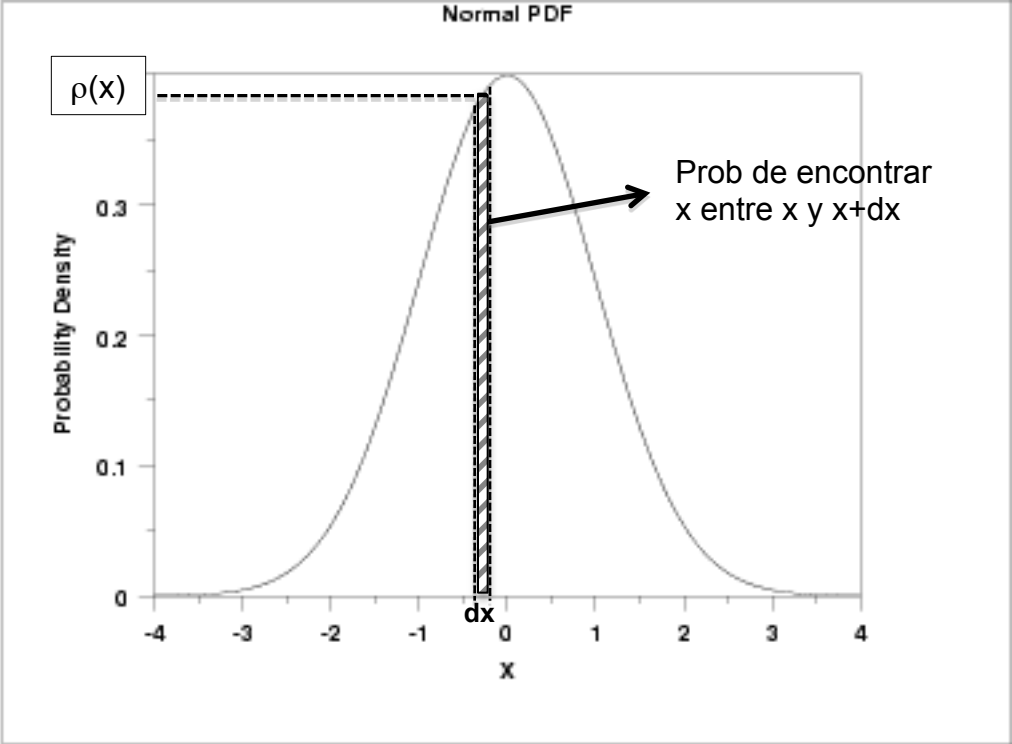
$$\rho(x)$$

Densidad de probabilidad de la variable aleatoria .
Da la probabilidad, por unidad de intervalo, de obtener la variable aleatoria entre y y $y+d$.



$$\rho(x)dx$$

Da la probabilidad, de obtener la variable aleatoria entre y y $y + d$.



$$\int_a^b \rho(x) dx$$

Da la probabilidad, de obtener la variable aleatoria entre a y b .

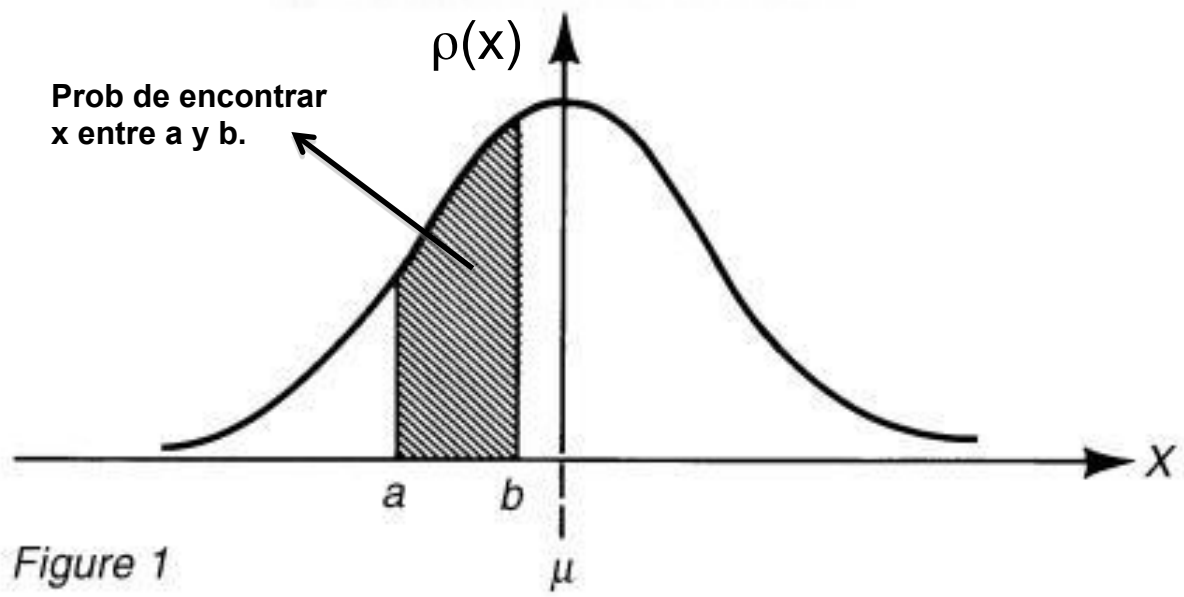
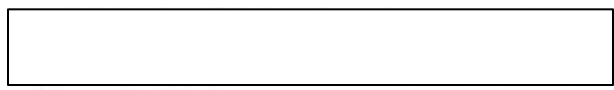
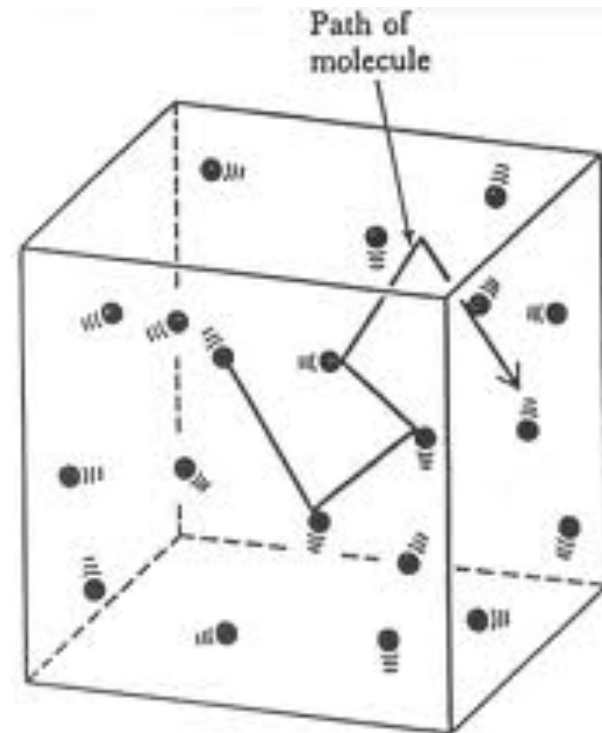


Figure 1

Teoría cinética de los gases

- El gas está formado por un número enorme de moléculas puntuales.
- Las moléculas se mueven en todas las direcciones y con todas las velocidades.
- Las moléculas no interaccionan entre sí excepto durante colisiones elásticas instantáneas.
- Las moléculas sufren colisiones elásticas con las paredes del recipiente.



A gas may be pictured as a collection of widely spaced molecules in continuous, chaotic motion.

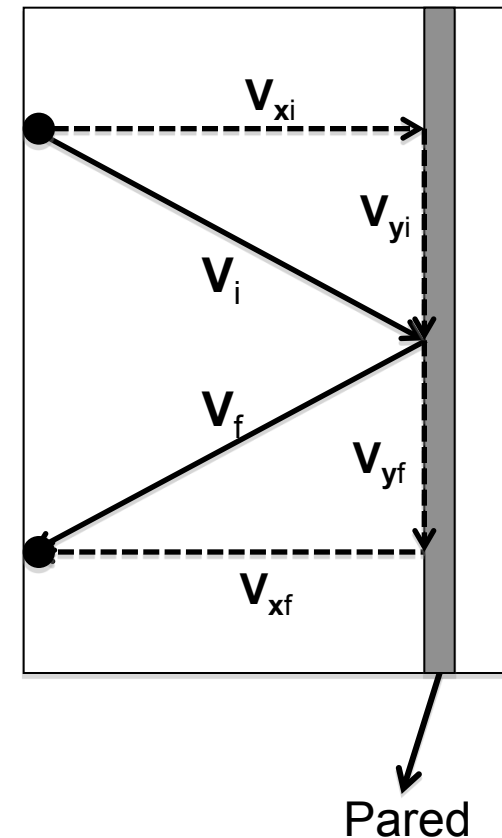
Interpretación molecular de la presión

$$v_{yf} = v_{yi} \Rightarrow \Delta p_y = 0$$

$$v_{xf} = -v_{xi} \Rightarrow \Delta p_x = -2m(v_{xf} - v_{xi}) = -2mv_{xi}$$

Cambio en la cantidad de mov de la partícula.

El cambio de p sobre la pared tiene igual magnitud y signo contrario.



Cambio de p_x de la pared debido a la colisión con la molécula con velocidad v_x

$$\Delta p^i = 2mv_x^i$$

Fuerza total sobre un objeto que sufre un cambio de $p = \Delta p_{tot}$ en un intervalo de tiempo Δt

$$F_{tot} = \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta t} = \frac{\sum \Delta p^i}{\Delta t}$$



Sumamos a todas las que chocan en el intervalo Δt .

Cuántas moléculas con velocidad v_x chocan contra la pared en un intervalo de tiempo Δt ?

Contra una superficie de área A chocan todas las moléculas que están en un volumen $v_x \Delta t A$.

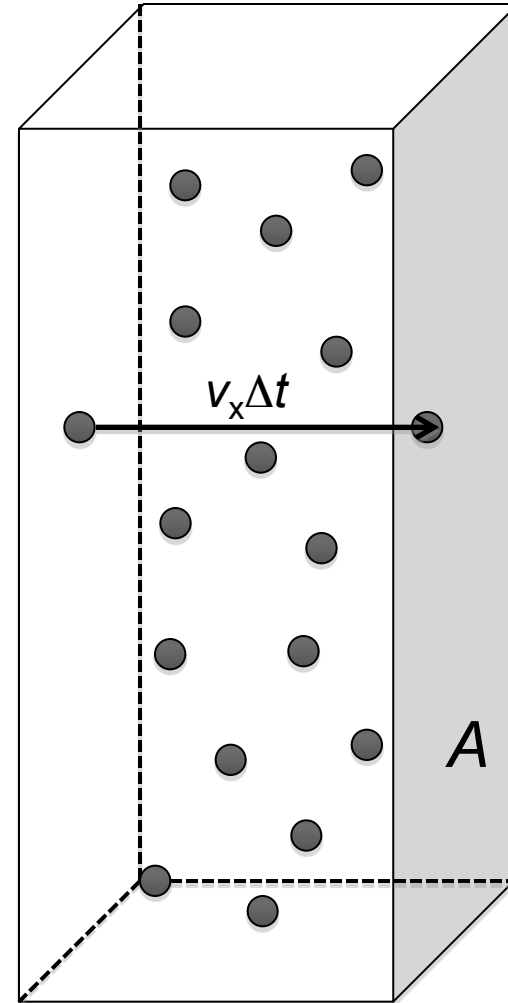
El número total de moléculas en ese volumen es

$$dN = \frac{N}{V} v_x A \Delta t$$

Por tanto el número de moléculas en ese volumen con velocidad e/v_x y v_x+dv_x son

$$dN_{v_x} = \underbrace{\rho(v_x) dv_x}_{\text{Prob de encontrar una molécula con velocidad } v_x} \frac{N}{V} v_x A \Delta t$$

Prob de encontrar una molécula con velocidad v_x



Cambio total en la cantidad de movimiento, observado en el intervalo Δt , debido a las colisiones con moléculas que tienen velocidades entre v_x y $v_x + dv_x$

$$\Delta p_{v_x} = \rho(v_x) dv_x \frac{N}{V} v_x A \Delta t \times 2m v_x = 2m \frac{N}{V} A \Delta t \rho(v_x) v_x^2 dv_x$$

Número de moléculas con esa v que chocan en ese intervalo

Cambio en la cantidad de movimiento de cada choque.

$$\Delta p_{tot} = 2m \frac{N}{V} A \Delta t \int_0^{\infty} \rho(v_x) v_x^2 dv_x = m \frac{N}{V} A \Delta t \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) v_x^2 dv_x$$

$$\Delta p_{tot} = m \frac{N}{V} A \Delta t \langle v_x^2 \rangle$$

$$F = \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta t} = m \frac{N}{V} A \langle v_x^2 \rangle$$

$$P = \frac{F}{A} = m \frac{N}{V} \langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

→ Energía cinética promedio de las moléculas de gas

$$PV = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon \rangle$$

$$N \langle \varepsilon \rangle = E_{kin}$$

→ Energía cinética total

$$PV = \frac{2}{3} E_{kin}$$

Comparando con la ecuación de estado del gas ideal

$$PV = \frac{2}{3} E_{kin} \longleftrightarrow PV = nRT$$



$$E_{kin} = \frac{3}{2} nRT$$
$$\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2} RT$$
$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

La temperatura absoluta de un gas ideal es una medida de la energía media de sus partículas

Distribución de velocidades

Maxwell: todas las direcciones son igualmente probables,
=> las distribuciones de velocidad en x, y y z son iguales.

$$\frac{dN_{v_x v_y v_z}}{N} = \rho(v_x) \rho(v_y) \rho(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\Phi(v)$$

$$\rho(v_x) \rho(v_y) \rho(v_z) = \Phi(v)$$

$$\frac{d\rho(v_x)}{dv_x} \rho(v_y) \rho(v_z) = \frac{d\Phi(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$



$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{d\rho(v_x)}{dv_x} \rho(v_y) \rho(v_z) = \frac{d\Phi(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

$$\frac{d\rho(v_x)}{dv_x} \rho(v_y) \rho(v_z) = \frac{d\Phi(v)}{dv} \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{1}{\rho(v_x)} \frac{d\rho(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{\Phi(v)} \frac{d\Phi(v)}{dv} \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{1}{v_x \rho(v_x)} \frac{d\rho(v_x)}{dv_x} = \frac{1}{v \Phi(v)} \frac{d\Phi(v)}{dv}$$

$$\frac{1}{v_x \rho(v_x)} \frac{d\rho(v_x)}{dv_x} = b$$

$$\frac{d\rho(v_x)}{\rho(v_x)} = b v_x dv_x$$

$$\ln(\rho(v_x)) = \frac{b}{2} v_x^2 + C$$

$$\rho(v_x) = A e^{\frac{1}{2} b v_x^2}$$

$$\Phi(v) = A^3 e^{\frac{1}{2} b v^2}$$

Ahora necesitamos encontrar los valores de las constantes A y b.

Para eso recurrimos a la condición de normalidad de la distribución de velocidades y a la expresión obtenida para la energía cinética molecular promedio.

Determinación de A y b

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{1}{2}bv_x^2} dv_x = A \left(\frac{2\pi}{-b} \right)^{1/2}$$

$$A = \left(\frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2}$$



$$\rho(v_x) = \left(\frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} e^{\frac{1}{2}bv_x^2}$$

$$\langle e_{kin} \rangle = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = 3\langle v_x^2 \rangle$$

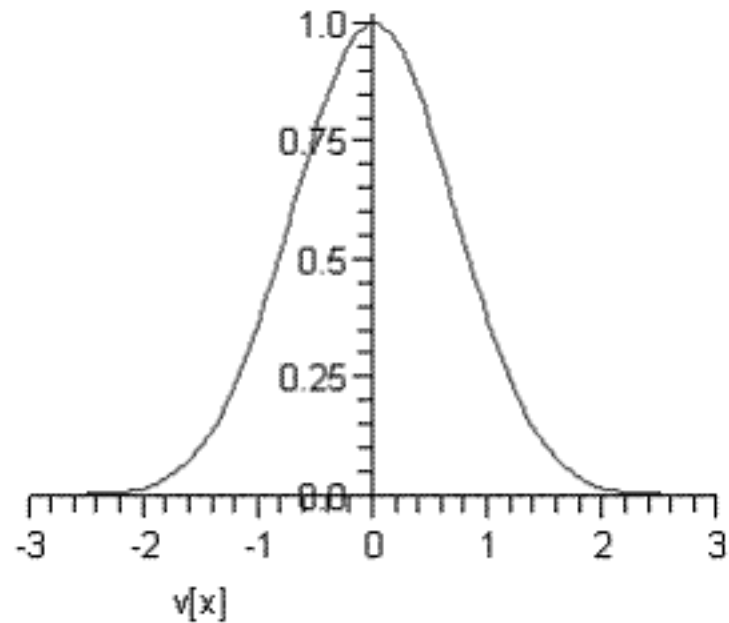
$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$



$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m}$$

$$-\frac{1}{b} = \frac{kT}{m} \Rightarrow b = -\frac{m}{kT}$$

$$\rho(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$



En una dimensión, la velocidad más probable es cero.

La probabilidad de tener una cierta velocidad v_x es igual a la probabilidad de $-v_x$.

A medida que la velocidad tiende a infinito su probabilidad tiende a cero.

