

Fundamentos de la Reactividad

Tema 15

Cristina Díaz Oliva
Dpto Química Física Aplicada.

Fundamentos de la Reactividad

- Procesos espontáneos
- Entropía y desorden
- Segundo principio de la termodinámica
- Variaciones de la entropía
- Tercer principio de la termodinámica
- Entropías estándares de reacción
- Energía libre de Gibbs
- Energía libre de Helmholtz
- Energía libre y energía libre estándar de reacción
- Energía libre de formación estándar

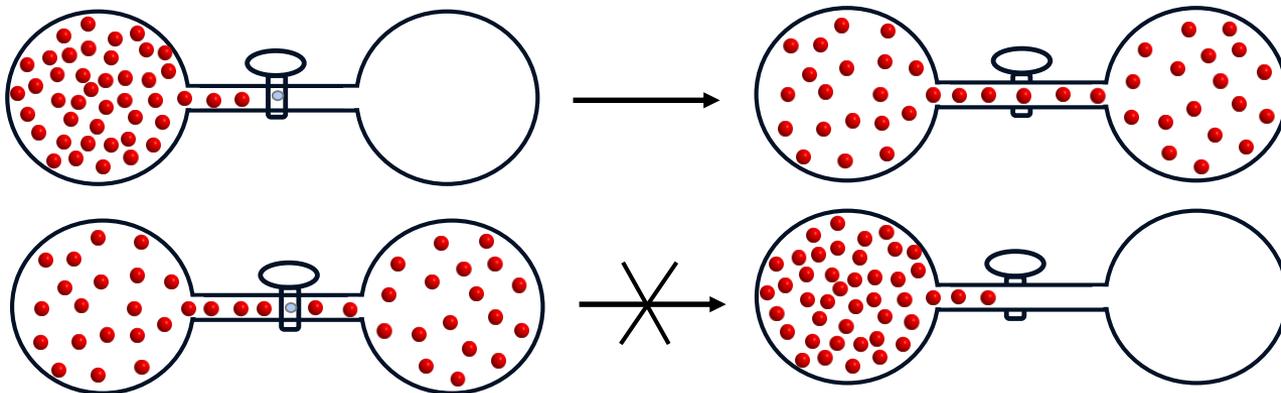
Fundamentos de la Reactividad

- Equilibrio químico
- Constante de equilibrio
- Evolución de las reacciones químicas
- Variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Ecuación de Van't Hoff

PROCESOS ESPONTÁNEOS. ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE

Procesos espontáneos

- Primer principio
 - La cantidad total de energía del universo es constante
 - No predice la dirección de un proceso.
- *Proceso espontáneo*: evoluciona por sí mismo. Sin necesidad de una acción externa
 - Expansión de un gas en un recipiente al vacío



Procesos espontáneos

- *Proceso espontáneo*
 - Enfriamiento de un bloque de metal caliente
 - Congelación del agua por debajo de 0°C
 - Fusión del hielo por encima de 0°C
- *Proceso no espontáneo: sólo puede generarse mediante trabajo*

Si un proceso es espontáneo, el inverso es no espontáneo

¿Por qué ocurre un cambio espontáneo?

Procesos espontáneos

□ Sistema mecánico:

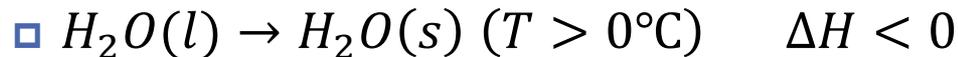
- Aquel que disminuye su energía potencial
 - Ej. pelota rodando hacia abajo en una pendiente

□ Proceso químico:

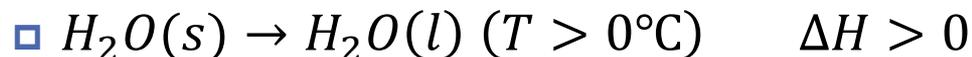
- “Aquel en el que la entalpía disminuye” (*Berthelot y Thomsen, s XIX*)

Muchos procesos exotérmicos son espontáneos

- Proceso exotérmico no espontáneo:

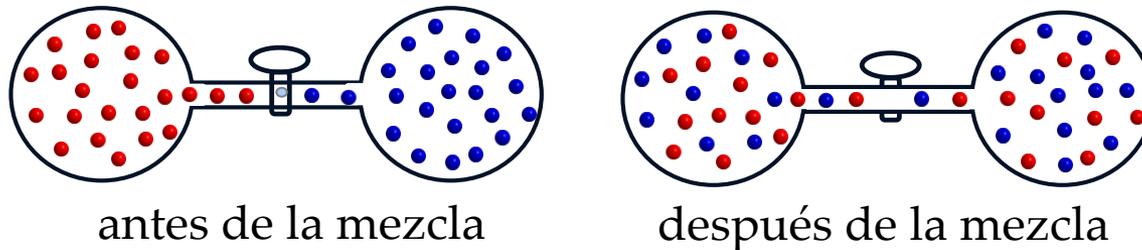


- Proceso endotérmico espontáneo:



Entropía y desorden

- Entalpía: Criterio no satisfactorio para predecir la espontaneidad
- Necesidad de un nuevo criterio: *Entropía* (S)
 - Mezcla de gases ideales a T cte. Espontáneo

