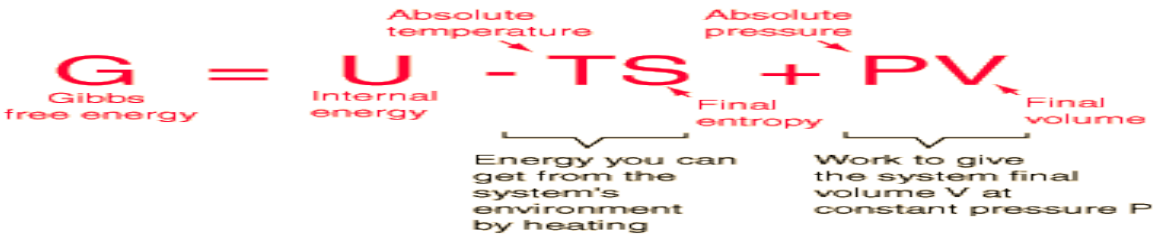
Energía Libre de Gibbs_Colegio Balder 2017



La energía interna U, podría ser considerada como la energía necesaria para crear el sistema, en ausencia de cambios en la temperatura o el volumen.

Pero tal como se estudió en la definición de entalpía, se debe realizar una cantidad adicional de trabajo PV, si se crea el sistema desde un volumen muy pequeño, con objeto de "crear espacio" para el sistema.

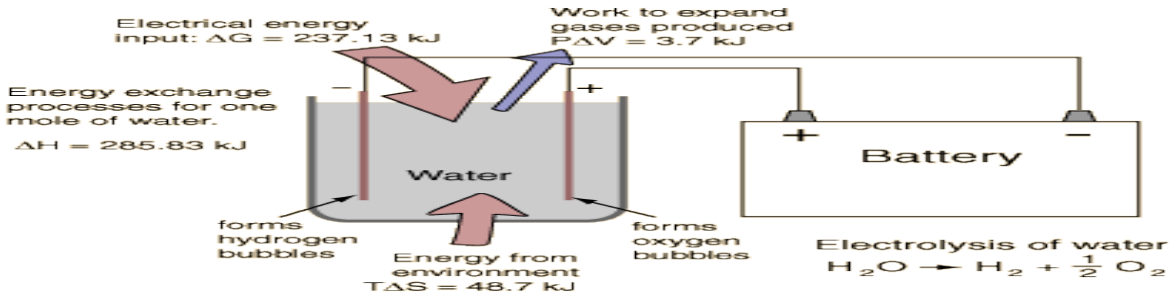
Por otro lado el medio ambiente a una temperatura constante T, contribuirá al sistema con una cantidad TS, reduciendo de esta manera la inversión total necesaria para la creación del sistema.

Esta contribución neta de energía al sistema, creado a temperatura ambiente T desde un volumen inicial despreciable, es la energía libre de Gibbs.

En una reacción, el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG, es un parámetro muy útil. Se puede considerar que es la máxima cantidad de trabajo que se puede obtener de una reacción.

Electrólisis del Agua

El agua (H_2O), por medio de la energía suministrada por una batería, se puede disociar en moléculas diatómicas de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2).



Si suponemos que este proceso se lleva a 298ºK., y una atmósfera de presión.

Cantidad	H_2O	H_2	0,5 O_2	Cambio
Entalpía	-285,83 kJ	0	0	ΔH = 285,83 kJ
Entropía	69,91 J/K	130,68 J/K	0,5 x 205,14 J/K	TΔS = 48,7 kJ

El proceso debe proveer la energía para la disociación, mas la energía para expandir los gases producidos. Ambos están incluidos en el cambio deentalpía de la tabla de arriba. A la temperatura de 298ºK y una atmósfera de presión, el trabajo del sistema es

$W = P\Delta V = (101{,}3 \times 10^3 \text{ Pa})(1{,}5 \text{ moles})(22{,}4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})(298\text{K}/273\text{K}) = 3715 \text{ J}$

Como la entalpía H= U+PV, el cambio en la energía interna U es por tanto

$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 285{,}83 \text{ kJ} - 3{,}72 \text{ kJ} = 282{,}1 \text{ kJ}$

Este cambio en la energía interna, debe estar acompañado por la expansión de los gases producidos, por lo que el cambio en la entalpía representa la energía necesaria para llevar a cabo la electrólisis.

Sin embargo, no es necesario poner este monto total, en forma de energía eléctrica. Puesto que laentropía aumenta en el proceso de disociación, la cantidad TΔS puede ser proporionada por el medio ambiente a la temperatura T.