Probabilidad de hallar una molécula con velocidad v_x en x , v_y en y y v_z en z

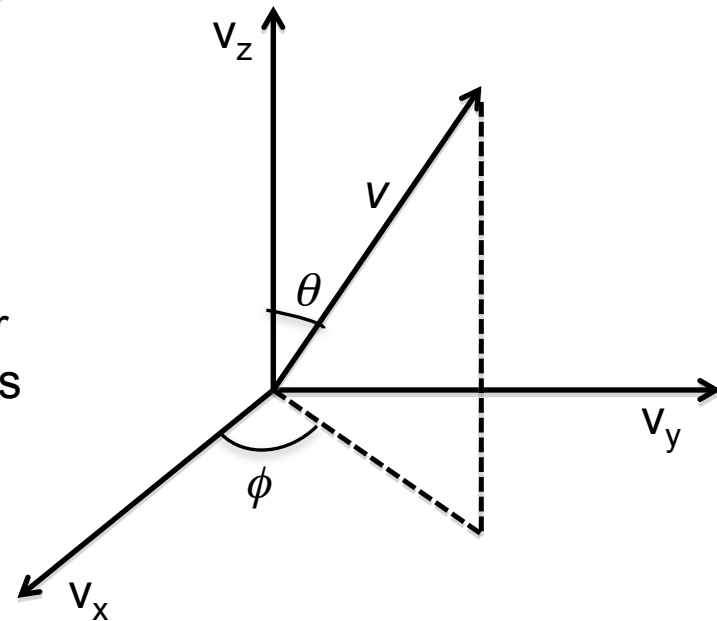
$$\rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\{v_x, v_y, v_z\} \Rightarrow \{v, \theta, \phi\}$$

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin(\theta) d\theta d\phi dv$$

Para hallar la probabilidad de encontrar una molécula con velocidad v , debemos integrar la distribución sobre todas las direcciones (θ y ϕ)

Espacio de las velocidades



Probabilidad de hallar una molécula con velocidad v apuntando en la dirección dada por los ángulos θ y ϕ :

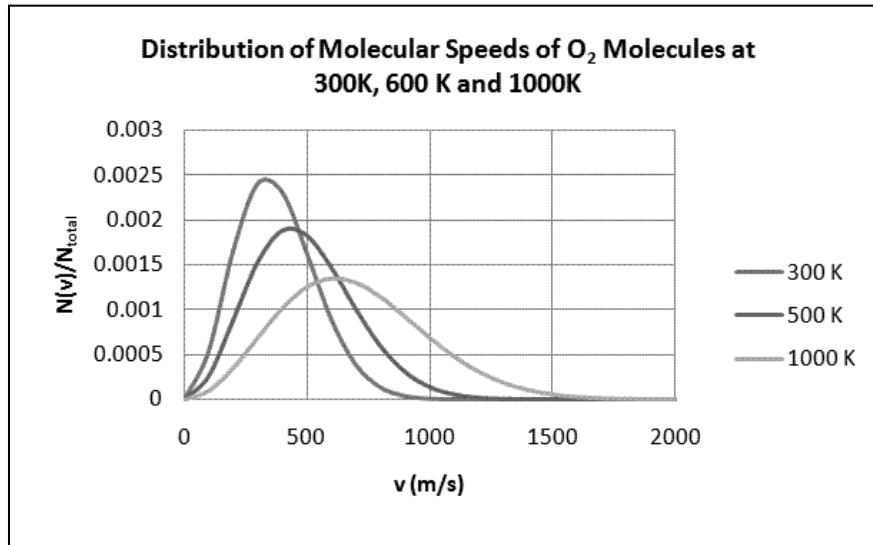
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \text{sen}(\theta) dv d\theta d\phi$$

Probabilidad de hallar una molécula con velocidad v con cualquier dirección:

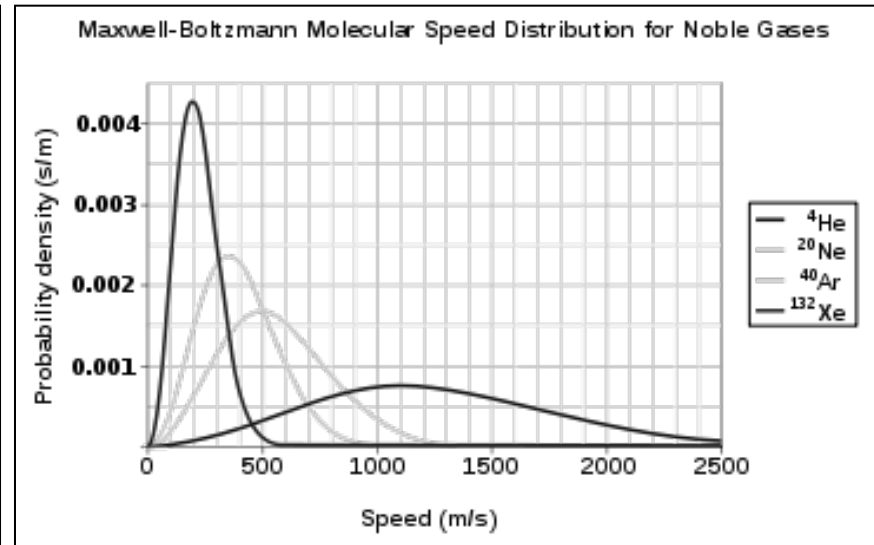
$$\rho_v(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \text{sen}(\theta) d\theta d\phi$$

$$\rho_v(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Distribución de las velocidades de Maxwell de Maxwell



A mayor temperatura, mayor es la probabilidad de hallar moléculas con grandes velocidades



A igual temperatura, las moléculas más pesadas se mueven más lentamente.

Velocidad más probable y velocidades medias

Velocidad más probable

$$\frac{d\rho_v(v)}{dv} = \frac{d}{dv} \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 0 \quad \longrightarrow \quad v_{MP} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

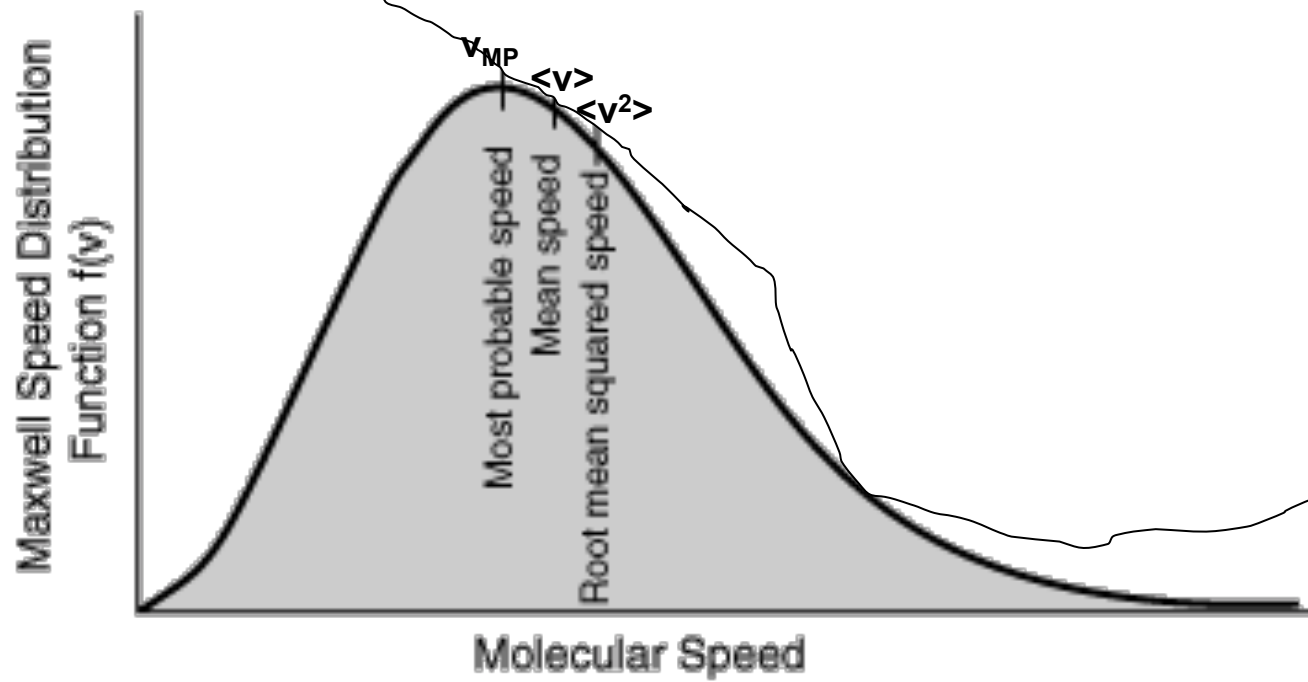
Velocidad media

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho_v(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Velocidad cuadrática media

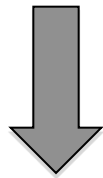
$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho_v(v) dv = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

Por qué la velocidad más probable es distinta de cero si en una dimensión la velocidad más probable es cero?



Distribución de energías translacionales

$$\rho_v(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$



$$\rho_v(v) dv = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = \rho_\varepsilon(\varepsilon) d\varepsilon$$

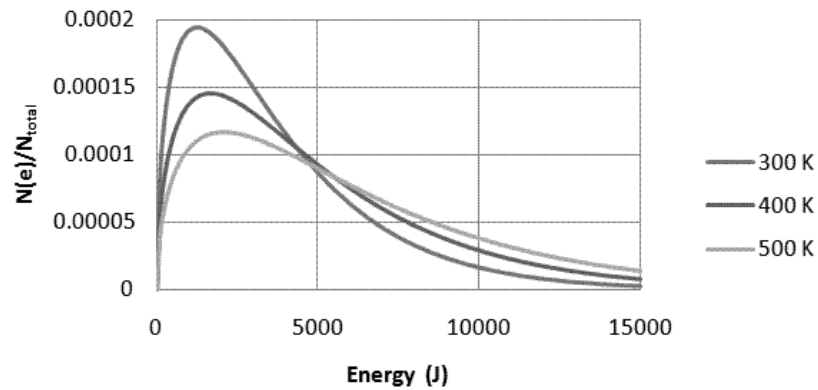
$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow d\varepsilon = mv dv$$

$$d\varepsilon = (2m\varepsilon)^{1/2} dv$$

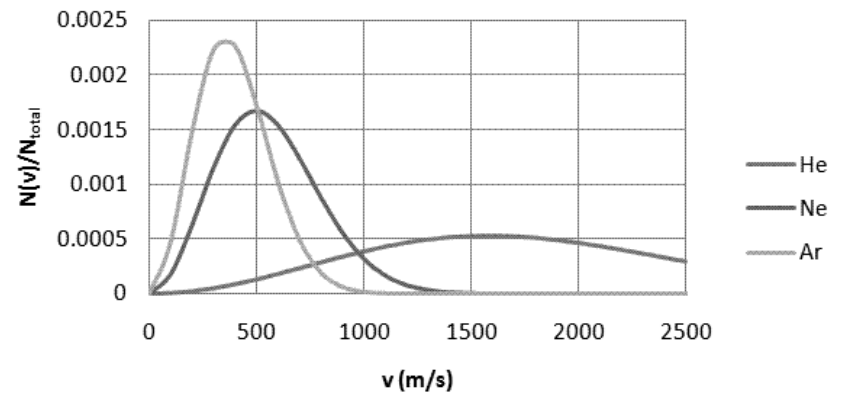
$$dv = \frac{1}{(2m\varepsilon)^{1/2}} d\varepsilon$$

Distribución de energías translacionales

Distribution of Molecular Energy of He Atoms at 300K, 400 K and 500K



Distribution of Molecular Speeds at 300 K of He, Ne and Ar Atoms



Termodinámica

Módulo I

Introducción

- ***“A theory is more impressive the greater is the simplicity of its premises, the more different are the things it relates, and the more extended its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made on me. It is the only physical theory of universal content of which I am convinced, that will never be overthrown.” A. Einstein.***

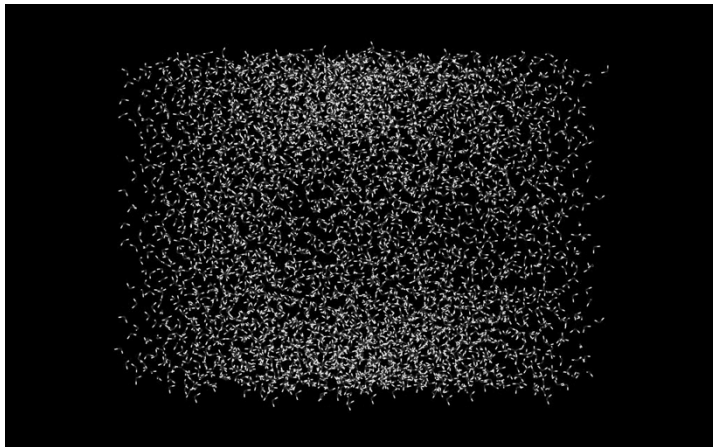
Termodinámica

- **Es la ciencia que estudia la transferencia de energía entre sistemas y sus consecuencias.**
- **Está basada en dos principios que son anteriores al establecimiento de la teoría atómica y molecular de la materia.**
 - **Primera ley: Mayer (1842) -Joule (1847) .**
 - **Segunda ley: Claussius (1850) -Kelvin (1851).**

Descripciones en termodinámica

● Microscópica

- Especifica el estado de c/u de las partículas de un sistema y sus interacciones.



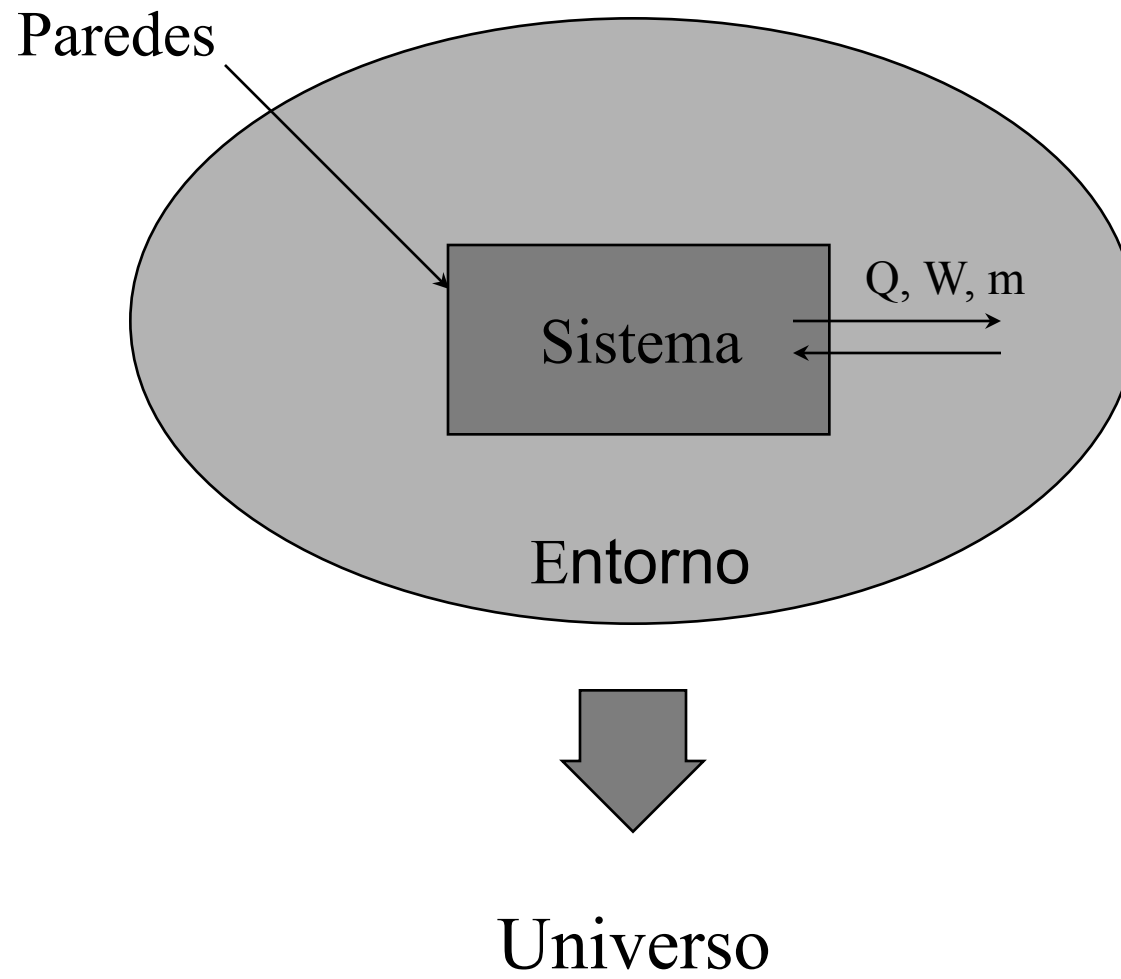
Estadística

● Macroscópica

- Especifica el valor de parámetros experimentalmente accesibles tales como T , P o V .



Sistemas termodinámicos



Paredes

- **Diatérmicas:** dejan transferir calor.
- **Móviles:** permiten intercambiar trabajo de exp-comp.
- **Permeables:** permiten intercambiar materia.
- **Adiabáticas:** $Q=0$. Sistema térmicamente aislado.
- **Fijas:** $W=0$. Sistema mecánicamente aislado.
- **Impermeables:** $\Delta m=0$. Sistema materialmente aislado.

Clasificación sistemas

Abierto



Cerrado



Aislado



Permeable

Impermeable

↓
Pueden intercambiar
Calor y trabajo

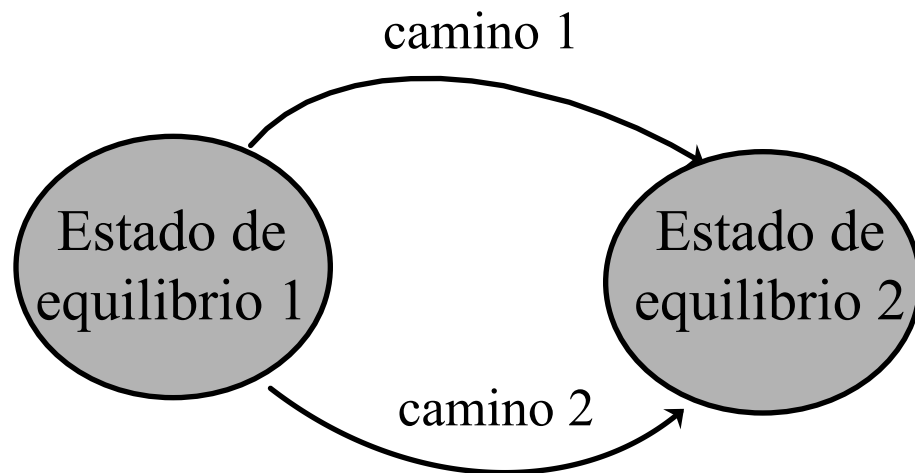
Impermeable

Adiabática

Fija

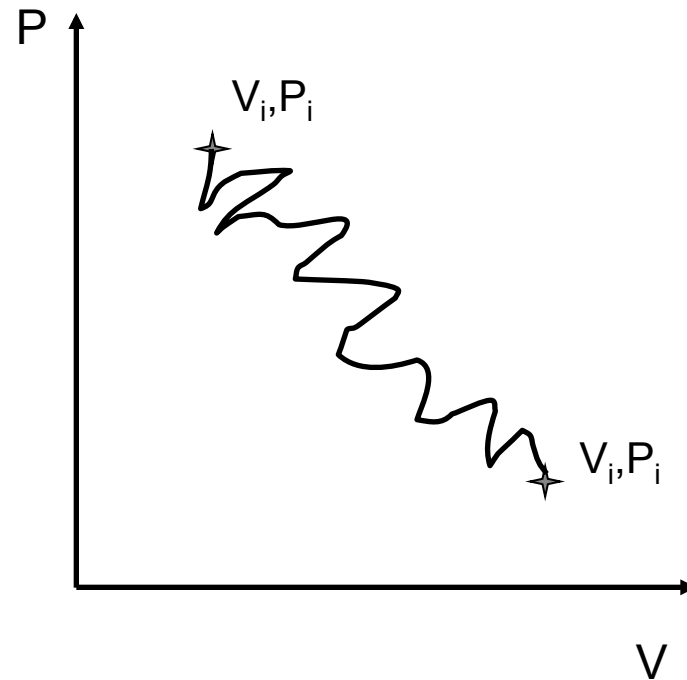
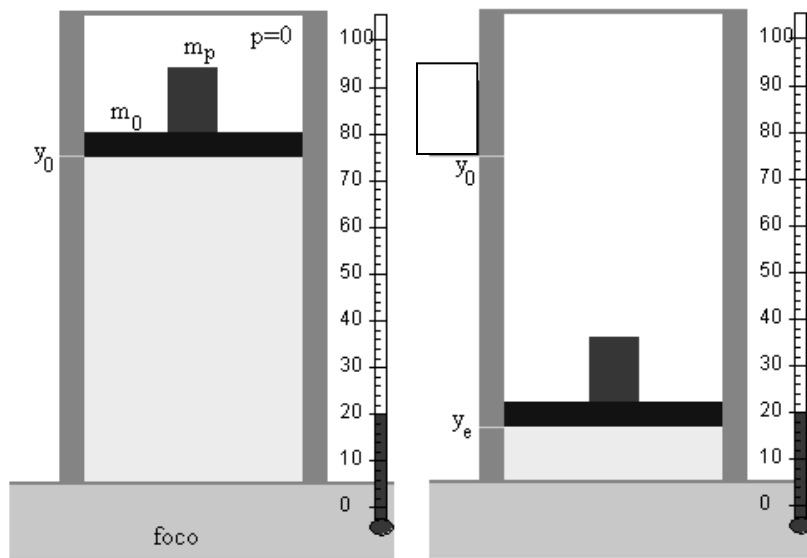
↓
Lo que ocurre con el sistema
no se transmite al entorno

Procesos y estados



- Variables macroscópicas, caracterizan el estado de un sistema. Ej: T, P, etc.
- ¿Cuándo creemos que hay equilibrio?
- Diferenciar estado de equilibrio y estado estacionario.
- Proceso: pasaje de un estado de equilibrio a otro
- Camino: sucesión de estados que ocurren durante un proceso.