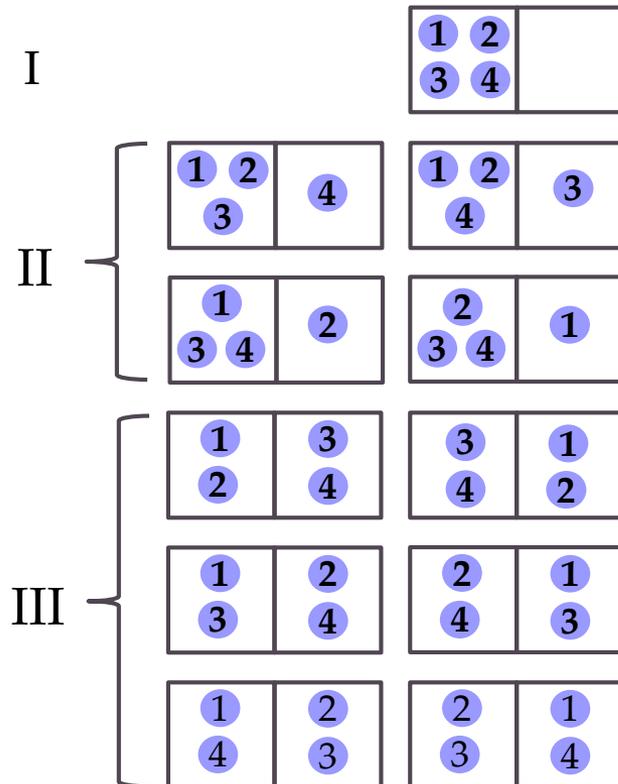


$$H = H(T) \text{ y } U = U(T) \quad \text{Si } T = \text{cte: } \Delta U = 0 \text{ y } \Delta H = 0$$

- ¿Por qué se mezclan los gases?
 - Tendencia al desorden

Entropía y desorden

Sistema de 4 moléculas
distribución microestados



- **Microestado:** Cada una de las maneras de distribuir las moléculas en los dos compartimentos
 - **Distribución:** conjunto de microestados
 - **Distribución más probable:** aquella con mayor nº de microestados
- Para un sistema de 4 moléculas
- Distribución III (6 microestados)
- Para un sistema de 6×10^{23} moléculas
- Distribución uniforme en los dos compartimentos

Entropía y desorden

- Procesos espontáneos: aumenta el desorden
 - La naturaleza evoluciona hacia su estado más probablemente asequible

- Relación entre microestados (\mathcal{W}) y entropía (Boltzmann)

$$S = k \ln \mathcal{W} \quad \left[k: \text{cte de Boltzmann } (R = kN_A) = 1,38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \right]$$

- Cuanto mayor número de microestados, mayor entropía
- Entropía: Función de estado (representa el grado de desorden del sistema)

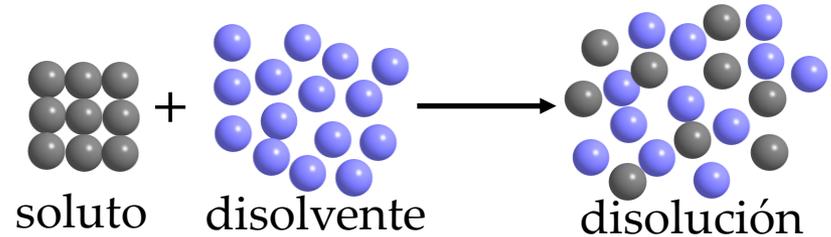
$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln \mathcal{W}_f - k \ln \mathcal{W}_i = k \ln \frac{\mathcal{W}_f}{\mathcal{W}_i}$$

Si $\mathcal{W}_f > \mathcal{W}_i \Rightarrow \Delta S > 0$ (la entropía del sistema aumenta)

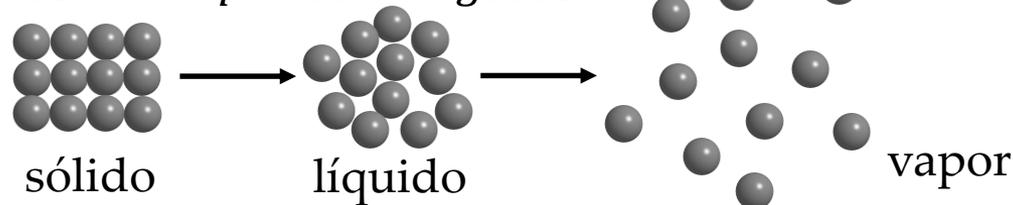
La entropía del sistema aumenta al aumentar el desorden

Entropía y desorden

- $S_{\text{sustancia pura}} < S_{\text{disolución}}$



- $S_{\text{sólidos}} < S_{\text{líquidos}} < S_{\text{gases}}$



- S aumenta al aumentar T (mayor movilidad molecular)
- S aumenta al aumentar el nº de moléculas de gas en una reacción química $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ $S \downarrow$
- S aumenta con el nº de átomos de la sustancia

$$S_{298}^0 [CO_2(g)] > S_{298}^0 [CO(g)]$$

Entropía

- Relación de la entropía con las propiedades macroscópicas del sistema

$\mathcal{W} \propto V^n$ (n : nº de moléculas)

$$\frac{\mathcal{W}_f}{\mathcal{W}_i} = \frac{V_f^n}{V_i^n} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^n \xrightarrow[n = N_A]{\text{Para un mol}} \frac{\mathcal{W}_f}{\mathcal{W}_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A}$$

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A} = k N_A \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \Delta \bar{S} = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Para n moles $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Entropía

- *Expansión reversible isoterma de un gas ideal*

$$W = -nR T \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$U = U(T) \quad \text{Si } T = \text{cte: } \Delta U = 0$$

$$\Delta U = 0 = Q_{rev} + W_{rev} \Rightarrow Q_{rev} = -W_{rev}$$

$$Q_{rev} = nR T \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

No es función de estado

- La entropía está relacionada solo con el flujo de calor transferido por un camino reversible

Entropía

□ *Expansión irreversible isoterma*

$$W_{irrev} < W_{rev} \Rightarrow Q_{irrev} < Q_{rev}$$

- Entropía: función de estado $\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev}$

$$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

□ En general: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ (desigualdad de Clausius)

- Si el proceso es irreversible, es necesario encontrar un camino reversible entre los estados inicial y final y calcular Q para este proceso reversible.