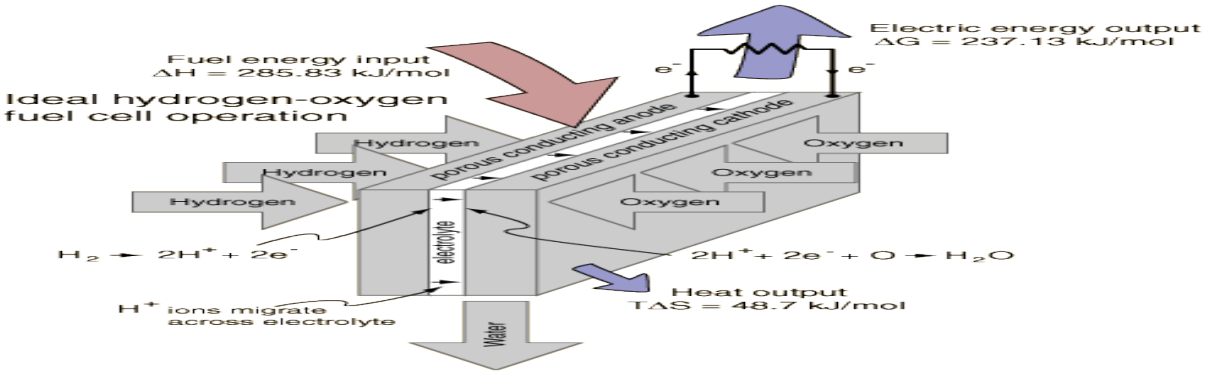
La cantidad que debe ser suministrada por la batería, es realmente el cambio en la energía libre de Gibbs:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 285.83$ kJ - 48.7 kJ = 237,1 kJ

Como el resultado del proceso de electrólisis es un aumento de la entropía, el medio ambiente "ayuda" al proceso contribuyendo con una cantidad $T\Delta S$.

La utilidad de la energía libre de Gibbs, consiste en indicarnos que cantidad de otras formas de energía, se deben suministrar para que se produzca el proceso.

Celda de Combustible de Hidrógeno



Si suponemos que este se realiza a 298ºK y a una atmósfera de presión.

Cantidad	H_2	0,5 O_2	H_2O	Cambio
Entalpía	0	0	-285,83 kJ	ΔH = -285,83 kJ
Entropía	130,68 J/K	0,5 x 205,14 J/K	69,91 J/K	$T\Delta S$ = -48,7 kJ

La energía se suministra para la combinación de los átomos, y para la disminución del volumen de los gases. Ambos están incluidos en el cambio de la entalpía reflejada en la tabla de arriba. A la temperatura de 298ºK y una atmósfera de presión, eltrabajo del sistema es

$W = P\Delta V = (101,3 \times 10^3 \text{ Pa})(1,5 \text{ moles})(-22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})(298ºK/273ºK) = -3715$ J

Como la entalpía H= U+PV, el cambio en la energía interna U es entonces

$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -285,83$ kJ - 3,72 kJ = -282,1 kJ

En el proceso de combinación, la entropía de los gases disminuye en 48,7 kJ, porque el número de moléculas de agua es menor que la combinación del número de moléculas de hidrógeno y oxígeno.

Puesto que la entropía total no puede disminuir en la reacción, el exceso de entropía en la cantidad TΔS, se debe expulsar al medio ambiente en forma de calor a la temperatura T. La cantidad de energía por mol de hidrógeno que se puede suministrar como energía eléctrica, es el cambio en laenergía libre de Gibbs:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285{,}83 \text{ kJ} + 48{,}7 \text{ kJ} = -237{,}1 \text{ kJ}$

Comparación de los Procesos de Electrólisis y Células de Combustible

La energía libre de Gibbs, es la que realmente tenemos si queremos alimentar un proceso de reacción, o la cantidad de energía que obtenemos, si la reacción está trabajando para nosotros.

Así pues para electrólisis, donde el cambio en la entalpía es de 285,8 kJ, tenemos que poner 237 kJ de energía para impulsar la electrólisis, y el calor del medio ambiente contribuirá con TΔS=48,7 kJ para ayudarnos.

Por otro lado en la celda de combustible, podemos sacar los 237 kJ como energía eléctrica, pero tenemos que “tirar” al medio ambiente TΔS = 48.7 kJ.

Aclaraciones

Una reacción química es espontanea cuando una vez que se inicia, aportando una cantidad de energía llamada de activación Ea, transcurre por si misma si más aporte de energía hasta que se agoten los reactivos o se agote uno de los reactivos.

Para poder determinar si es o no espontanea una reacción tenemos que conocer el valor de dos términos:

- ***Primer término**: entalpía AH nos informa de la **energía** que se emite o se absorbe por el balance de energía interna entre reactivos y productos, al que debemos añadir la energía que se necesita en forma de trabajo si hay una variación de volumen.*

Si los reactivos tienen mayor energía que los productos se emite y en caso contrario se absorbe.

- ***Segundo término**: el término TAS nos informa de la **energía** que aportan o absorben los alrededores al realizarse la reacción.*

Si aumenta el grado de desorden entre reactivos y productos el medio aporta energía y si disminuye el grado de desorden, el medio absorbe energía.

Al balance de estos dos términos lo llamamos energía libre de Gibbs, AG. Su valor representa la energía que se puede sacar al realizarse la reacción para producir por energía eléctrica, trabajo mecánico o simplemente almacenarla.

El caso más favorable es una reacción exotérmica y con aumento de la entropía. Al ser exotérmica se emite energía y los alrededores aportan también energía debido al aumento del grado de desorden. El balance de estos dos términos es favorable y la reacción es espontanea.

El caso más desfavorable es una reacción endotérmica y con disminución de la entropía. Al ser endotérmica se absorbería energía y los alrededores no aportan energía debido a la disminución del grado de desorden. El balance de estos dos términos es desfavorable y la reacción es no espontanea.