Proceso irreversible

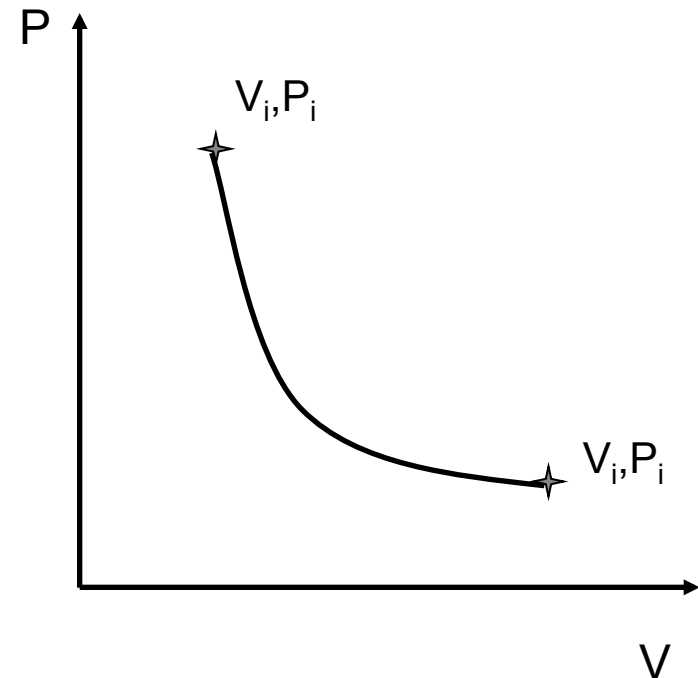


No puedo caracterizar el estado del sistema durante la transformación.
Las variables macroscópicas no tienen valores definidos.
No se pueden representar gráficamente.

Proceso reversible

- La presión sobre el émbolo se incrementa muy lentamente.
- En cada momento la P externa difiere en dP de la interna.
- El proceso es cuasi-estático.

Ej: compresión isotérmica reversible de un gas ideal



El sistema pasa por una sucesión de estados de equilibrio.
En todo momento las funciones de estado tiene valores definidos.

En general

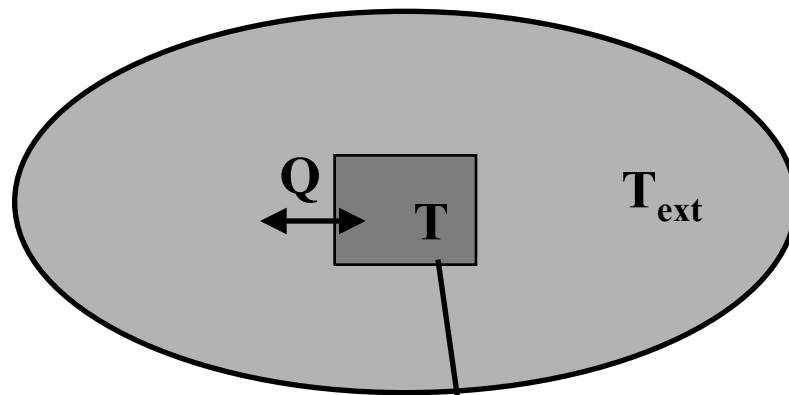
- **Procesos irreversibles:** existe desequilibrio dentro del sistema o hay desequilibrio entre sistema y entorno.
- **Procesos reversibles:** existe equilibrio interno en el sistema y el desequilibrio entre sistema y entorno es mínimo.
El sentido del proceso puede ser revertido cambiando infinitesimalmente las condiciones del entorno.
- **En la práctica:** durante los procesos reversibles las funciones de estado siguen teniendo valores definidos y siguen siendo válidas las ecuaciones de estado.

Otras clasificaciones para los procesos

- Isotérmico: $T = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Isobárico: $P = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Isocórico: $V = \text{cte}$ durante toda la transformación.
- Adiabático: $Q = 0$.
- Y hay más: isoentrópico, isoentálpico, etc.

Isotérmicos vs adiabáticos

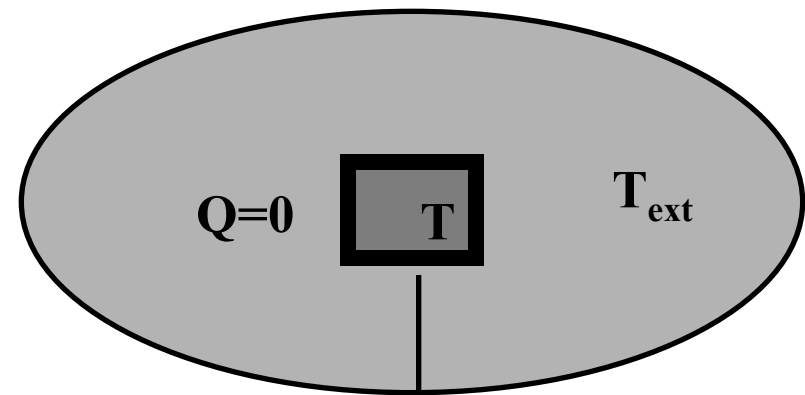
Isotérmicos



$$T = T_{ext}$$

Paredes diatérmicas
fijas o móviles

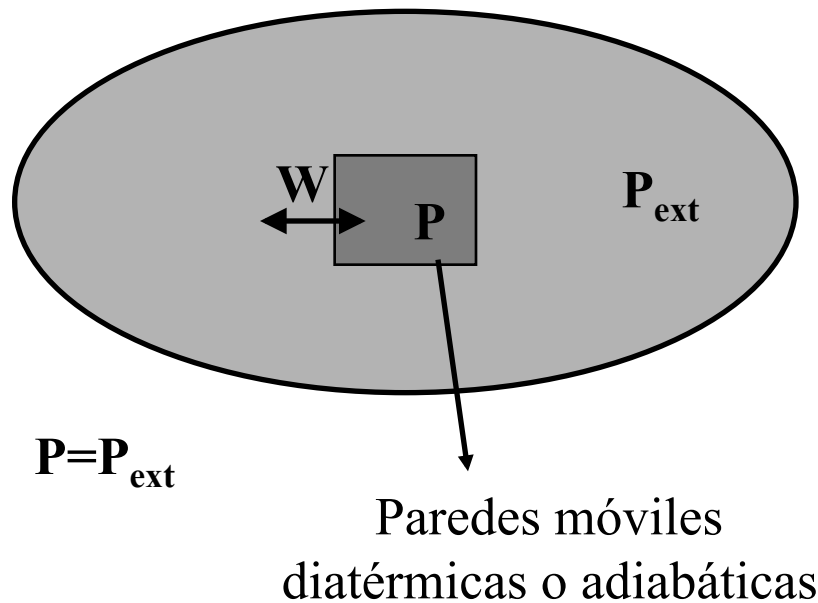
Adiabáticos



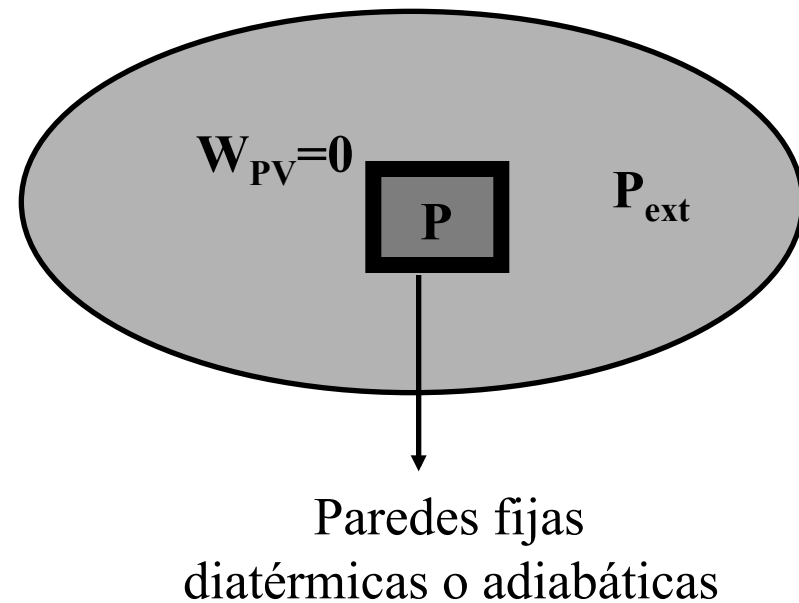
Paredes adiabáticas
fijas o móviles

Isobáricos vs isocóricos

Isobáricos



Isocóricos



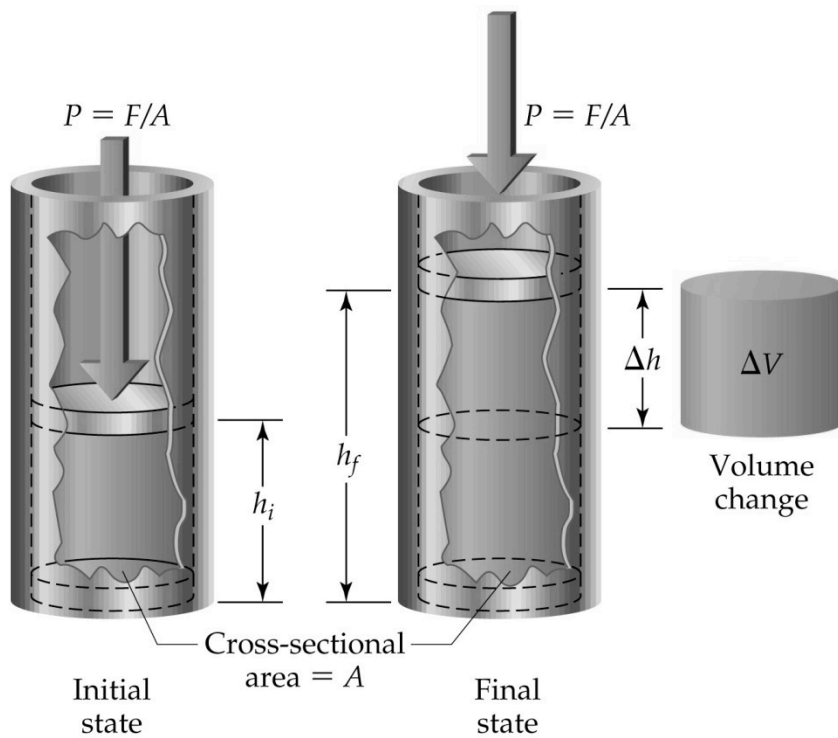
Trabajo

$$\delta w = \overline{\mathbf{F}} \cdot d\overline{\mathbf{r}}$$

● Trabajo:

- Expansión/compresión $\rightarrow w_{PV} \int P dV$
- Eléctrico $\rightarrow w_{elec} \int dq \cdot \Delta\phi$
- Superficial $\rightarrow w_{sup} \int \gamma \cdot dA$
- Otros.

Trabajo PV



$$\delta w_{PV} = \bar{\mathbf{F}} \cdot d\bar{\mathbf{r}}$$

$$|\delta w_{PV}| = P_{ext} A \cdot dx$$

$$|\delta w_{PV}| = P_{ext} dV$$

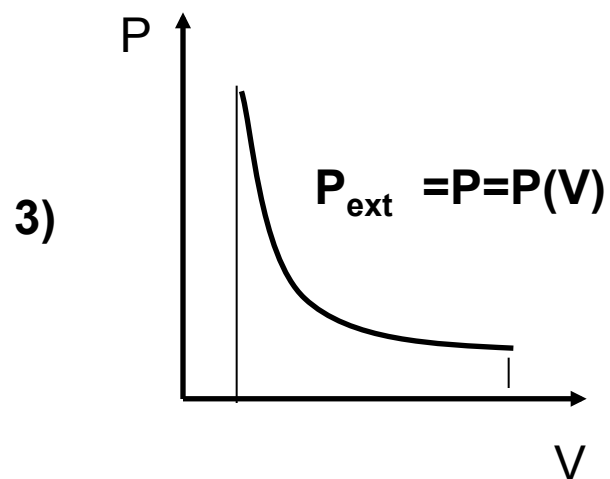
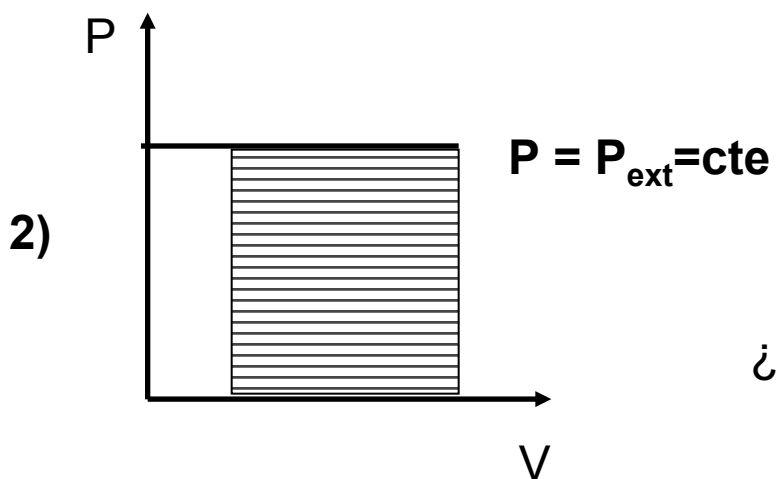
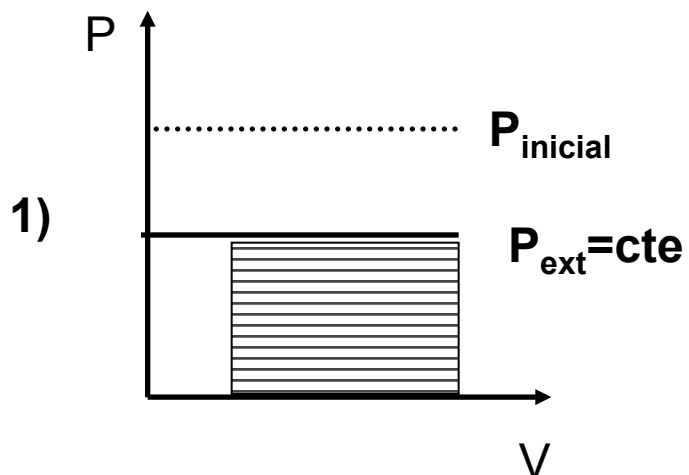
$$\delta w = -P_{ext} dV$$

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

Ojo con la integral de W

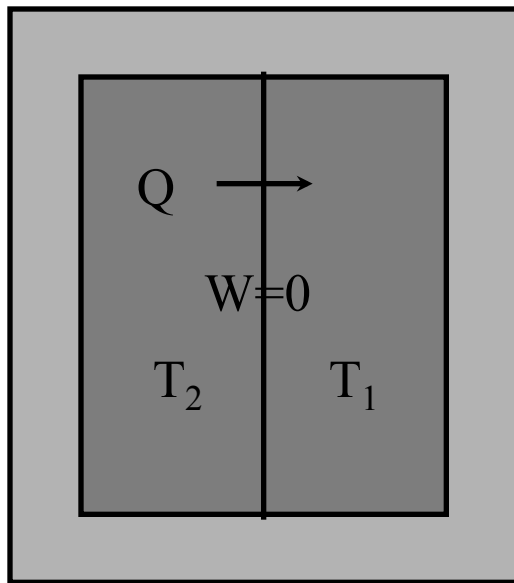
- Es una integral de línea
- Para resolverla tenemos que expresar a P_{ext} como función de V
 - 1) P_{ext} diferente de $P = \text{cte}$
 - 2) $P_{\text{ext}} = P = \text{cte}$
 - 3) $P_{\text{ext}} = P = \text{variable}$ (ej: expansión, compresión isotérmica)

Representación gráfica



¿Cómo realizo c/u de estos procesos?

