



## Model 2

3. El coure pur fon a 1083 °C, a 1 atm de pressió. Calculeu la variació de l'energia de Gibbs per al procés espontani de solidificació del coure a 1 atm i 847 °C, sabent que les calors molars del Cu(s) i del Cu(l), a 1 atm de pressió venen donades per les equacions:

$$C_{p, \text{Cu(s)}} = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p, \text{Cu(l)}} = 31,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

I que l'entalpia de fusió estàndard del coure a 1083 °C és igual a  $1,297 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ .

## Modelo 2

3. El cobre puro funde a 1083 °C, a 1 atm de presión. Calcular la variación de la energía de Gibbs para el proceso espontáneo de solidificación del cobre a 1 atm y 847 °C, sabiendo que los calores molares del Cu (s) y del Cu (l), a 1 atm de presión vienen dados por las ecuaciones:

$$C_{p, \text{Cu (s)}} = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{p, \text{Cu (l)}} = 31,38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Y que la entalpía de fusión estándar del cobre en 1083 °C es igual a  $1,297 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ .

## Referencias:

<http://juliweb.es/termodinamica/capitulo3.pdf#page=17> Problema 20

[http://www.ugr.es/~carlosg/ftp/Temas\\_ppt/UGR\\_TPM\\_TEMA5.pps](http://www.ugr.es/~carlosg/ftp/Temas_ppt/UGR_TPM_TEMA5.pps) página 75

Andalucía 1994-4 también aparece variación energía Gibbs variando T/sin ser T constante.

**En general en problemas de termodinámica debemos comenzar dejando claro el convenio de signos usado: se utiliza el convenio IUPAC según el cual la primera ley es  $\Delta U=Q+W$ ,  $Q>0$  y  $W>0$  son aportados al sistema (no se utiliza el convenio Clausius según el cual es  $\Delta U=Q-W$ )**

El enunciado puede extrañar al hablar de solidificación del cobre a 1 atm y 847 °C, que es una temperatura más baja que la temperatura de fusión, por lo que lo normal es que a esa temperatura ya estuviera sólido. Lo razonable que se debe asumir es que se trata de un líquido “superenfriado”

<https://es.wikipedia.org/wiki/Sobrefusi%C3%B3n>

a) Como la energía de Gibbs es una función de estado, la podemos calcular como la asociada a la suma de procesos que tengan mismo punto inicial y final (partir de cobre a 847 °C líquido y llegar a cobre a 847 °C sólido) pero para los que podamos calcular variaciones de entropía y entalpía fácilmente. Lo realizamos para 1 mol, por cada mol.

$$847 \text{ °C} = 1120 \text{ K}$$

$$1083 \text{ °C} = 1356 \text{ K}$$

1. Calentamiento como líquido desde 1120 K hasta 1356 K.
2. Solidificación a 1356 K desde cobre líquido a cobre sólido.
3. Enfriamiento como sólido desde 1356 K hasta 1120 K.

Calculamos la variación de energía de Gibbs de cada tramo.

Aunque no se pide, calculamos también por separado entalpía y entropía

$$1. \quad \Delta S_1 = \int_{1120}^{1356} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1120}^{1356} \frac{C_p}{T} dT = 31,38 \int_{1120}^{1356} \frac{dT}{T} = 31,38 \cdot \ln\left(\frac{1356}{1120}\right) = 6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Positivo, aumenta la entropía al aumentar temperatura.

$$\Delta H_1 = c_p \Delta T = 31,38 (1356 - 1120) = 7405,68 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{Positivo, el sistema gana energía.}$$

Para la energía de Gibbs en principio planteamos  $\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1$  pero esa ecuación asume temperatura constante, y tenemos dos valores de temperatura.



También se puede dudar si H y S dependen de la temperatura: tenemos que para cobre líquido  $c_p$  no depende de la temperatura,  $\Delta c_p=0$ , por lo que las  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son las mismas a cualquier temperatura. Para la variación de G con la temperatura, planteamos una ecuación fundamental de termodinámica que se puede deducir

$$G = H - TS = U + PV - TS \Rightarrow dG = dU + dP \cdot V + P \cdot dV - dT \cdot S - T \cdot dS$$

$$\text{Primer principio: } dU = dQ - P \cdot dV; \text{ 2º principio } dQ = T \cdot dS \\ dG = dP \cdot V - dT \cdot S$$

En este caso tenemos presión constante, por lo que

$$dG = -S dT \Rightarrow \int_{T_{ref}}^{T_f} dG = - \int_{T_{ref}}^{T_f} S dT \Rightarrow G_{T_f} = G_{T_{ref}} - \int_{T_{ref}}^{T_f} S dT$$

$$\Delta G_{T_f} = \Delta G_{T_{ref}} - \int_{T_{ref}}^{T_f} (\Delta S_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_f} \frac{\Delta c_p}{T} dT) dT$$

En este caso tenemos  $\Delta c_p=0$ , por lo que

$$\Delta G_{T_f} = \Delta G_{T_{ref}} - \Delta S_{ref} \cdot (T_f - T_{ref})$$

Que se puede demostrar que en función de entalpía a presión constante equivale a

$$\Delta G_{T_f} = \Delta H_{T_{ref}} - T_f \cdot \Delta S_{ref}$$

Sustituyendo

$$\Delta G_1 = 7405,68 - 1356 \cdot 6 = -730,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ Negativo, espontáneo.}$$

$$2. \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T} = \frac{-1,297 \cdot 10^4}{1356} = -9,56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = Q = -1,297 \cdot 10^4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2 = 0$  Se trata de un cambio de estado, es un equilibrio entre fases.

$$\Delta S_3 = \int_{1356}^{1120} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1356}^{1120} \frac{c_p}{T} dT = \int_{1356}^{1120} \frac{22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T}{T} dT$$

3.

$$\Delta S_3 = 22,64 \ln\left(\frac{1120}{1356}\right) + 6,28 \cdot 10^{-3} (1120 - 1356) = -4,329 - 1,482 = -5,81 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Negativo, disminuye la entropía al disminuir temperatura.

$$\Delta H_3 = \int_{1356}^{1120} c_p dT = \int_{1356}^{1120} (22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T) dT$$

$$\Delta H_3 = 22,64 (1120 - 1356) + 6,28 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1120^2}{2} - \frac{1356^2}{2}\right) = -5343,04 - 1834,82 = -7177,86 \text{ J mol}^{-1}$$

Negativo, el sistema desprende energía.

Ahora sí que  $c_p$  depende de la temperatura, pero es a presión constante, y usamos misma expresión

$$\Delta G_3 = -7177,86 - 1120 \cdot (-5,81) = -670,66 \text{ J mol}^{-1} \text{ Negativo, espontáneo.}$$

En el proceso global:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 6 - 9,56 - 5,81 = -9,37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Negativo, el sistema pasa líquido a sólido, "se ordena"

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 7405,68 - 1,297 \cdot 10^4 - 7177,86 = -12742,18 \text{ J mol}^{-1}$$

Negativo, desprende energía

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -730,32 + 0 - 670,66 = -1400,98 \text{ J mol}^{-1}$$

Negativo, espontáneo tal y como ya indica enunciado.