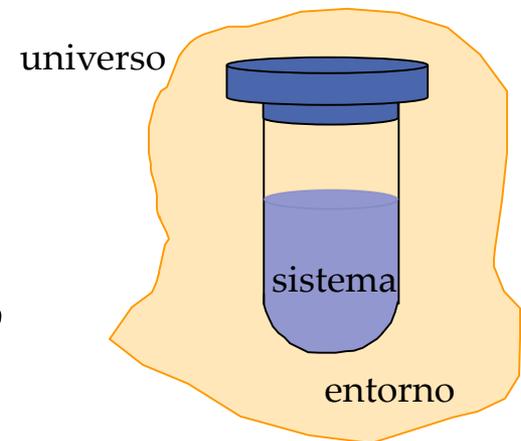
Segundo principio

- El sistema es parte de un sistema aislado (universo) que incluye el entorno del sistema de interés
- $\Delta S_{total} = \Delta S_{universo} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno}$
- **Entorno:** *Depósito térmico infinitamente grande. El intercambio de calor con el sistema no cambia su V ni su T .*

- $\Delta U_{entorno} = Q_{entorno} + W_{entorno}$

- Si $V_{entorno} = cte$ $W_{entorno} = 0$

$$\Delta U_{entorno} = Q_{entorno}$$



Segundo principio

- U es función de estado

- Si $\Delta U_{entorno} = Q_{entorno}$

$$Q_{entorno}(rev) = Q_{entorno}(irrev) \quad \Delta S_{entorno} = \frac{Q_{entorno}}{T_{entorno}}$$

- Expansión reversible isoterma de un gas ideal

$$T_{sist} = T_{entorno} = T \quad \Delta S_{entorno} = \frac{Q_{entorno}}{T_{entorno}} = \frac{Q_{entorno}}{T}$$

$$-Q_{sist} = Q_{entorno} \quad \Delta S_{entorno} = \frac{-Q_{sistema}}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno} = \frac{Q_{sistema}}{T} + \frac{-Q_{sistema}}{T} = 0$$

$$\Delta S_{Universo} = 0 \quad (\text{proceso reversible})$$

Segundo principio

- *Expansión irreversible isoterma contra el vacío de un gas ideal (proceso espontáneo)*

$$W = 0, \Delta U_{sist} = 0, Q_{sist} = 0 \Rightarrow Q_{entorno} = 0$$

$$\Delta S_{entorno} = 0 \quad \Delta S_{sist} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{entorno} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

- Expansión: $V_f > V_i$ y

$$\Delta S_{Universo} > 0 \quad (\text{proceso espontáneo})$$

Segundo principio

□ En general

$$\Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$$

“La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo” (segundo principio)

Si $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$: proceso espontáneo

Si $\Delta S_{\text{Universo}} < 0$: proceso no espontáneo

Si $\Delta S_{\text{Universo}} = 0$: equilibrio

- *La entropía de un sistema aislado nunca puede disminuir, aumenta en los procesos irreversibles y se mantiene constante en los reversibles*

Variaciones de la entropía

□ Cambios de volumen a T constante. Gas Ideal

■ Proceso reversible isotermo:

$$\Delta U = 0 \quad Q = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{sist} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

■ Como $P_i V_i = P_f V_f$ $\frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$

$$\Delta S_{sist} = nR \ln \frac{P_i}{P_f} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Variaciones de la entropía

□ Cambios de temperatura

■ Para procesos isotermos

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

■ Si T cambia desde T_i hasta T_f : se suman dS infinitesimales a cada T

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

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{n \bar{C} dT}{T} = n \bar{C} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S = n \bar{C}_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

proceso a P cte

$$\Delta S = n \bar{C}_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

proceso a V cte

Variaciones de la entropía

□ Cambios de fase

- Procesos reversibles a P y T constantes

$$Q_{rev} = Q_P = \Delta H \qquad \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

- Fusión: (*sólido* \rightleftharpoons *líquido*)

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

- Vaporización: (*líquido* \rightleftharpoons *vapor*)

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$$

- Sublimación: (*sólido* \rightleftharpoons *vapor*)

$$\Delta S_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}}$$

Variaciones de la entropía

□ Cambios de fase

- Regla de Trouton: Para muchos líquidos ΔS_{vap}^0 , a T_{vap}^0 , tiene aproximadamente el mismo valor

$$\Delta S_{vap}^0 \approx 21 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}}$$

- Permite calcular ΔH_{vap}^0 conocida T_{vap}^0

$$\Delta S_{vap}^0 = \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{vap}^0} \Rightarrow \Delta H_{vap}^0 \approx 21 T_{vap}^0$$

- No la cumplen líquidos con puentes de hidrógeno (aminas, alcoholes, agua) ni aquellos con $T_{vap}^0 < 150 \text{ K}$

Tercer principio

□ Entropía absoluta

- Sustancia cristalina perfecta a 0 K: movimientos moleculares mínimos \Rightarrow sólo un ordenamiento específico \Rightarrow un microestado.