Calor



$$T_2 > T_1$$

$$\delta q = C dT$$

$$\delta q_V = C_V dT$$

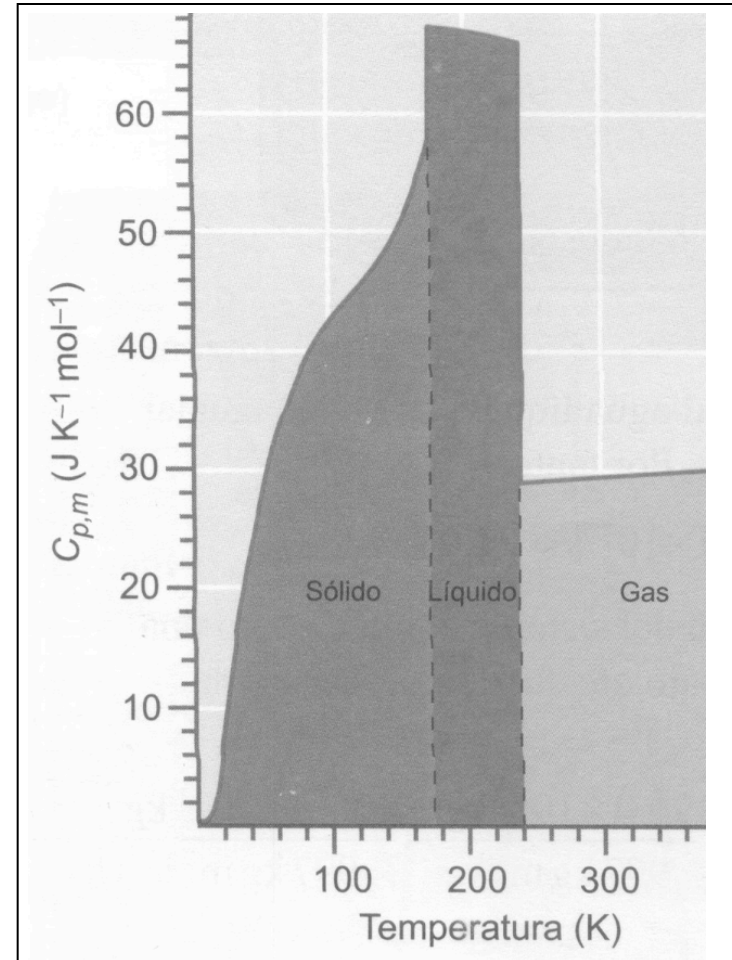
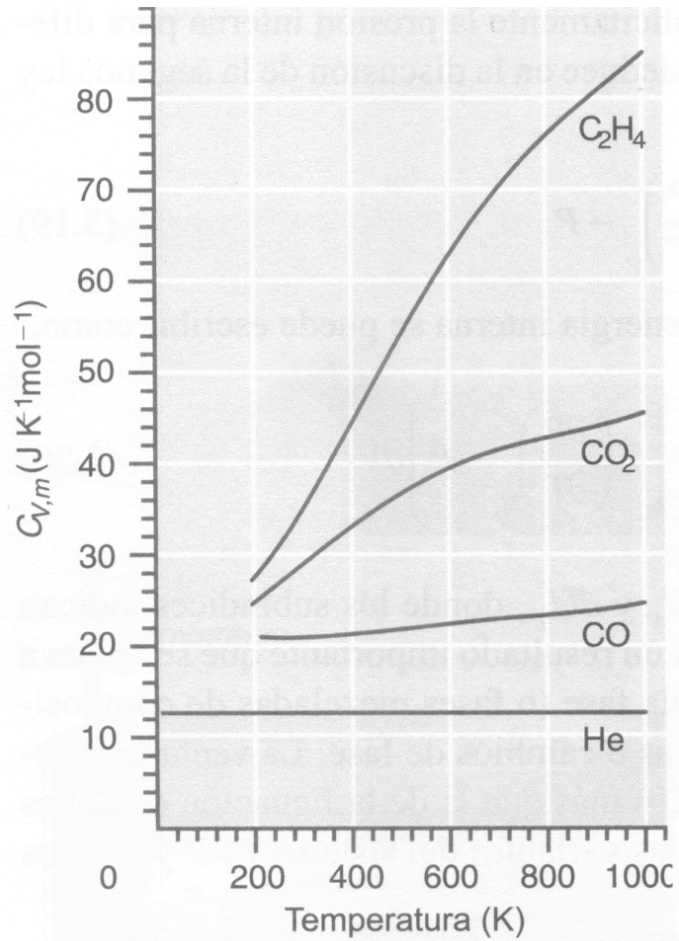
$$\delta q_P = C_P dT$$

$$C_\alpha = \frac{\delta q_\alpha}{dT}$$

Capacidad calorífica I

- **Es extensiva.**
 - Se definen las correspondientes propiedades intensivas dividiendo por m o por n .
- **Depende de cómo se entregue calor.**
 - No es igual a P constante que a V constante.
- **No está definida para procesos isotérmicos.**
 - Por ej cambios de fase, exp/comp isotérmica.
- **Depende de la sustancia.**
- **Depende del estado de agregación.**
- **En general depende de T .**

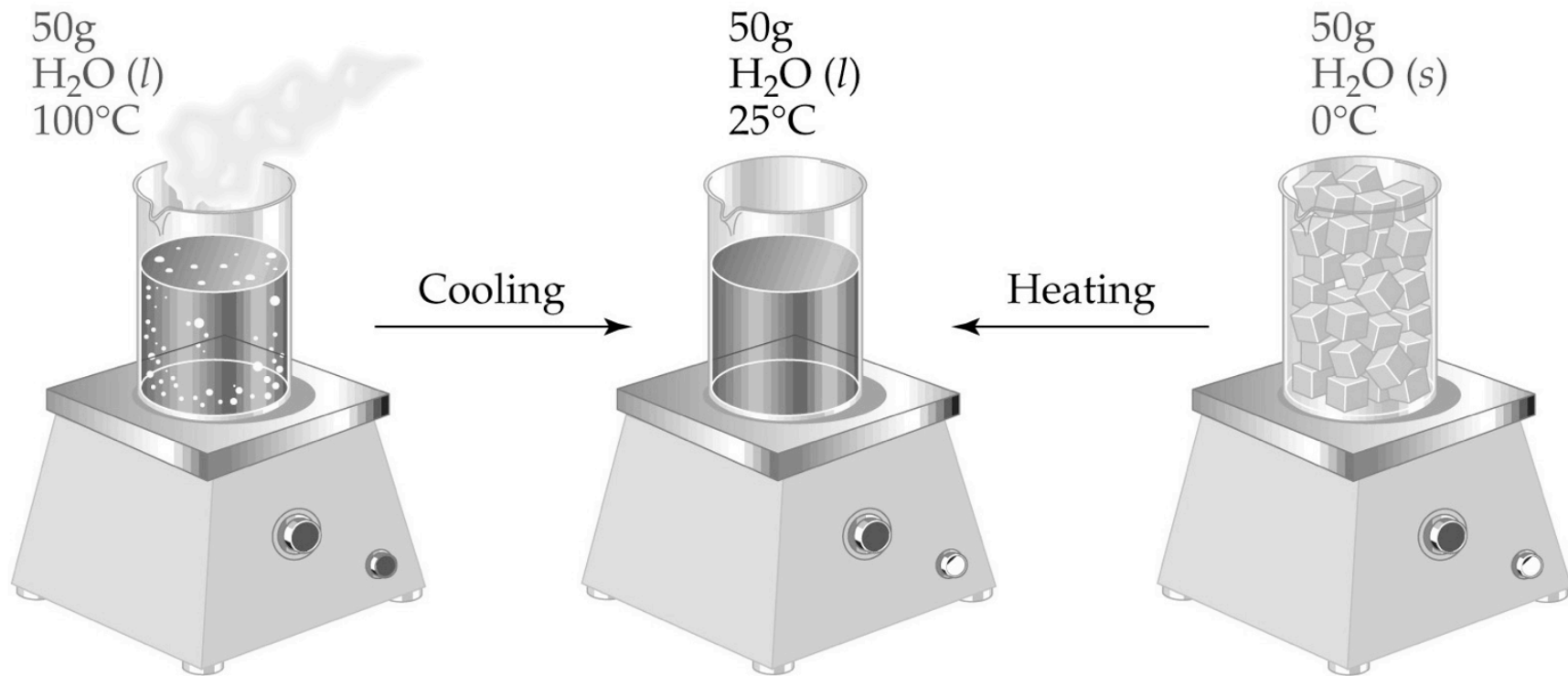
Capacidad calorífica II



Convención de signos

<p>$Q > 0$</p> <p>El sistema absorbe calor del entorno</p>	<p>$W > 0$</p> <p>El entorno hace trabajo sobre el sistema</p> <p>El sistema “absorbe” trabajo</p>
<p>$Q < 0$</p> <p>El sistema entrega calor al entorno</p>	<p>$W < 0$</p> <p>El sistema hace trabajo sobre el entorno.</p> <p>El sistema “entrega” trabajo.</p>

Funciones de estado I



Funciones de estado

- El estado del sistema se caracteriza por los valores de ciertas variables (func de estado).
- ¿Cuántas funciones de estado existen?
- ¿Cuántas deben especificarse para indicar el estado del sistema?
- Propiedades extensivas
 - Proporcionales a la cantidad de materia.
Ej: m , n , V .
- Propiedades intensivas
 - Independientes de la cantidad de materia.
Ej: ρ , T , $[X]$.

Cambios en las funciones de estado

- Estado inicial: T_i, V_i, P_i, ρ_i , etc.
- Estado final: T_f, V_f, P_f, ρ_f , etc.
- Cambios al ir desde el estado inicial al final:
 $\Delta T = T_f - T_i$
 $\Delta V = V_f - V_i$
 $\Delta P = P_f - P_i$
 $\Delta \rho = \rho_f - \rho_i$
etc.

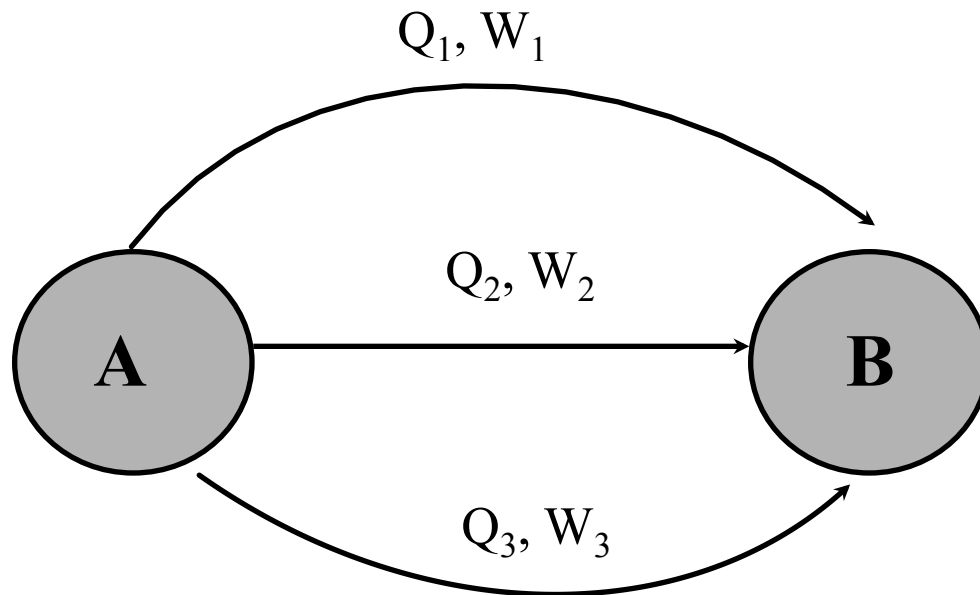


- El cambio de altura no depende del camino: A es una “función de estado”.
- La distancia recorrida depende del camino. D no es una “función de estado”

Primer principio

Existe una función de estado, E , tal que

$$\Delta E = Q + W$$



$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

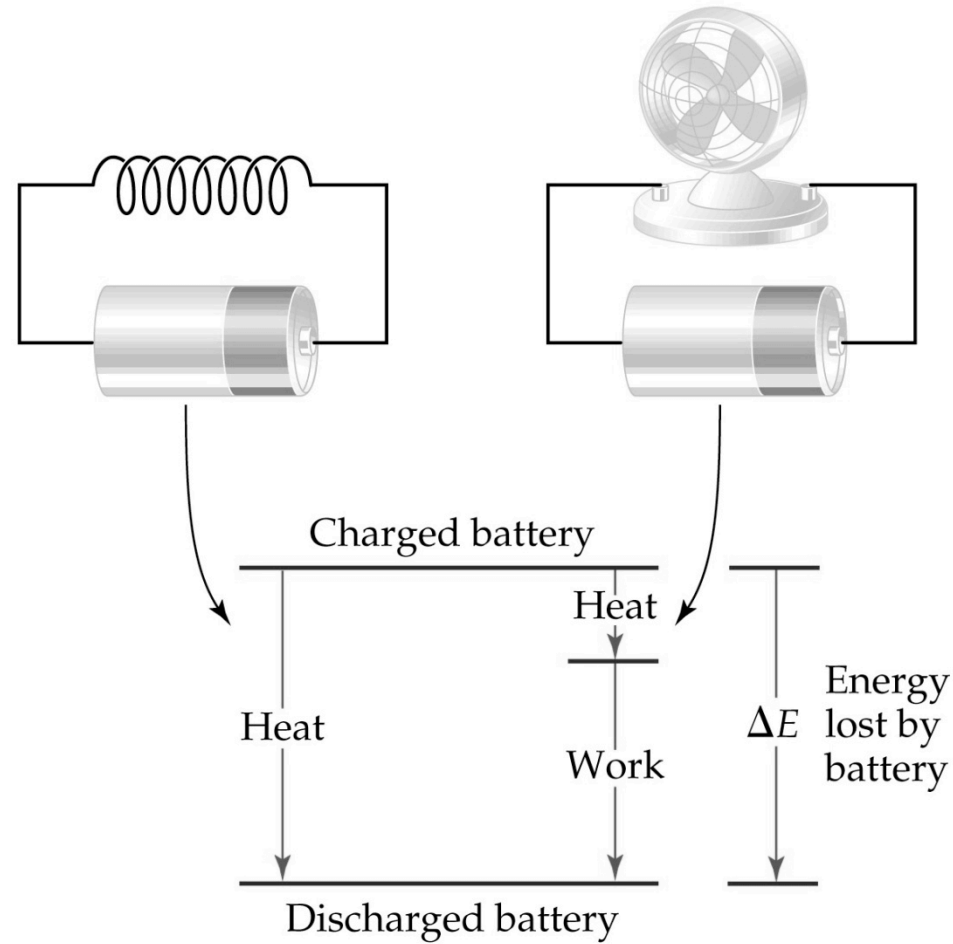
$$Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$$

$$Q_1 + W_1 = Q_i + W_i$$

Porque ...

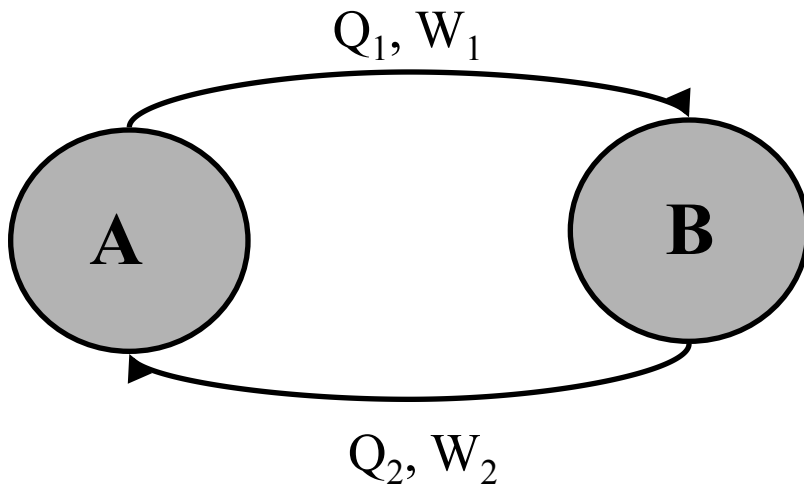
$$Q_i + W_i = E_B - E_A = \Delta E$$

W y Q son formas de transferir E



Proceso cíclico

- Es un proceso que empieza y termina en el mismo estado del sistema



- $Q_1 + W_1 + Q_2 + W_2$
- $= Q_{\text{total}} + W_{\text{total}}$
- $= \Delta E$
- $= 0$ porque E es función de estado...
- y el sistema empieza y termina en el mismo estado.

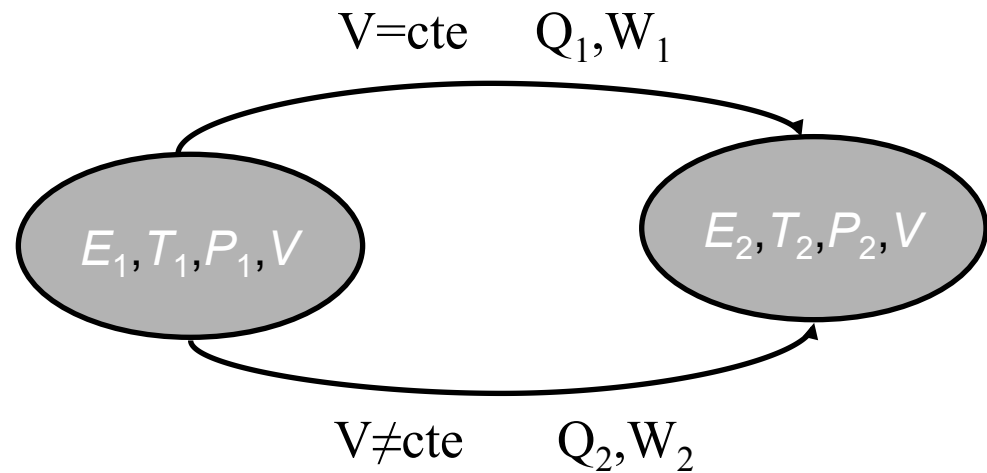
Transformación a V constante

$$\Delta E = Q_V + W$$

$$W_{PV} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = 0$$

En ausencia de W^*

$$\Delta E = Q_V$$



$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = Q_1$$

ΔE no es igual a Q_2

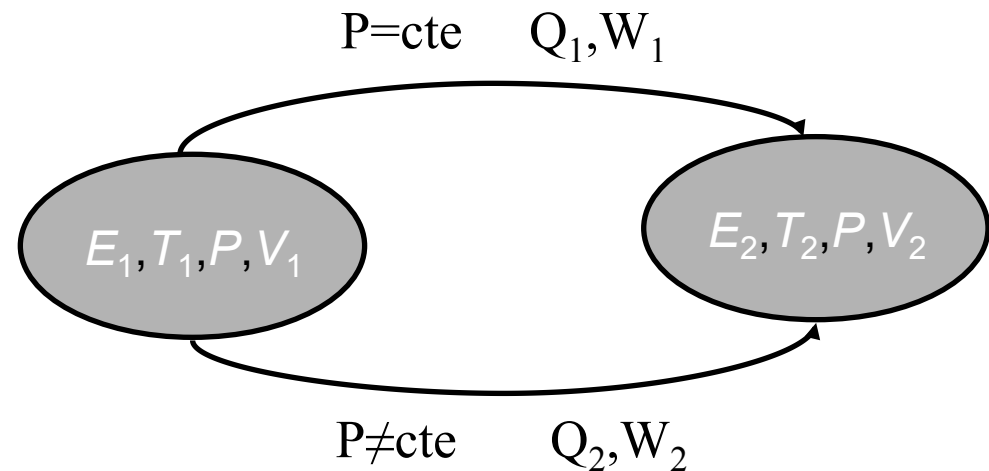
Transformación a P constante

$$Q_P = \Delta E - W$$

$$W_{PV} = -\int_{V_i}^{V_f} P_{ext} \cdot dV = -\int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV$$
$$= -(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$Q_P = E_2 + P_2V_2 - (E_1 + P_1V_1)$$
$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

En ausencia de W^*



$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Delta H = Q_1$$

ΔH no es igual a Q_2

Gas ideal

- Ecuación de estado
 $PV=nRT$.
- *Las partículas del gas no interactúan entre si.*
- *Las partículas sólo tienen energía de movimiento*
 $E=1/N \sum 1/2mv^2$.
- *A mayor temperatura mayor energía de movimiento promedio.*