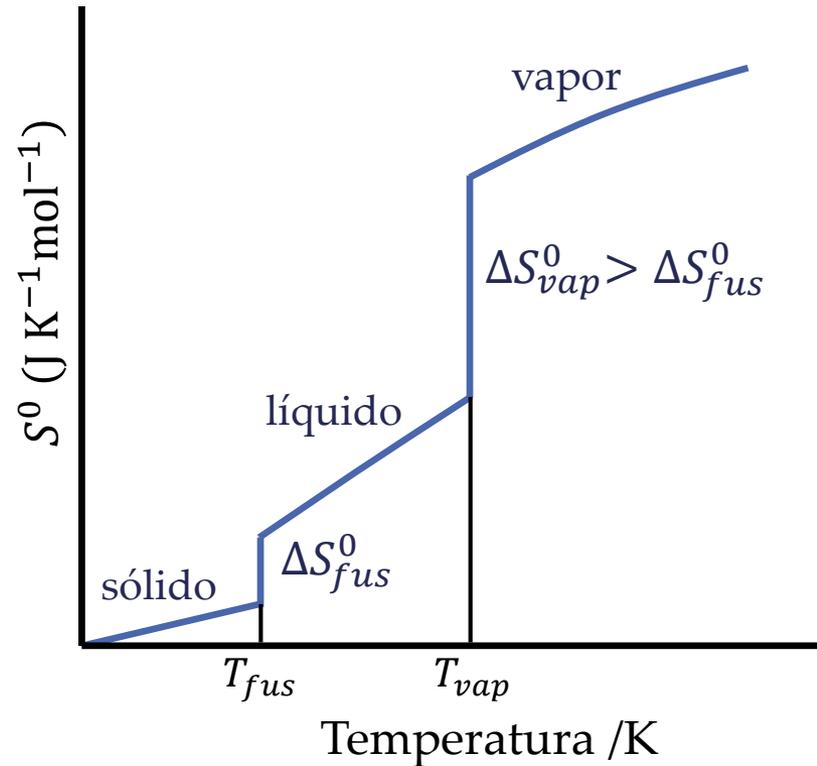
$$S = k \ln \mathcal{W} = k \ln 1 = 0 \Rightarrow S_{0K} = 0$$

□ Tercer principio

- *“La entropía en el cero absoluto de una sustancia cristalina perfecta es cero”*
- Permite determinar la entropía absoluta en unas determinadas condiciones (normalmente en estado estándar, S_T^0)

Tercer principio

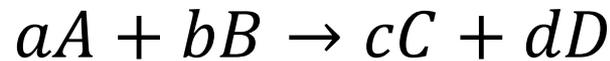
□ S^0 a $T > T_{vap}^0$



$$S_T^0 = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_P(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}^0}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_P(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_P(g)}{T} dT$$

Entropía estándar de reacción

- Para la reacción



$$\Delta S_R^0 = cS_C^0 + dS_D^0 - (aS_A^0 + bS_B^0)$$

- En general

$$\Delta S_R^0 = \sum \nu_p \bar{S}_{p\text{productos}}^0 - \sum \nu_r \bar{S}_{r\text{reactivos}}^0$$

- ν_p y ν_r : coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente

Entropía estándar de reacción

- Variación de ΔS_R^0 con T (Conocida ΔS_R^0 a T_1 se puede calcular a T_2)

- A P cte $dS = \frac{C_P}{T} dT$
- Si $\Delta S_R^0 = \sum S_{prod}^0 - \sum S_{react}^0$

$$\frac{d(\Delta S_R^0)}{dT} = \frac{dS_{prod}^0}{dT} - \frac{dS_{react}^0}{dT} = \frac{C_{P_{prod}}^0}{T} - \frac{C_{P_{react}}^0}{T}$$
$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta S_R^0) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(C_{P_{prod}}^0 - C_{P_{react}}^0)}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0}{T} dT$$

$$\Delta S_R^0(T_2) = \Delta S_R^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P^0}{T} dT$$

Variaciones de Entropía

- A 298 K, el proceso $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ es espontáneo

$$\bar{S}_{H_2O(g)}^{\circ} = 188.825 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\bar{S}_{H_2O(l)}^{\circ} = 69.91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}[H_2O(l)] = -285.830 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^{\circ}[H_2O(g)] = -241.818 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ} = \bar{S}_{H_2O(l)}^{\circ} - \bar{S}_{H_2O(g)}^{\circ} = 69.91 - 188.825 = -118.915 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

- $\Delta S^{\circ} < 0$. ¿Por qué, si el proceso es espontáneo?

Variaciones de Entropía

- A 298 K, el proceso $H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ es espontáneo

$$\Delta H_f^\circ [H_2O(l)] = -285.830 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ [H_2O(g)] = -241.818 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Sólo hemos calculado $\Delta S_{sistema}^\circ$, no $\Delta S_{Universo}^\circ$
- ¿Cuánto vale $\Delta S_{entorno}^\circ$?

$$\Delta S_{entorno} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T}$$

$$\Delta H_{sistema} = \Delta H_f^\circ [H_2O(l)] - \Delta H_f^\circ [H_2O(g)] = -44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{entorno} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{44010 \text{ J mol}^{-1}}{298} = 174.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{Universo} = -118.915 + 174.7 = \mathbf{28.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} > 0}$$

Energía libre de Gibbs

- Proceso espontáneo: $\Delta S_{Universo} > 0$ (2º principio)
 - Implica calcular ΔS_{sist} y $\Delta S_{entorno}$
- Útil disponer de un criterio de espontaneidad basado en una propiedad del sistema.
- Proceso a P y T constante
 - Transferencia infinitesimal de calor (sistema → entorno)

$$-\delta Q_{sist} = \delta Q_{entorno} \quad dS_{universo} = dS_{sist} + dS_{entorno}$$

$$dS_{universo} = dS_{sist} + \frac{\delta Q_{entorno}}{T} = dS_{sist} + \frac{-\delta Q_{sist}}{T}$$

Energía libre de Gibbs

□ Proceso a P y T constante

- Transferencia infinitesimal de calor (sistema → entorno)

$$dS_{universo} = dS_{sist} + \frac{-\delta Q_{sist}}{T} = dS_{sist} - \frac{dH_{sist}}{T} \geq 0$$