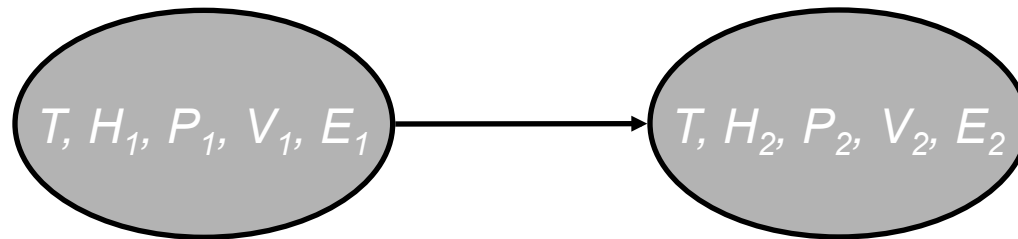
$$E = E(T)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V > 0$$

Entalpía de un gas ideal

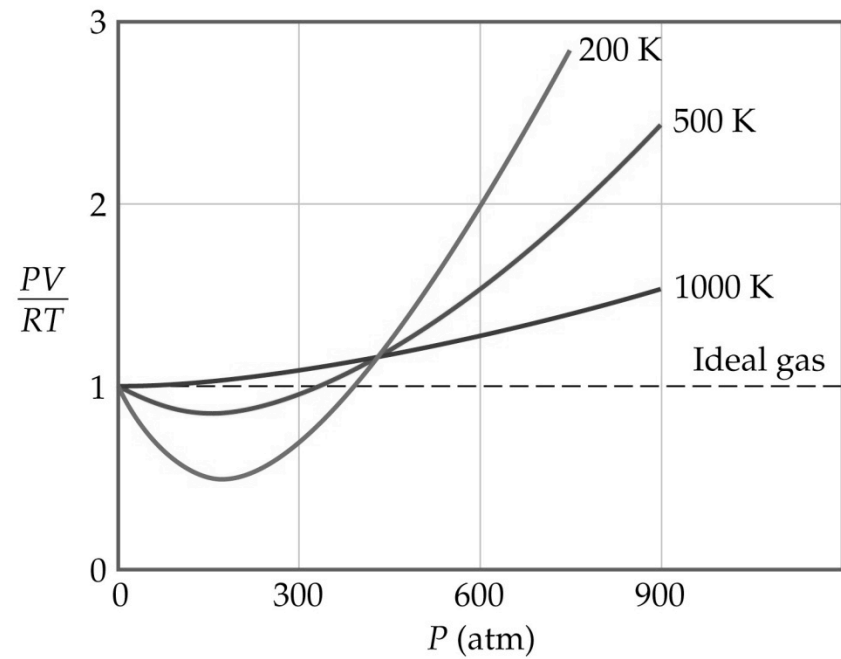
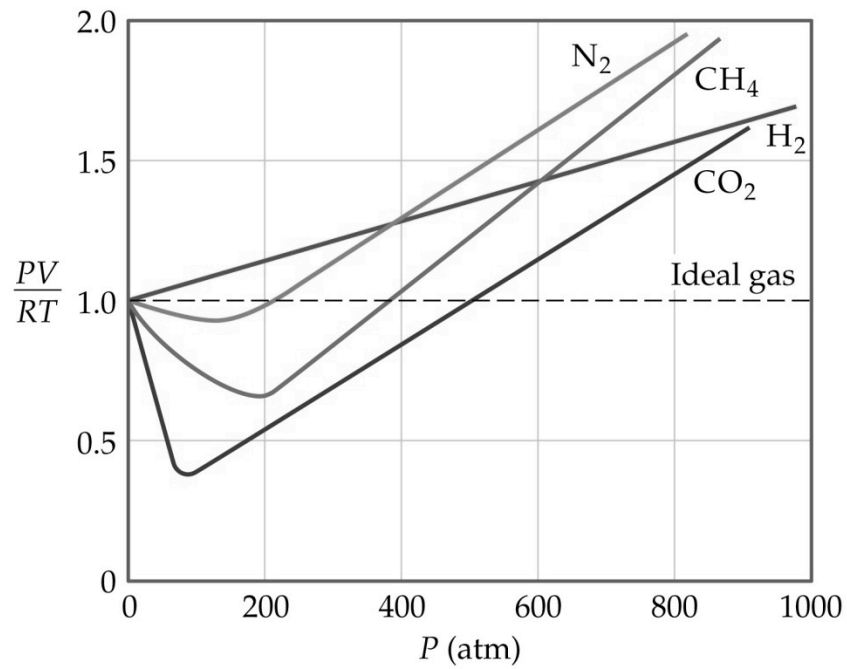
- Imaginamos un cambio de estado arbitrario entre dos estados de igual temperatura



$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \Delta E + nR\Delta T$$

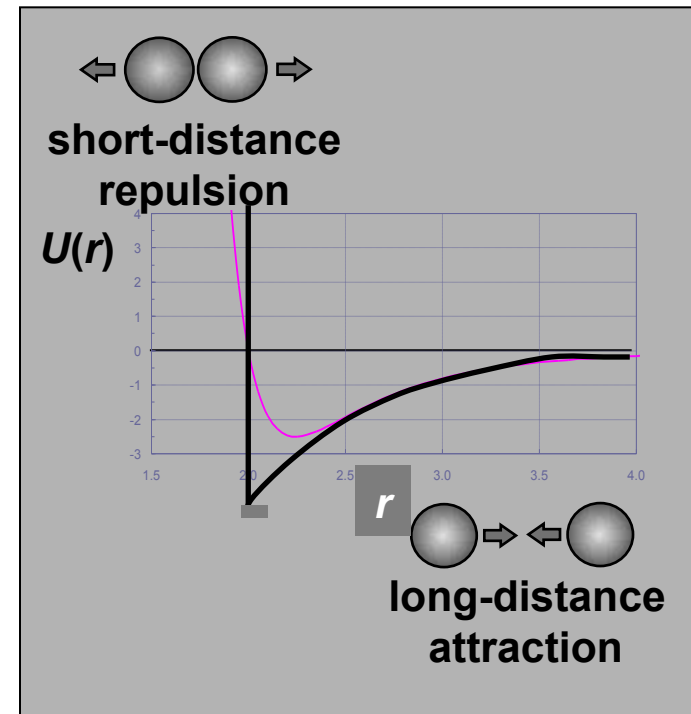
$$\Delta H = 0 \quad \Rightarrow \quad H = H(T)$$

Gases reales



Gas de Van der Waals

- Las fuerzas atractivas hacen que las colisiones con las paredes ocurran a velocidades menores.
- Las fuerzas repulsivas hacen que no todo el volumen del recipiente esté disponible.



$$P = \frac{RT}{(V - Nb)} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Gas de van der Waals II

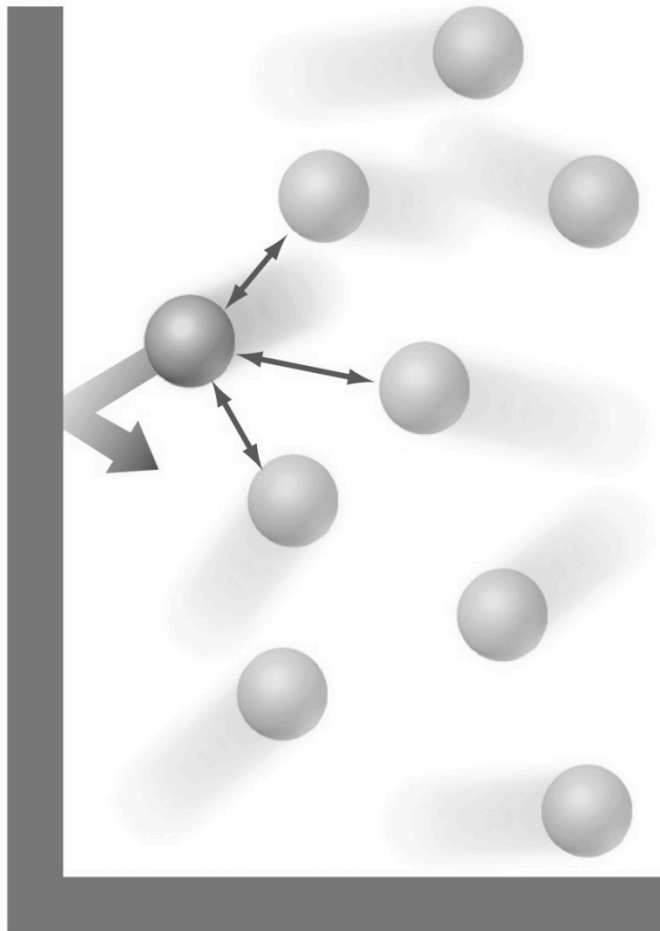
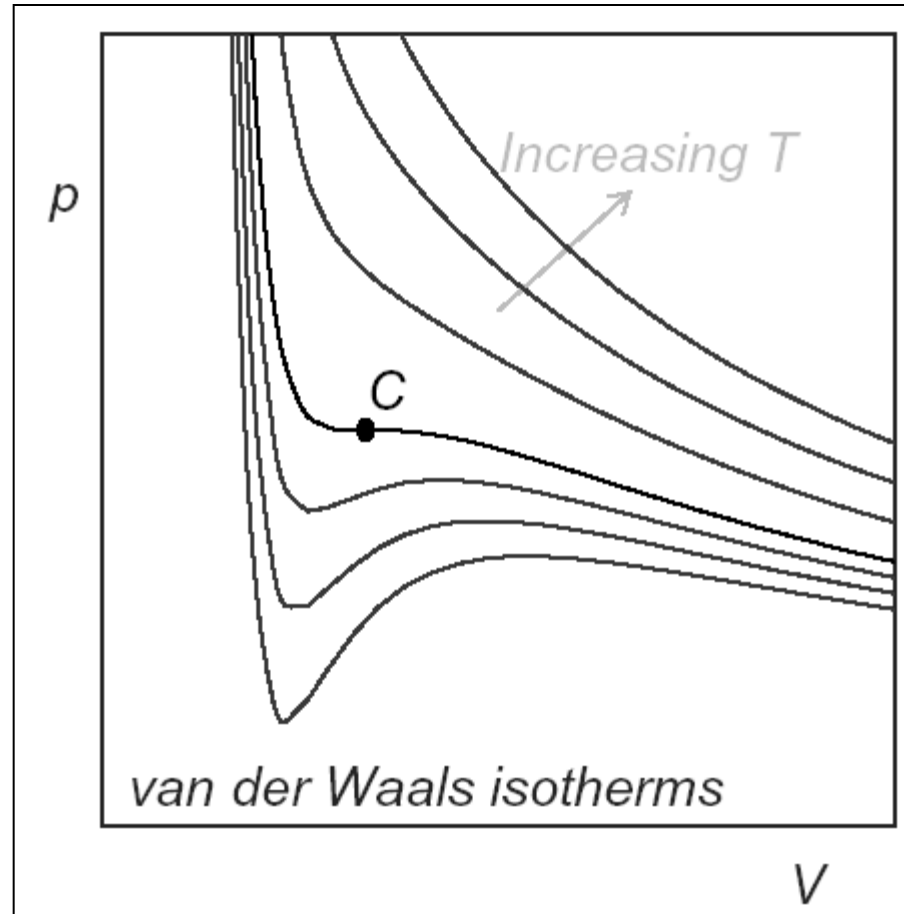


TABLE 10.3 van der Waals Constants for Gas Molecules

Substance	a ($\text{L}^2\text{-atm/mol}^2$)	b (L/mol)
He	0.0341	0.02370
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0510
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
H ₂ O	5.46	0.0305
CH ₄	2.25	0.0428
CO ₂	3.59	0.0427
CCl ₄	20.4	0.1383

Isotermas de van der waals



Factor de compresibilidad

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

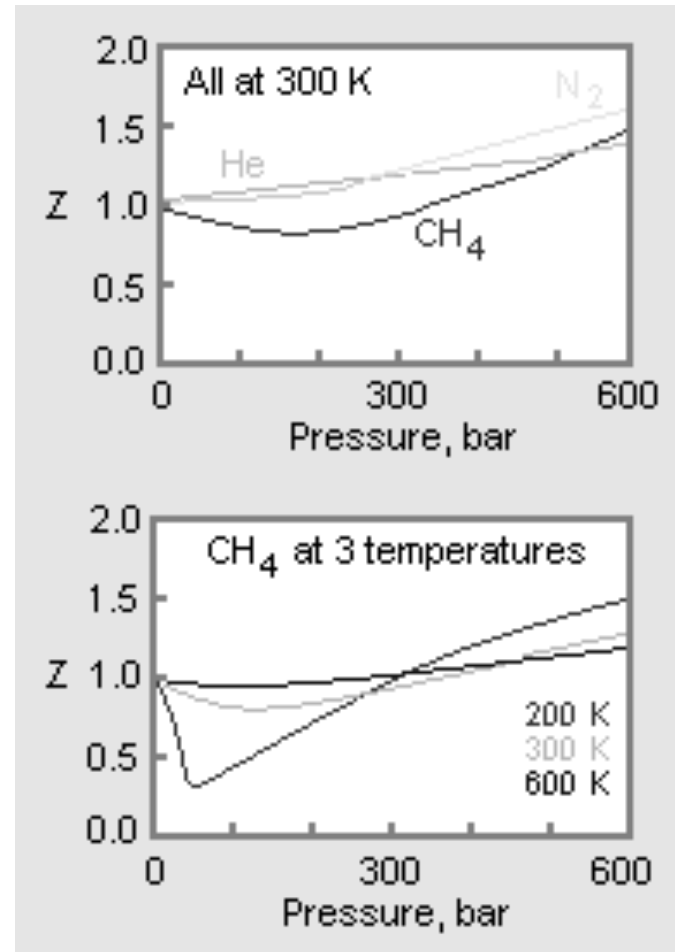
$$z = 1$$

Para el gas ideal

$$\lim_{\bar{V} \rightarrow \infty} z = 1$$

Para el gases reales

Sugiere que z puede expresarse en serie de potencias de $1/V$, alrededor de $1/V=0$



Desarrollo del virial

$$z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots$$

- Los coeficientes B, C y D son conocidos como el primer, segundo y tercer coeficiente del virial.
- Los coeficientes del virial varían de un gas a otro.
Para un dado gas, los coeficientes del virial varían con la temperatura.
- El valor numérico de los coeficientes debe ser determinado experimentalmente.
- El coeficiente B contiene la mayor parte de las correcciones para el comportamiento no ideal, por eso muchas veces la serie se trunca en el 2do término.

Capacidad calorífica II

¿ C_P y C_V son funciones de estado?

$$dE = \delta q + \delta w$$

Si $V = \text{cte}$

$$dE = \delta q_V = C_V dT$$



$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

Si $P = \text{cte}$

$$dH = \delta q_P = C_P dT$$



$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

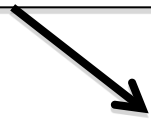
Relación entre C_P y C_V

$$H = E + PV$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Necesitamos una expresión para la derivada parcial de E respecto de T pero a P constante!

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$



Esta derivada no es la que necesitamos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

E como func de
 T y V

Para tenerla como func de T y P expresamos dV en func de T y P .

$$dE = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

$$dE = \left[C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T$$

Ésta es la derivada que necesitamos

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Expresión general válida para cualquier sustancia

Para el gas ideal

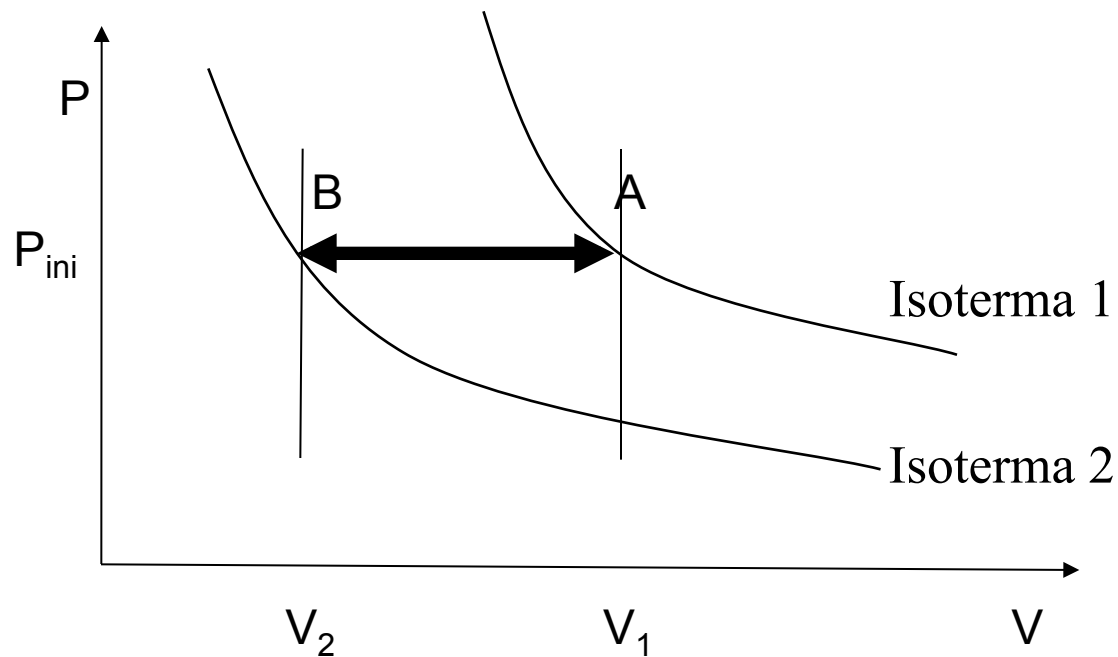
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$C_P = C_V + nR$$

$$\bar{c}_P = \bar{c}_V + R$$

Procesos de gases ideales

● Compresión-expansión reversible a $P = \text{cte}$



$$q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

$$w = -R(T_2 - T_1)$$

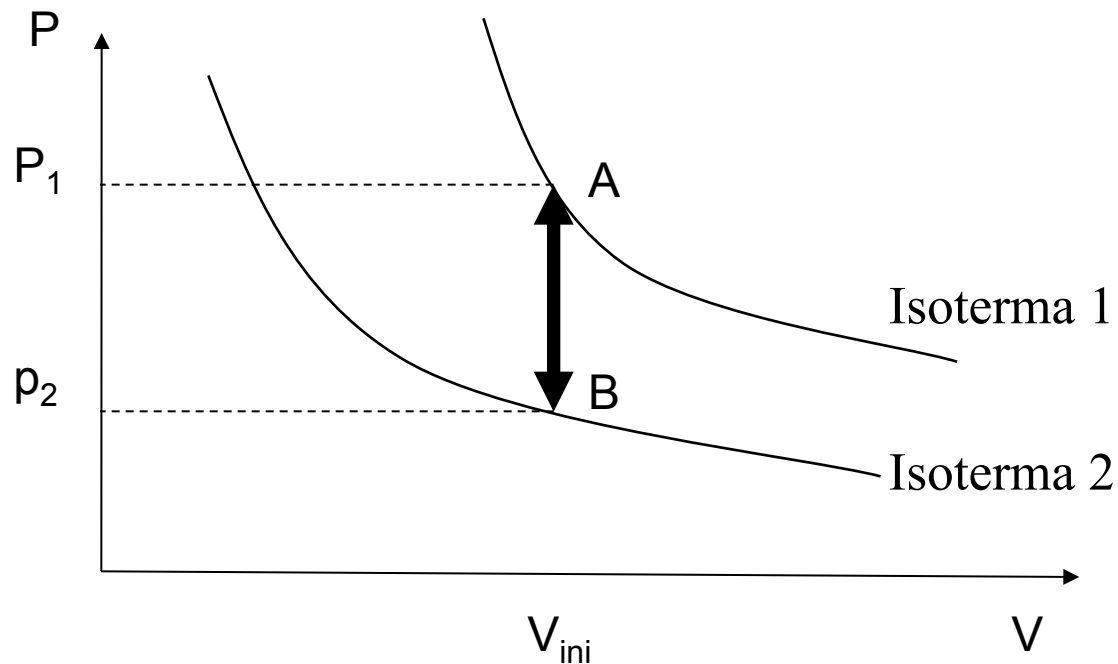
$$\Delta E = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$$

¿T aumenta o disminuye?

Procesos en gases ideales II

● Cambio de presión a $V = \text{cte}$



$$q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

$$w = 0$$

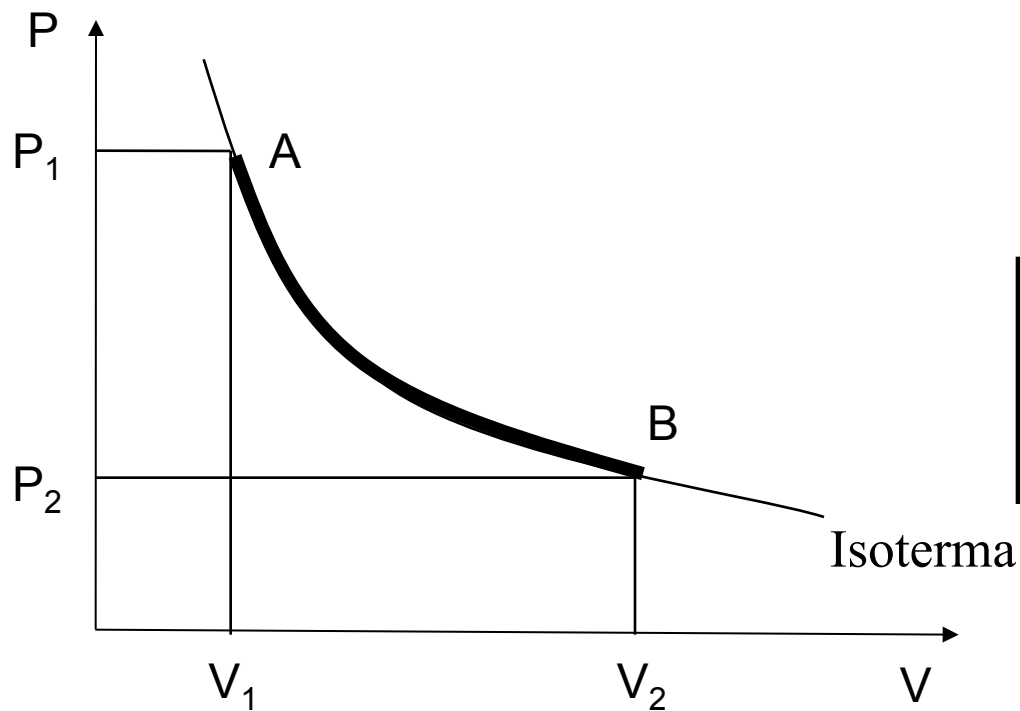
$$\Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

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

Comparar con los valores anteriores.

Procesos en gases ideales III

- Compresión-expansión reversible a $T = \text{cte}$



$$\Delta E = 0$$

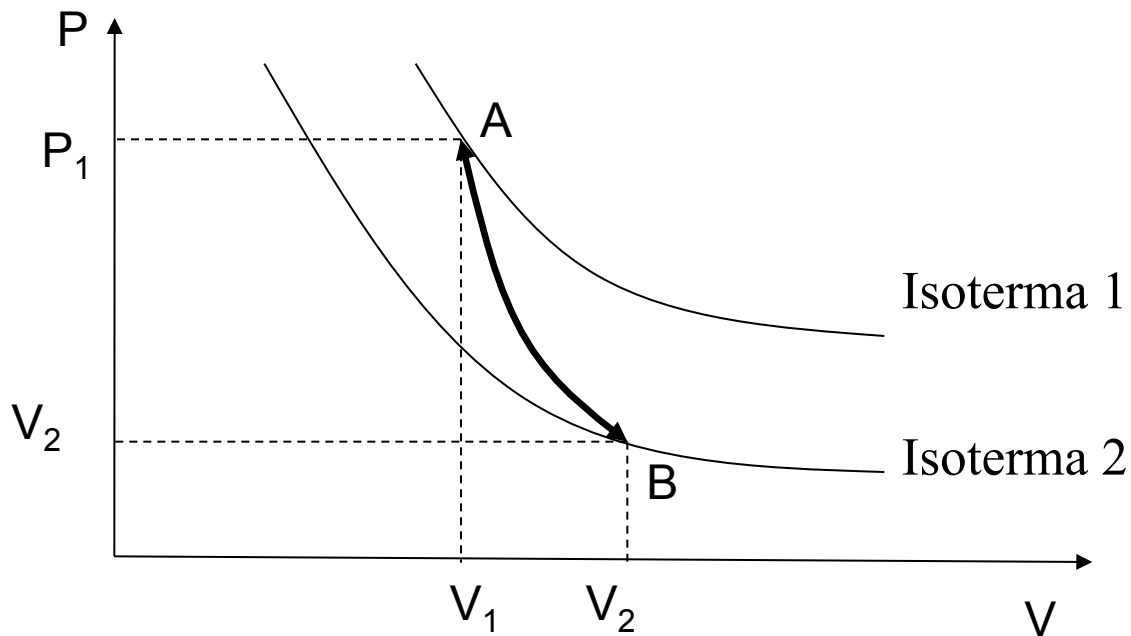
$$\Delta H = 0$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$q = -w$$

Procesos en gases ideales IV

● Compresión-expansión adiabática



$$q = 0$$

$$\Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

$$w = \Delta E$$

$$\Delta H = C_P (T_2 - T_1)$$

¿T aumenta o disminuye?

Exp-comp adiabática reversible de un gas ideal

$$dE = \delta w \longrightarrow \text{Porque } \delta q = 0$$

$$n\bar{c}_V dT = -pdV \longrightarrow \text{Porque } p_{\text{ext}} = p$$

$$n\bar{c}_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \longrightarrow \text{Empleando la ec de estado del gas ideal}$$

$$\bar{c}_V \frac{dT}{T} = -\frac{R}{V} dV$$

$$\bar{c}_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\bar{c}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\bar{c}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$\bar{c}_V \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + \bar{c}_V \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$(\bar{c}_V + R) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\bar{c}_V \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

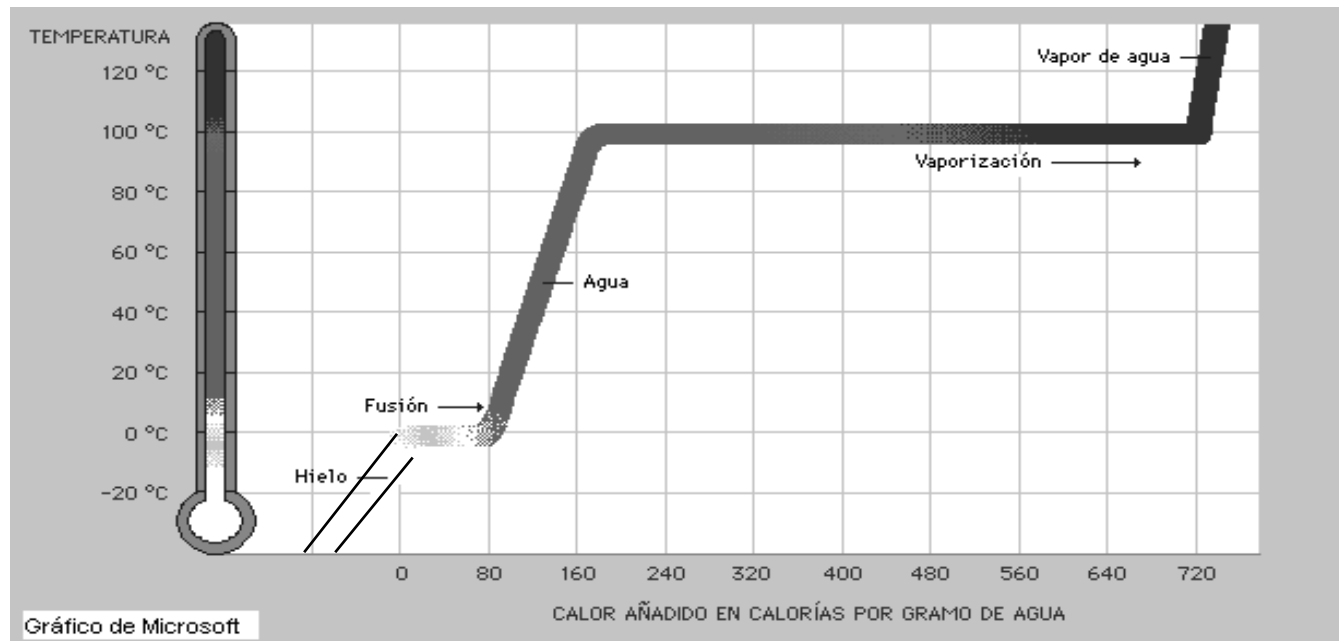
$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{\bar{c}_P}{\bar{c}_V} = \frac{5}{3}$$

Cualquier gas
que se comporte
idealmente

Gas ideal
monoatómico

Cambios de fase reversibles

- La temperatura y la presión se mantienen constantes.



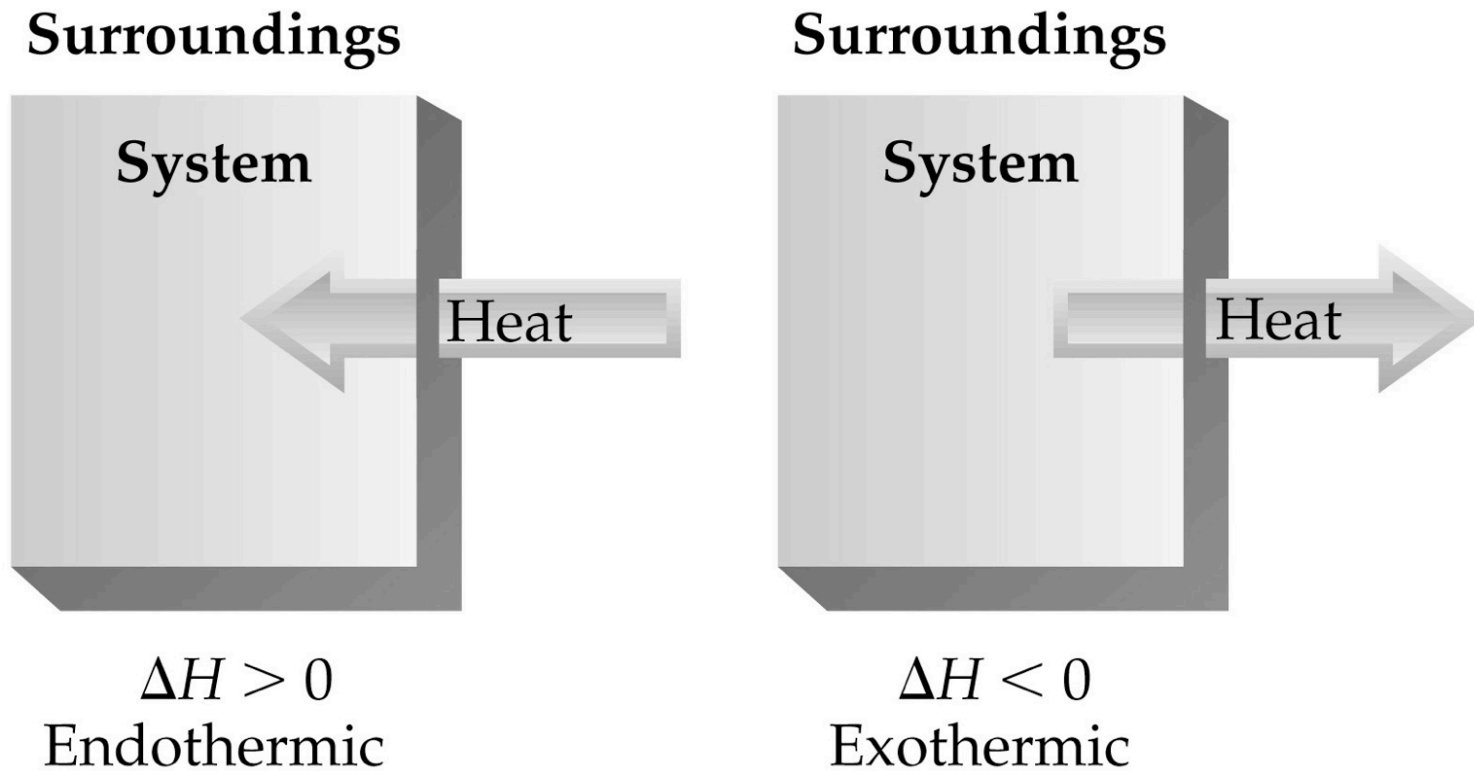
$$\Delta H_{ebu} = 6 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H_{vap} = 40.65 \text{ Kj/mol}$$

Termoquímica

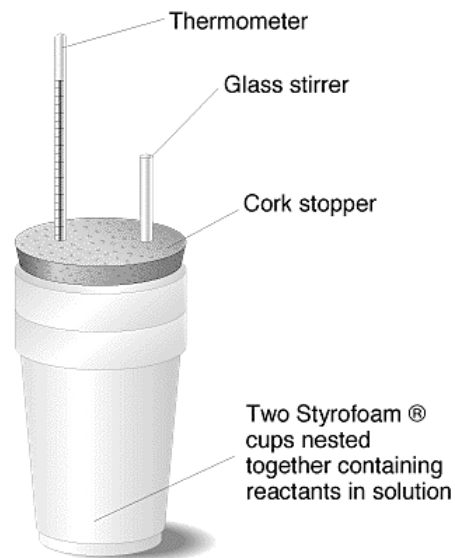
- Los reactivos y productos de una reacción química tienen distinta entalpía y energía interna.
- Por lo tanto las reacciones químicas van acompañadas de cambios de energía interna y de entalpía.
- A $T = \text{constante}$ estos cambios se manifiestan como calor absorbido o cedido por el sistema.
- La termoquímica estudia el calor puesto en juego en las reacciones químicas.

Definiciones

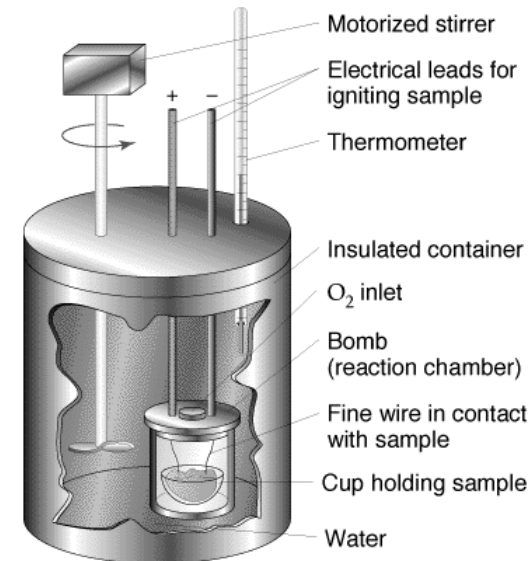


¿Cómo se mide el calor de una reacción?

Se utiliza un calorímetro que puede ser a $V=cte$ o $P=cte$



Calorímetro simple



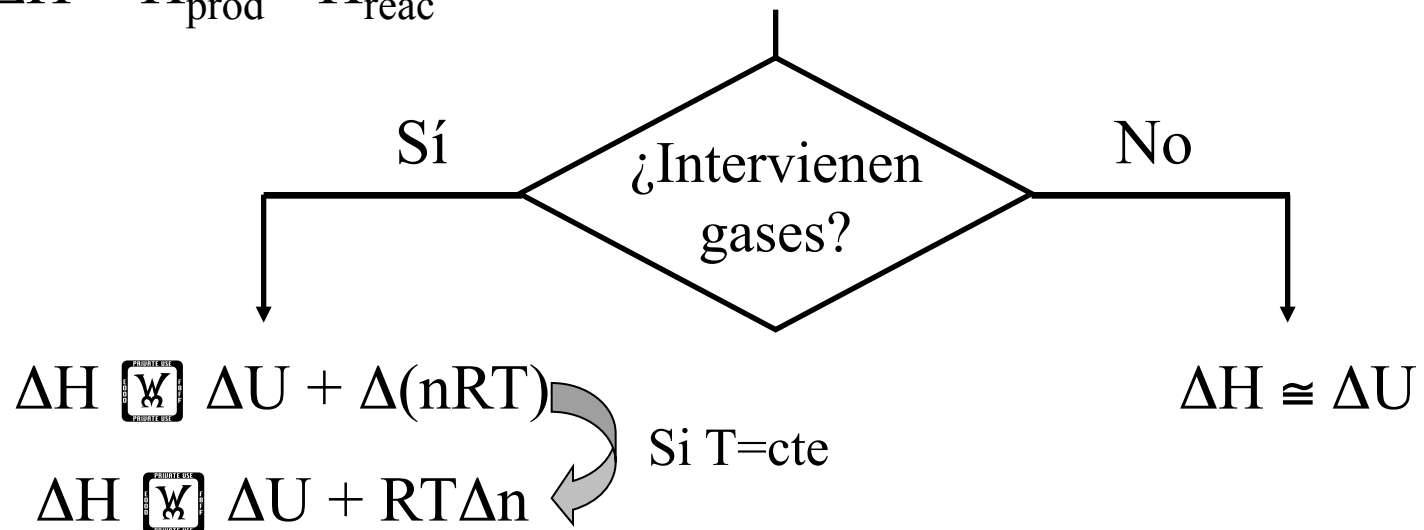
Bomba calorimétrica

¿Cómo de determina experimentalmente el ΔH de una reacción?

$$Q_v = \Delta U = U_{\text{prod}} - U_{\text{reac}}$$

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$



Entalpía de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entalpía de reacción, ΔH_r , como

$$\Delta H_r = H_{prod} - H_{react}$$
$$\Delta H_r = cH_C + dH_D - (aH_A + bH_B)$$

Si conociéramos las entalpías de A , B , C y D podríamos calcular la entalpía de reacción (relacionada con el calor de reacción).