- Multiplicando por $-T$

$$-TdS_{universo} = dH_{sist} - TdS_{sist} = d(H_{sist} - TS_{sist}) \leq 0$$

- Definimos una nueva función de estado

$$G_{sist} = H_{sist} - TS_{sist} \text{ (energía libre de Gibbs)}$$

$$-TdS_{universo} = dG_{sist} \leq 0$$

Energía libre de Gibbs

- Proceso a P y T constante

$$-TdS_{universo} = dG_{sist} \leq 0$$

proceso	$dS_{universo}$	dG_{sist}
espontáneo	> 0	< 0
no espontáneo	< 0	> 0
equilibrio	$= 0$	$= 0$

- $dG_{sist} = dH_{sist} - TdS_{sist} \leq 0$
- Proceso finito: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$

Para cualquier proceso espontáneo a P y T ctes, G disminuye

Energía libre de Gibbs

- Proceso a P y T constante $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$

ΔH	ΔS	ΔG	resultado
-	+	-	Espontánea a todas las T
+	-	+	No espontánea a todas las T
-	-	-	Espontánea a bajas T $ \Delta H > T\Delta S $
		+	No espontánea a altas T $ \Delta H < T\Delta S $
+	+	-	Espontánea a altas T $ \Delta H < T\Delta S $
		+	No espontánea a bajas T $ \Delta H > T\Delta S $

Energía libre de Gibbs

- Representa el $W_{m\acute{a}x}$ *útil* que se puede obtener de un proceso a P y T constantes

$$G = H - TS, \text{ a T cte: } dG = dH - TdS$$

$$H = U + PV, \text{ a P cte: } dH = dU + PdV$$

$$dG = dU + PdV - TdS = \delta Q + \delta W + PdV - TdS$$

- El $W_{m\acute{a}x}$ se obtiene cuando el proceso es reversible

$$dG = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} + PdV - TdS$$

$$dG = TdS + \delta W_{rev} + PdV - TdS$$

$$dG = \delta W_{rev} + PdV$$

Energía libre de Gibbs

- El W_{rev} incluye $W_{rev,expansión}$ y $W_{rev,no\ expansión}$

$$dG = \delta W_{rev} + PdV$$

$$dG = \delta W_{rev,exp} + \delta W_{rev,no\ exp} + PdV$$

$$\delta W_{rev,exp} = \delta W_{PV} = -PdV$$

$$dG = -PdV + \delta W_{rev,no\ exp} + PdV$$

$$dG = \delta W_{rev,no\ exp} = \delta W_{máx, no\ exp} = \delta W_{máx\ útil}$$

$$\boxed{\Delta G = W_{máx\ útil}} \quad (\text{a } T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Energía libre de Helmholtz

□ Proceso a V y T constante

- Transferencia infinitesimal de calor (sistema → entorno)

$$-\delta Q_{sist} = \delta Q_{entorno} \quad dS_{universo} = dS_{sist} + dS_{entorno}$$

- A V constante $W = 0$ y $\delta Q_{sist} = dU_{sist}$

$$dS_{universo} = dS_{sist} + \frac{-\delta Q_{sist}}{T} = dS_{sist} - \frac{dU_{sist}}{T} \geq 0$$

$$-TdS_{universo} = dU_{sist} - TdS_{sist} = d(U_{sist} - TS_{sist}) \leq 0$$

- Definimos una nueva función de estado

$$A_{sist} = U_{sist} - TS_{sist} \text{ (energía libre de Helmholtz)}$$

Energía libre de Helmholtz

- Proceso a V y T constante

$$-TdS_{universo} = dA_{sist} \leq 0$$

proceso	$dS_{universo}$	dA_{sist}
espontáneo	> 0	< 0
no espontáneo	< 0	> 0
equilibrio	$= 0$	$= 0$

- $dA_{sist} = dU_{sist} - TdS_{sist} \leq 0$
- Proceso finito: $\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$

$$G = f(T, P)$$

$$\square G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$\square H = U + PV \quad dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\square \text{ En un proceso reversible } \delta Q_{rev} = TdS \text{ y } \delta W = -PdV$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\square \text{ En general}$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

$$A = f(T, V)$$

□ $A = U - TS$ $dA = dU - TdS - SdT$

$$dA = \delta Q + \delta W - TdS - SdT$$

□ En un proceso reversible $\delta Q_{rev} = TdS$ y $\delta W = -PdV$

$$dA = \cancel{TdS} - PdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

□ En general

$$dA \leq -SdT - PdV$$

Energía libre de Gibbs de reacción

- Procesos a P y T cte.
 - $\Delta G < 0$: criterio de cambio espontáneo
 - $\Delta G = 0$: criterio de equilibrio
- Reacciones químicas: La mayoría son procesos a P cte.
- Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G_R = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B)$$

$$\Delta G_R = \sum \nu_p \bar{G}_{prod} - \sum \nu_r \bar{G}_{react}$$

- \bar{G} cambia durante la reacción $\Rightarrow \Delta G_R$ cambia

Energía libre de Gibbs estándar de reacción

- *Cambio de energía libre en una reacción cuando reactivos y productos están en sus estados estándar (ΔG_R^0)*

- **Condiciones estándar:**

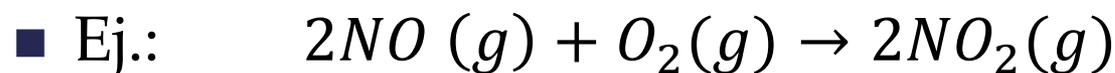
- Sólidos, líquido y gases puros: $P = 1 \text{ bar}$ ($\cong 1 \text{ atm}$)
- Solutos en concentración 1M
- Temperatura: 298 K

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_p \bar{G}_{prod}^0 - \sum \nu_r \bar{G}_{react}^0$$

- ΔG_R^0 no cambia con el progreso de la reacción
- No es posible conocer los valores absolutos de \bar{G}^0
- ΔG_R^0 se puede calcular por varios procedimientos

Energía libre de Gibbs estándar de reacción

□ *Cálculo de ΔG_R^0 . A partir de $\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$*



$$\begin{aligned}\Delta H_R^0 &= 2\Delta H_f^0_{NO_2(g)} - \left[2\Delta H_f^0_{NO(g)} + \Delta H_f^0_{O_2(g)} \right] = \\ &= 2 \text{ mol} \times 33.55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left[2 \text{ mol} \times 90.33 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \right] = -113.62 \text{ kJ}\end{aligned}$$

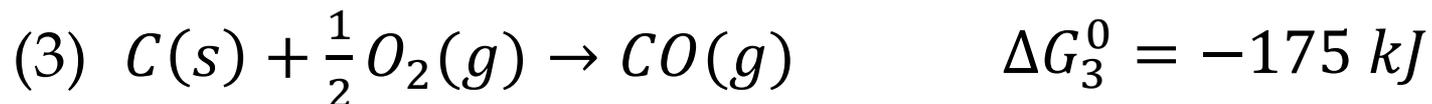
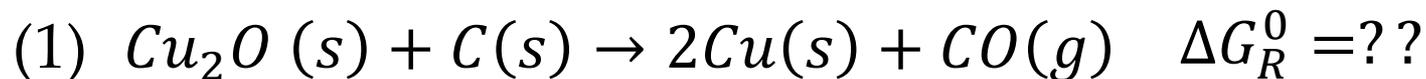
$$\begin{aligned}\Delta S_R^0 &= 2S_{NO_2(g)}^0 - \left[2S_{NO(g)}^0 + S_{O_2(g)}^0 \right] = \\ &= 2 \times 240.21 - (2 \times 210.65 + 205.05) = -145.93 \frac{\text{J}}{\text{K}} < 0\end{aligned}$$

$$\Delta G_R^0 = -113.62 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left(-145.93 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = -70.13 \text{ kJ}$$

Energía libre de Gibbs estándar de reacción

- *Cálculo de ΔG_R^0 . Procedimiento similar a la ley de Hess*

- Ej.:



$$\Delta G_1^0 = \Delta G_3^0 - \frac{1}{2}\Delta G_2^0 = -175 \text{ kJ} - \frac{1}{2}(-250 \text{ kJ}) = -50 \text{ kJ}$$

- *Cálculo de ΔG_R^0 . A partir de la energía libre de formación estándar (ΔG_f^0)*

Energía libre de Gibbs de formación estándar

- *“El cambio de energía libre que se produce cuando se forma un mol de sustancia a partir de sus elementos, estando reactivos y productos en sus estados estándar” (ΔG_f^0)*
- Para los elementos en su forma más estable: $\Delta G_f^0 = 0$
- Medida de la estabilidad termodinámica de una sustancia respecto de sus elementos
 - Sustancias con $\Delta G_f^0 < 0$ son estables, no se descomponen en sus elementos en condiciones estándar
 - Sustancias con $\Delta G_f^0 > 0$ son termodinámicamente inestables, pueden descomponerse espontáneamente en sus elementos.

Energía libre de Gibbs estándar de reacción

□ Cálculo de ΔG_R^0 . A partir de ΔG_f^0

- Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$

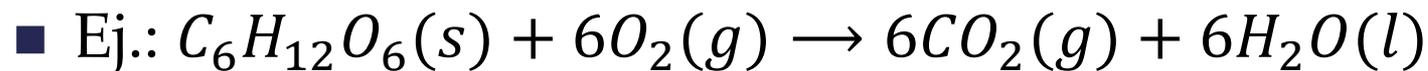
$$\Delta G_R^0 = c\Delta G_f^0(C) + d\Delta G_f^0(D) - (a\Delta G_f^0(A) + b\Delta G_f^0(B))$$

- En general

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_p \Delta G_{f,productos}^0 - \sum \nu_r \Delta G_{f,reactivos}^0$$

Energía libre de Gibbs estándar de reacción

□ Cálculo de ΔG_R^0 . A partir de ΔG_f^0



$$\Delta G_R^0 = 6\Delta G_f^0_{CO_2(g)} + 6\Delta G_f^0_{H_2O(l)} - \Delta G_f^0_{C_6H_{12}O_6(s)} - 6\Delta G_f^0_{O_2(g)}$$

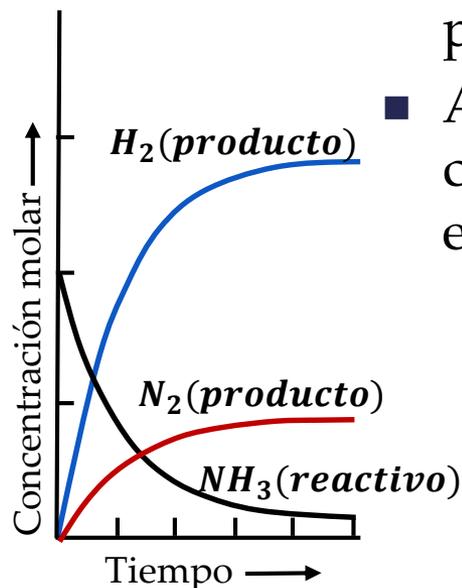
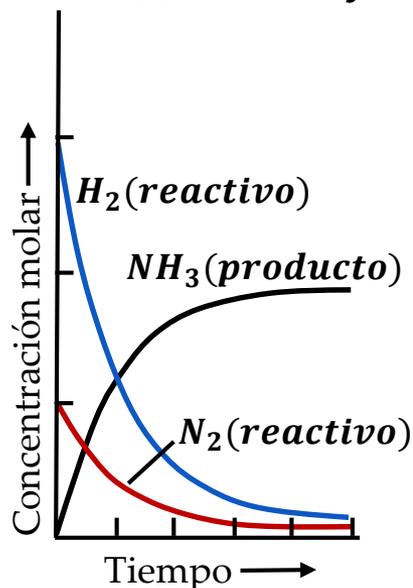
$$\Delta G_R^0 = 6 \text{ mol} \left(-394.42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 6 \text{ mol} \left(-237.18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left[\left(-910.28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 0 \right] = -2879.32 \text{ kJ}$$