Pero no se conoce las entalpía absoluta de ninguna sustancia.

Entalpías estándar

- Estado estándar de una sustancia:
 - forma más estable de la sustancia pura a la presión estándar (1 bar).
 - depende de la temperatura.
 - Ej: agua a 25°C líquido, a 150°C gaseoso.
- Entalpía de formación de una sustancia (ΔH_f°):
 - entalpía de reacción para la formación de un mol de la sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en sus estados estándar.

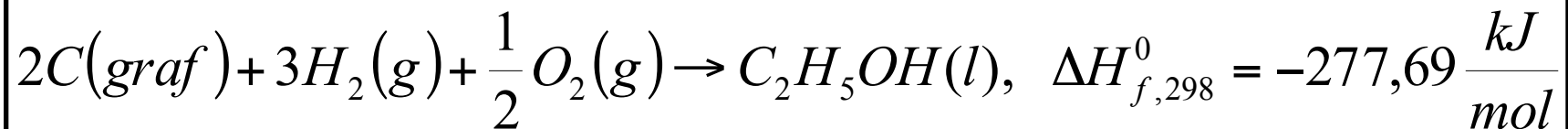


Tabla de entalpías de formación

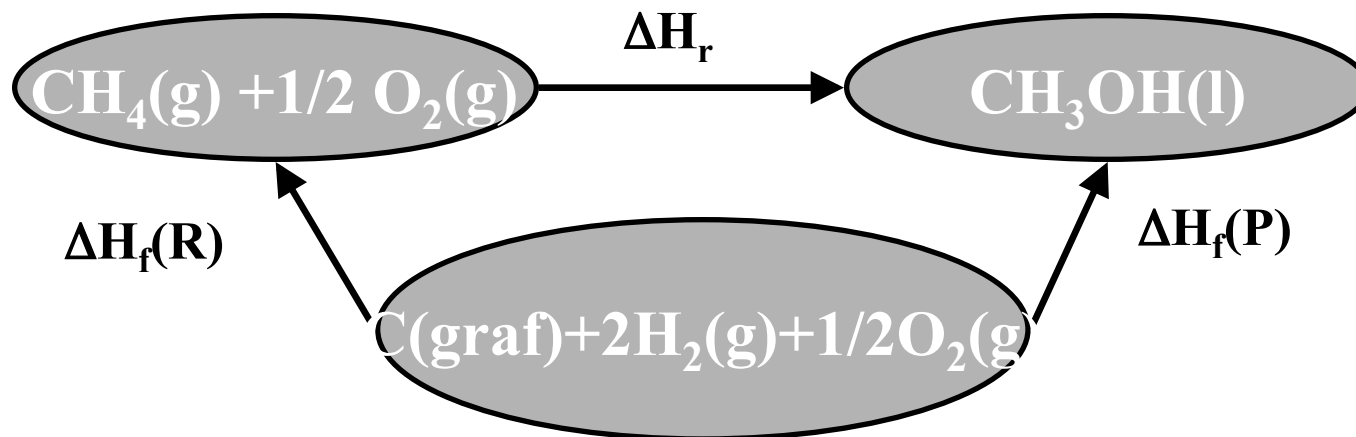
TABLE 5.3 Standard Enthalpies of Formation, ΔH_f° , at 298 K

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	226.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.6
Benzene	$C_6H_6(l)$	49.0	Hydrogen iodide	$HI(g)$	25.9
Calcium carbonate	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Methane	$CH_4(g)$	-74.8
Calcium oxide	$CaO(s)$	-635.5	Methanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-103.85
Carbon monoxide	$CO(g)$	-110.5	Silver chloride	$AgCl(s)$	-127.0
Diamond	$C(s)$	1.88	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Ethane	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-410.9
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	-36.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

Ciclos termodinámicos

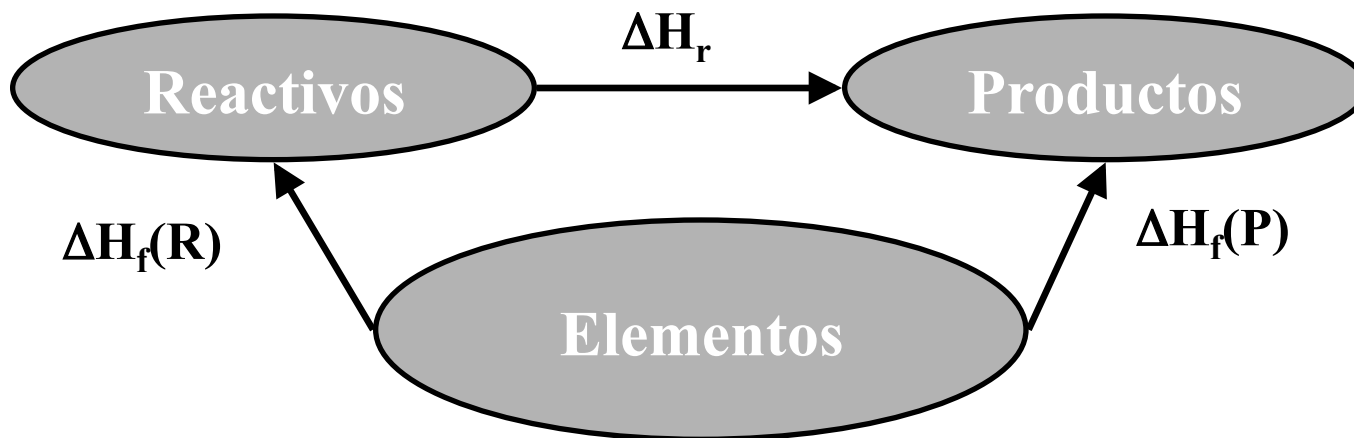
- Representación esquemática dos procesos que empiezan y terminan en el mismo estado.
- Los ciclos termodinámicos se usan para calcular variaciones de funciones de estado desconocidas a partir de variaciones conocidas o fáciles de determinar.
- Los ciclos se fundamentan en el hecho de que las variaciones de las funciones de estado no dependen del camino.

¿Cómo usamos los ciclos para calcular ΔH_r a partir de datos tabulados?



$$\Delta H_{f,\text{CH}_4} + \Delta H_r = \Delta H_{f,\text{CH}_3\text{OH}}$$

En general



$$\Delta H_r = \Delta H_{f, \text{productos}} - \Delta H_{f, \text{reactivos}}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_{f, \text{productos}}^{\circ} - \Delta H_{f, \text{reactivos}}^{\circ}$$

Notar: $\Delta H_{f, \text{elementos}}^{\circ} = 0$, no significa $H_{\text{elementos}}^{\circ} = 0$

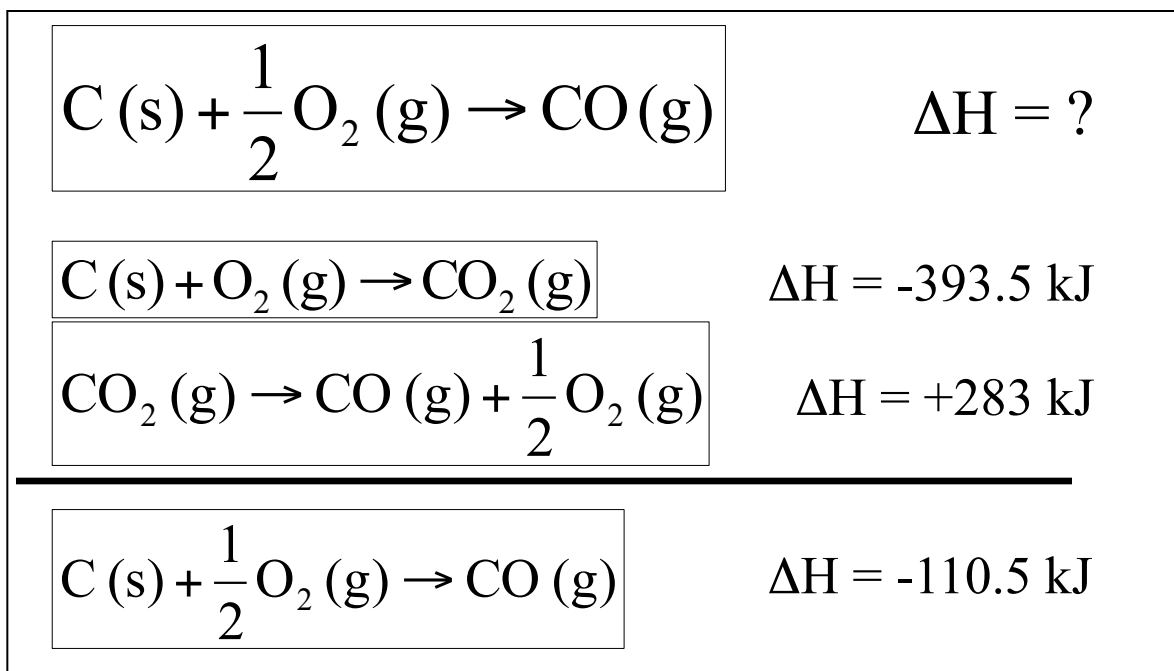
Entalpía de combustión

- **Entalpía de la reacción oxidación entre 1 mol de sustancia y oxígeno molecular para formar los productos en el máximo estado de oxidación.**
 - **Son más fáciles de determinar que las entalpías de formación.**
 - **Mediante ciclos se pueden usar para determinar entalpías de formación.**
 - **Importantes para la industria, economía, etc.**

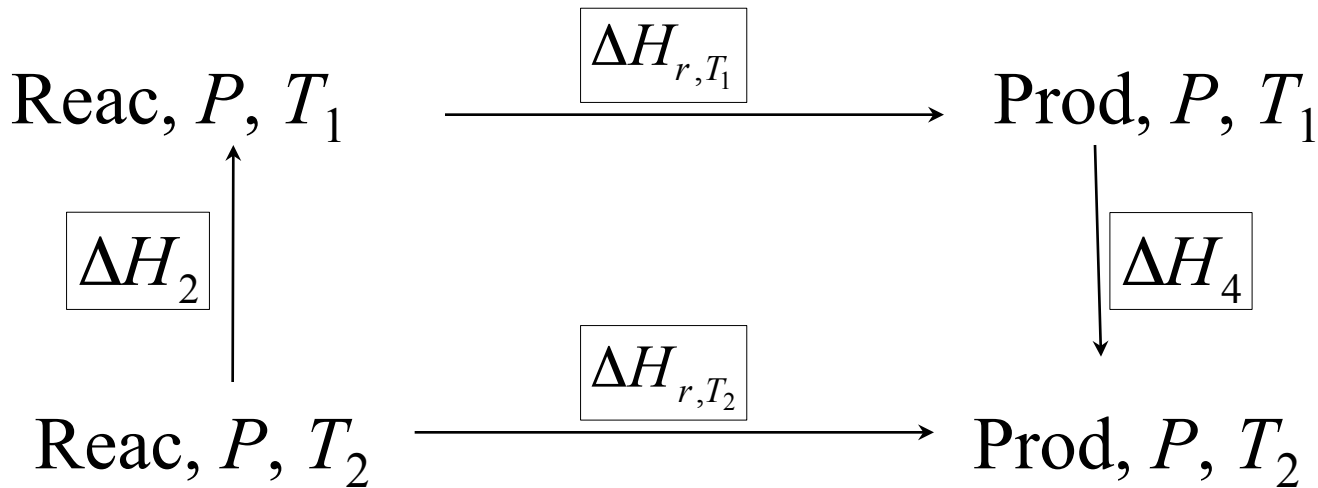
Fuel	Ecuación	ΔH° (kJ/mol)	ΔH° (KIJ/g)
hydrogen	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-286	-142
methanol	$2 \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-726	-23
Octano	$2 \text{C}_8\text{H}_{18} + 25 \text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	-5471	-48

Ley de Hess

- *El calor intercambiado cuando una reacción química se lleva a cabo a T y P constantes es el mismo tanto si la reacción ocurre en una etapa o en varias etapas.*



Ley de Kirchoff



$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_2 + \Delta H_{r,T_1} + \Delta H_4$$

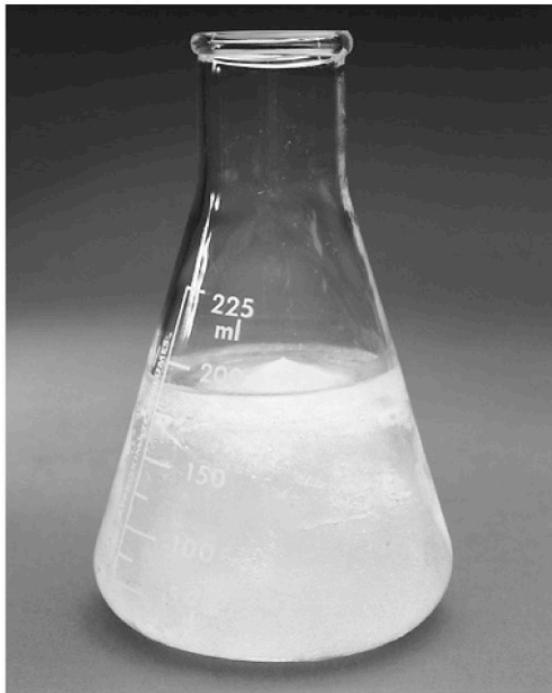
$$\Delta H_2 = - \int_{T_1}^{T_2} C_{P,react} dT$$

$$\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,prod} dT$$

$$\Delta H_{r,T_2} = \Delta H_{r,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_{P,prod} - C_{P,react}) dT$$

¿Qué pasa si hay cambios de fase?
Ojo: C_p es extensiva.

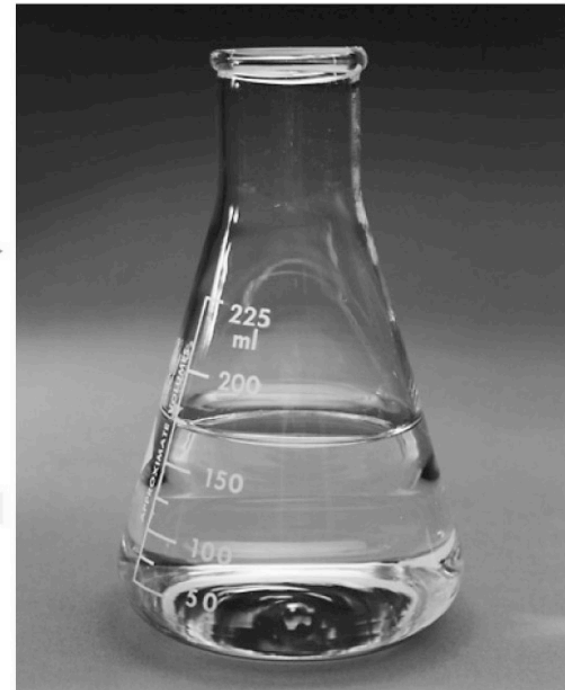
Los procesos tienen un sentido espontáneo



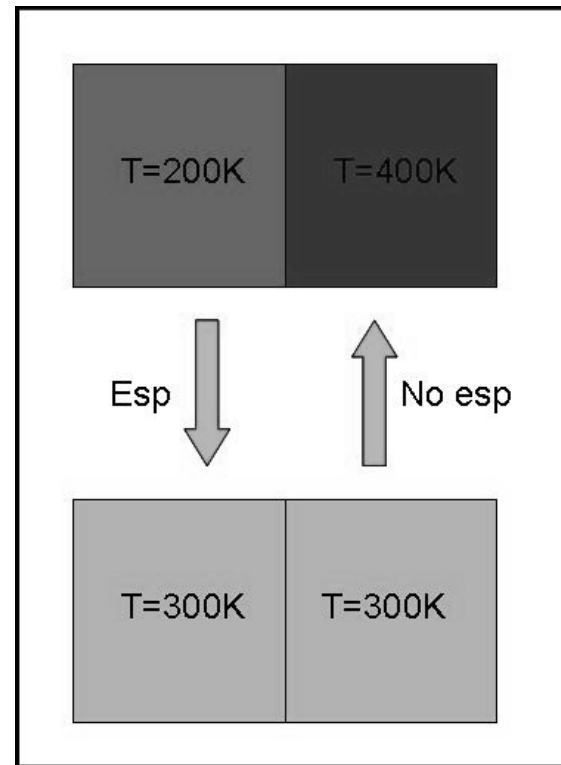
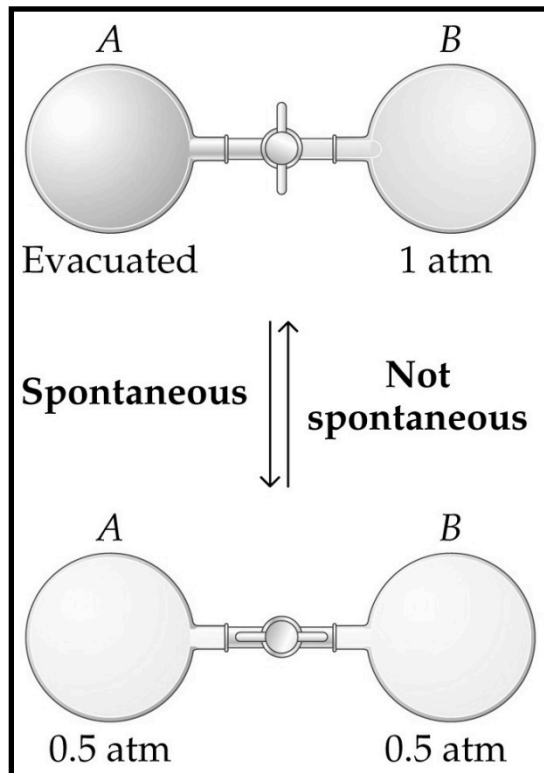
Spontaneous for $T > 0^\circ\text{C}$



Spontaneous for $T < 0^\circ\text{C}$



Los procesos tienen un sentido espontáneo II



¿Los procesos no espontáneos contradicen la 1ra ley?