EQUILIBRIO QUÍMICO

Equilibrio químico

□ Equilibrio dinámico

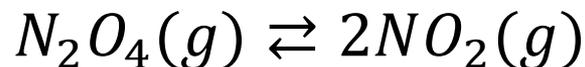
- Los procesos directo e inverso ocurren a velocidades comparables
- $\Delta S_{total} = 0$ y $\Delta G = 0$



- Rápida formación de productos al inicio
- Al final, concentraciones ctes, se alcanza el equilibrio

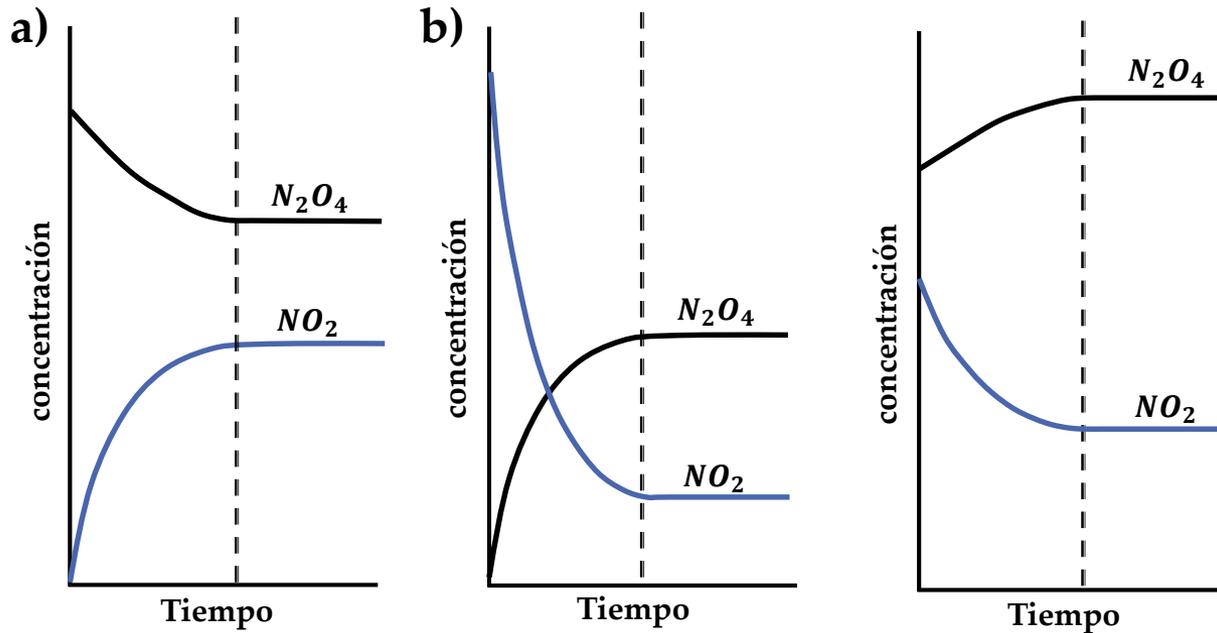


Constante de equilibrio



$C_{iniciales}(M)$		$C_{equilibrio}(M)$		Relación de concentraciones en el equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000 ^{a)}	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200 ^{b)}	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

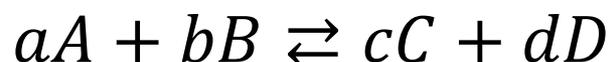
Constante de equilibrio



$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K$$

Constante de equilibrio

- Para la reacción general a temperatura T



- Ley de acción de masas

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{constante de equilibrio}$$

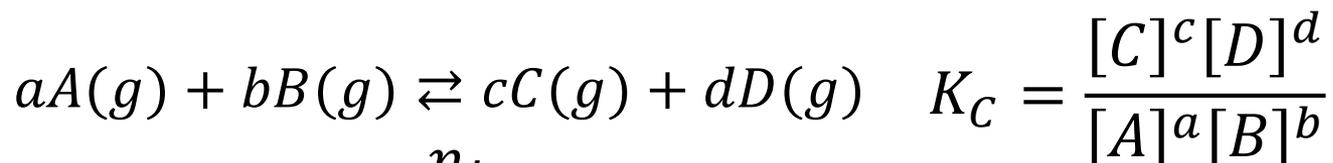
- *“Para una reacción en equilibrio a T cte, el cociente de las concentraciones molares de productos y reactivos es constante”*
 - La concentración de cada sustancia se eleva a su coeficiente estequiométrico en la ec. química

Constante de equilibrio

Expresiones de K

- Equilibrios homogéneos (Todas las especies reactivas en la misma fase)

- Gases



- A T constante $P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$

$$K_C = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (RT)^{a+b-(c+d)} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$
$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