Ciclo de Carnot I

- Se compone de 4 procesos reversibles

- Expansión Isotérmica $\rightarrow w_{ab} = -q_{ab} = -nRT_{cal} \ln(V_b/V_a)$

- Expansión Adiabática $\rightarrow q_{bc} = 0, w_{bc} = \Delta U = C_v(T_{fría} - T_{cal})$

- Compresión Isotérmica $\rightarrow w_{cd} = -q_{cd} = -nRT_{fría} \ln(V_d/V_c)$

- Compresión Adiabática $\rightarrow q_{da} = 0, w_{da} = \Delta U = C_v(T_{cal} - T_{fría})$

Trabajo Neto del ciclo: $W_{ciclo} = W_{ab} + W_{cd} = -nR(T_{cal} - T_{fría}) \ln(V_b/V_a)$

Calor Tomado de una fuente caliente: $Q_{ab} = -w_{ab} = nRT_{cal} \ln(V_b/V_a)$

Ciclo de Carnot II

La eficiencia del Motor de Carnot Reversible se define:

$$\varepsilon = w_{\text{ciclo}}/q_{\text{ab}} = (q_{\text{ab}} + q_{\text{cd}})/q_{\text{ab}} = 1 + q_{\text{cd}}/q_{\text{ab}} < 1$$

Y en función de los valores obtenidos para un gas ideal

$$\varepsilon = w_{\text{ciclo}}/q_{\text{ab}} = (T_{\text{cal}} - T_{\text{fria}})/T_{\text{cal}} = 1 - T_{\text{fria}}/T_{\text{cal}} < 1$$

Ciclo de Carnot III

Igualando las eficiencias

$$1 + q_{cd}/q_{ab} = 1 - T_{\text{fría}}/T_{\text{cal}}$$

Reagrupando y ordenando...

$$q_{cd}/T_{\text{fría}} + q_{ab}/T_{\text{cal}} = 0$$

$$\int_{\text{ciclo}} (\delta q_{\text{rev}}/T) = 0$$

$$dS = \delta q_{\text{rev}}/T$$

Segunda Ley

- **“Es imposible construir una máquina térmica que, funcionando de manera cíclica, convierta una cierta cantidad de calor recibida del entorno en una cantidad equivalente de trabajo realizado sobre el entorno”. Kelvin-Planck.**
- **“Es imposible que un sistema, que funciona de manera cíclica, tenga como único efecto tomar una cierta cantidad de calor de una fuente fría y transferir una cantidad equivalente de calor hacia una fuente caliente”. Clausius.**

Segunda Ley II

- Los postulados de la segunda ley nos hablan de la imposibilidad de realizar ciertos procesos (→ procesos no espontáneos).
- Luego vinieron algunas generalizaciones: “Sooner or later ... everything turns to shit”. Woody Allen
- Existe una función de estado tal que:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad y \quad \Delta S_{univ} \geq 0$$

$$\text{Notar : } \Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{ent}$$

Desigualdad de Clausius

- Es una forma alternativa de expresar la segunda ley.
- “Existe la función de estado S tal que:”

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

La igualdad se cumple para los procesos reversibles y la desigualdad para los irreversibles.

Utilidad de la entropía

- Los cambios de entropía del universo sirven para indicar qué procesos pueden ocurrir y cuáles no.
- Los procesos que disminuyen la entropía del universo jamás se observan.
- Los procesos que aumentan la entropía del universo ocurren (aunque el 2º principio no dice cuánto tardan en realizarse).

Cálculos de ΔS

- De acuerdo con el 2º principio: $dS = \delta q_{rev} / T$
por lo tanto:
 - Para un proceso reversible podemos usar el calor puesto en juego en el proceso para calcular dS .
 - Para un proceso irreversible NO podemos usar el calor puesto en juego para calcular dS .
 - Alternativa: idear un proceso reversible que una los mismos estados y usar $dS = \delta q_{rev} / T$

Ejemplos I

Proceso cíclico

$$\Delta S = 0 \text{ porque } S \text{ es función de estado}$$

Proceso adiabático reversible

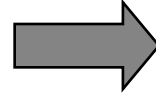
$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T}, \quad \delta q_{rev} = 0 \therefore \Delta S = 0$$

Proceso isotérmico reversible, desde A hasta B

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Proceso reversible de un gas ideal

$$\delta q_{rev} = dE - \delta w_{rev}$$



$$\delta q_{rev} = n\bar{c}_V dT + pdV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{c}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$$
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{c}_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V}$$
$$\Delta S = n\bar{c}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Proceso irreversible de un gas ideal (entre los mismos estados)

$$\Delta S = n\bar{c}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

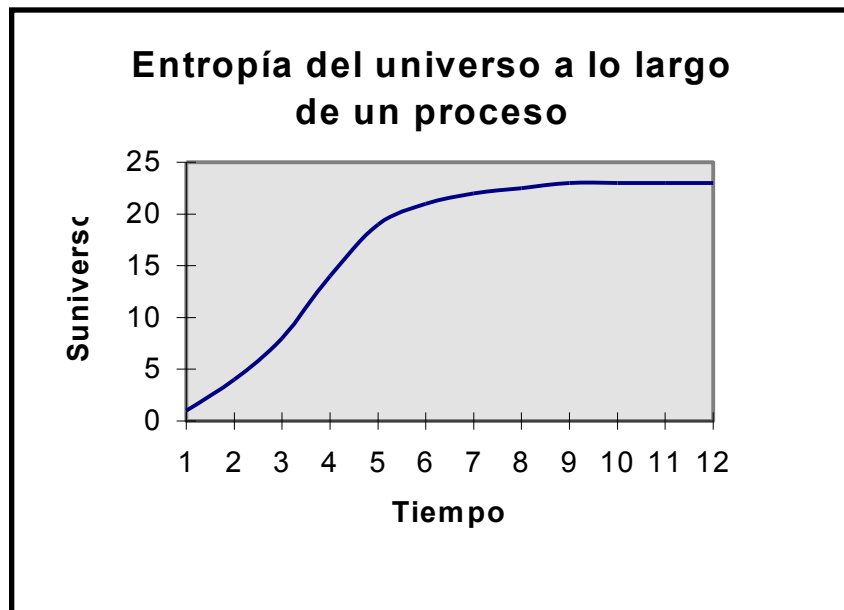
Calentamiento a presión constante

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

**Cambio de fase reversible
(ocurre a T y P constante)**

$$\Delta S = \frac{Q_{P,rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Entropía y equilibrio



● S_{univ} es máxima en el equilibrio.

● $dS_{univ} = 0$ en el equilibrio.

Combinando el 1^{er} y 2^{do} principio

Primer principio

$$dE = \delta q + \delta w$$

Segundo principio

$$TdS \geq \delta q$$

Desigualdad de
Clausius

$$dE \leq TdS + \delta w$$

Si $P=P_{ext}$
Si $\delta w = 0$

$$dE \leq TdS - PdV$$

Energía libre de Gibbs

- Consideramos un sistema a T y P constante

$$dE \leq TdS - PdV$$

como T y P son ctes.

$$dE \leq d(TS) - d(PV)$$

$$dE - d(TS) + d(PV) \leq 0$$

$$d(E - TS + PV) \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

con

$$G = E + PV - TS$$

Eq. térmico y mecánico con entorno de T y P constantes.
Sólo hay trabajo PV .

Resumiendo

$$\exists S / dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$dS > \frac{\delta q_{irrev}}{T}$$

$$dS_{univ} > 0$$

Proceso irreversible

$$dG < 0$$

$$dS_{univ} = 0$$

Proceso reversible
o equilibrio

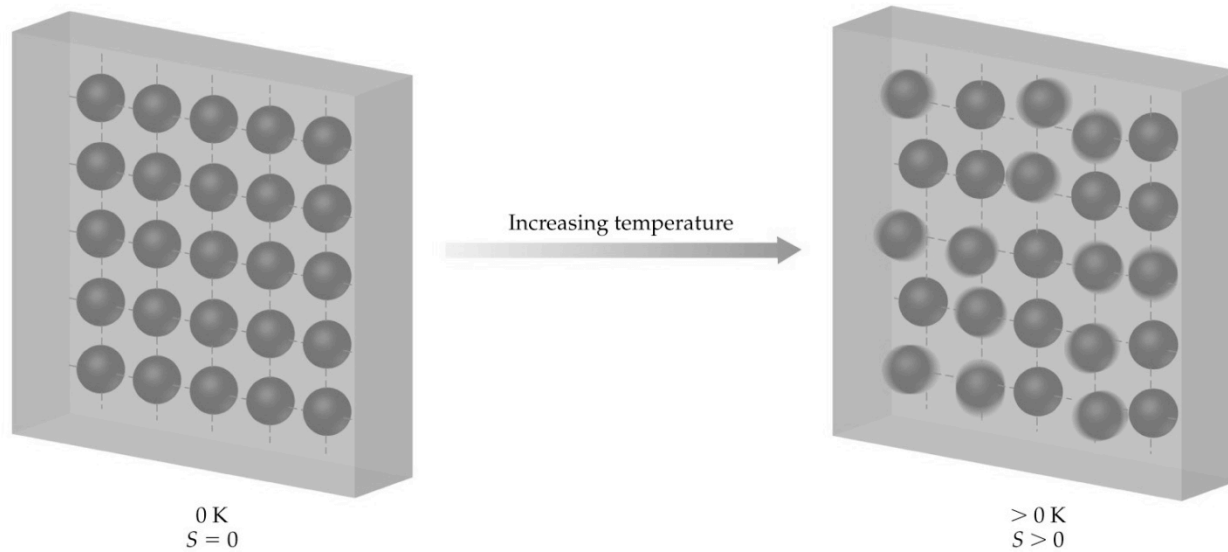
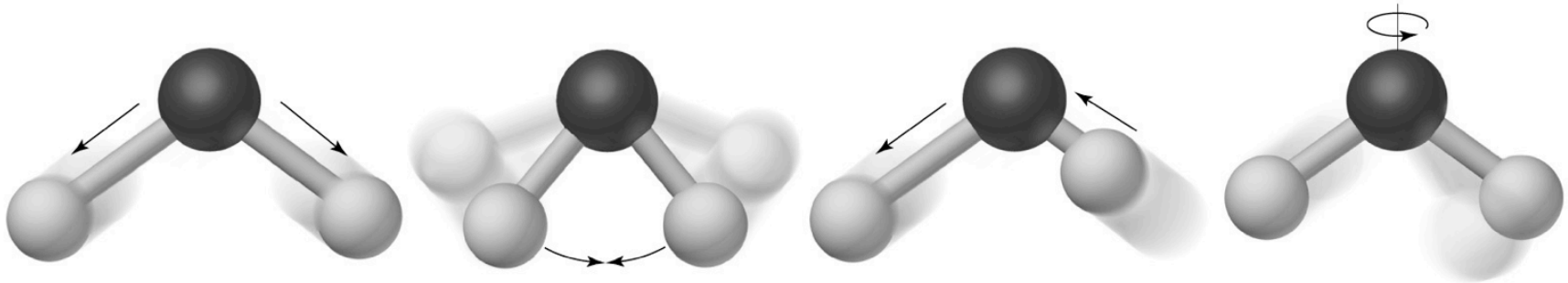
$$dG = 0$$

T y P
cte
W*=0

¿Qué es la energía interna?

- Las partículas que componen un sistema tienen energía:
 - Translacional
 - Rotacional
 - Vibracional
- Las partículas que componen un sistema interactúan entre sí → tienen energía potencial. (E depende de V).
- La energía translacional promedio de las partículas de un sistema depende de la temperatura .

¿Qué es la energía interna? II



Dependencia de E con V

$$dE = TdS - PdV$$

asumiendo

$$\delta w^* = 0$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T}dV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

Las derivadas segundas cruzadas deben ser iguales. Por tanto

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]\right)$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}\right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

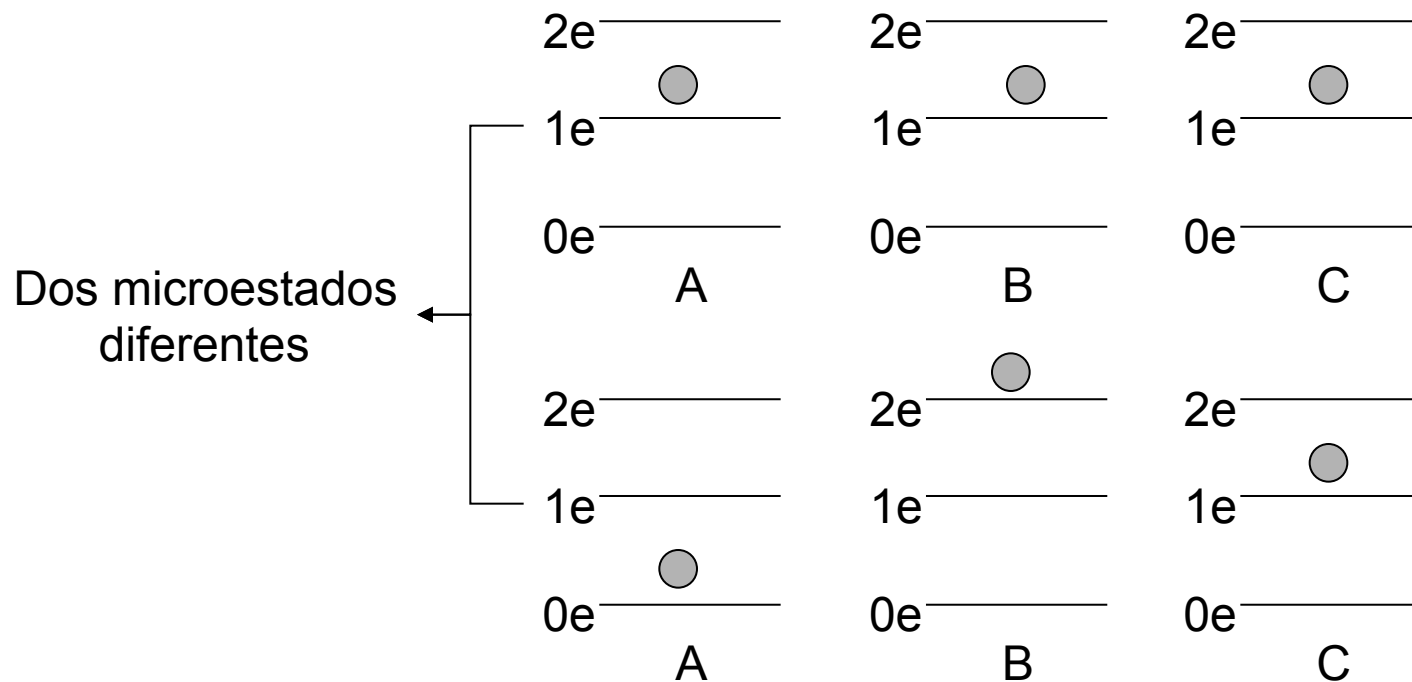
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Válida para cualquier sustancia en cualquier estado de agregación.

Es fácil comprobar que para el gas ideal la derivada de E con respecto a V a T constante es cero.

¿Qué es la entropía?

- Diferenciar microestados de macroestados
- Ej: un sistema de 3 partículas con 3 estados
- Hay diferentes maneras de tener una energía total $3e$



¿Qué es la entropía? II

- La entropía es mayor cuanto mayor es el número de microestados compatibles con una dada energía interna E .

$$S = k \ln \Omega(N, V, E)$$

Sistema aislado de N partículas y volumen V

$$\Omega(N, V, E)$$

Número de estados microscópicos compatibles con las variables macroscópicas N , V y E .

$$k = \frac{R}{N}$$

Constante de Boltzman.

Tercera ley de la Termodinámica

- **Ley de Nerst (1905):** a medida que T tiende a cero, el cambio de entropía de una reacción química tiende a cero.
- **Plank (1913):** en el cero absoluto, la entropía de cualquier sustancia pura que forma un cristal perfecto es cero. → permite calcular las entropías absolutas.

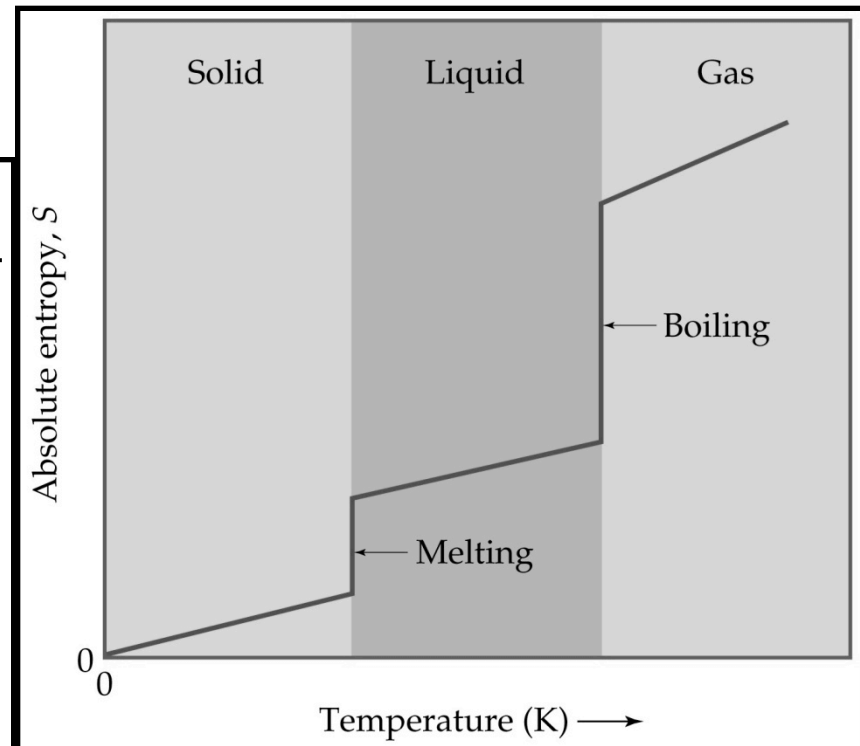
Determinación calorimétrica de S

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$



$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$S(T) - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_P(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_t} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_e} + \int_{T_e}^T \frac{C_P(g)}{T} dT$$



Entropías de reacción

Consideramos una reacción genérica



Se define la entropía de reacción, ΔS_r , como

$$\Delta S_r = S_{prod} - S_{reac}$$
$$\Delta S_r = cS_C + dS_D - (aS_A + bS_B)$$

A diferencia de las entalpías, sí se pueden determinar los valores absolutos de las entropías.

No hay necesidad de recurrir a las “entropías de formación”.

Las tablas termodinámicas tienen los valores absolutos de entropía.

Ejemplos de entropías estándar absolutas

TABLE 19.2 Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	$S^\circ, \text{J/mol-K}$	Substance	$S^\circ, \text{J/mol-K}$
Gases		Solids	
H ₂ (g)	130.7	Li(s)	29.1
N ₂ (g)	191.6	Na(s)	51.3
O ₂ (g)	205.2	K(s)	64.7
H ₂ O(g)	188.8	Fe(s)	27.3
NH ₃ (g)	192.5	FeCl ₃ (s)	142.3
CH ₃ OH(g)	237.6	NaCl(s)	72.3
C ₆ H ₆ (g)	269.2		
Liquids			
H ₂ O(l)	69.9		
CH ₃ OH(l)	126.8		
C ₆ H ₆ (l)	172.8		

Energía libre de reacción

- Se define de manera análoga al ΔH de reacción y el ΔS de reacción.
- Como no se conocen los valores absolutos de H , tampoco se conocen los valores absolutos de G .
- Se encuentran tabulados los ΔG_f° de diferentes sustancias.
- También se puede usar $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Para terminar

- **“Termodinámica es una materia muy divertida. La primera vez que uno la estudia siente que no entiende nada. La segunda vez siente que entiende casi todo, excepto por una o dos cuestiones aisladas. La tercera vez uno siente nuevamente que no entiende nada. Pero, para ese entonces, uno está tan acostumbrado a ella que ya no le importa”.**

● **Arnold Sommefield**