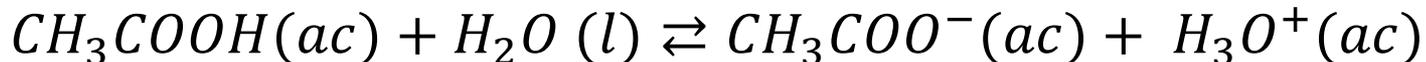
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Constante de equilibrio

Expresiones de K

- Equilibrios homogéneos (*Todas las especies reactivas en la misma fase*)

- **Disolución acuosa**



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

- $[\text{H}_2\text{O}]$ muy grande. Se considera constante

$$K_c = K'_c [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Constante de equilibrio

Expresiones de K

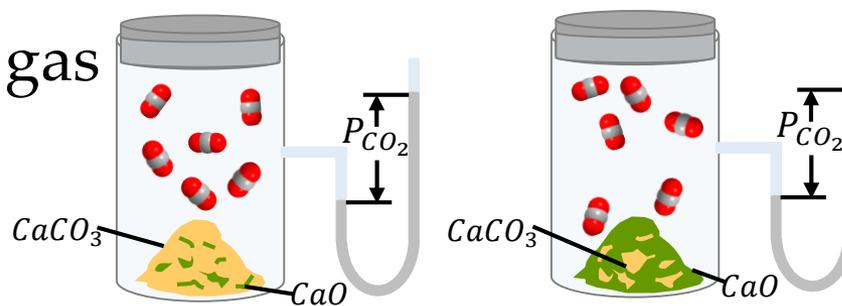
□ Equilibrios heterogéneos (*Especies reactivas en distintas fases*)

■ Sólidos/Gases

□ La concentración de un sólido es una propiedad intensiva y es constante, independiente de la cantidad.



tres fases: dos sólidos y un gas



Constante de equilibrio

Expresiones de K

□ Equilibrios heterogéneos (*Especies reactivas en distintas fases*)

■ Sólidos/Gases

□ La concentración de un sólido es una propiedad intensiva y es constante, independiente de la cantidad.



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c = [\text{CO}_2]$$

$$\Delta n = 1 \quad K_p = K_c RT = P_{\text{CO}_2}$$

Constante de equilibrio

Unidades de K

- La constante de equilibrio es adimensional.
- Se define en términos de actividades
 - Concentraciones y presiones, relativas a un valor estándar ($c^0 = 1M, P^0 = 1 atm$)

Sustancia	actividad	Forma simplificada
Gas ideal	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	$a_i = P_i$
Soluto en disol. ideal	$a_i = \frac{[i]}{c^0}$	$a_i = [i]$
Sólido o líquido puro (y en disol. diluidas)	$a_i = 1$	$a_i = 1$

Constante de equilibrio

Unidades de K

□ $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

■ Forma simplificada

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

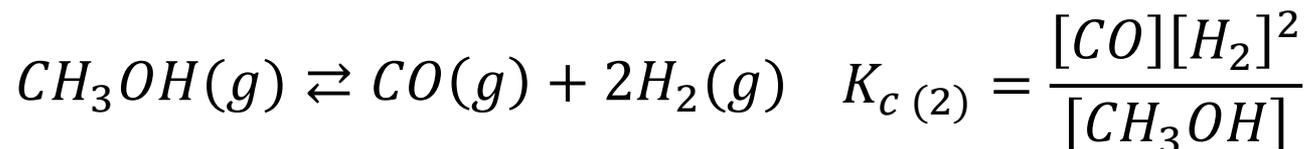
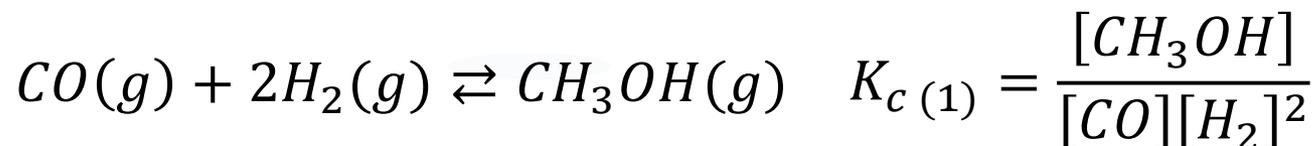
□ $aA(s) + bH_2O(l) \rightleftharpoons cC(ac) + dD(g)$ $K = \left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d$

■ Forma simplificada $K = [C]^c P_D^d$

Constante de equilibrio

Propiedades de K

- Para la reacción opuesta la constante de equilibrio es la inversa



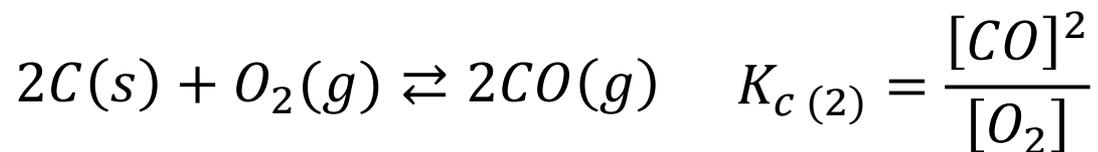
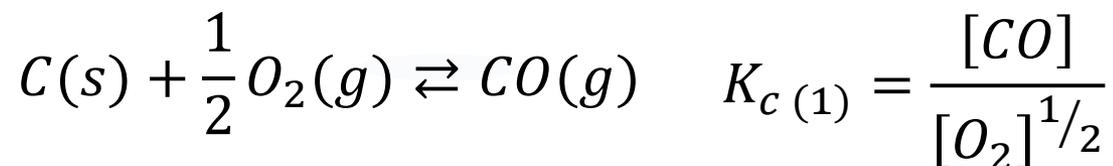
$$K_{c(2)} = \frac{[CO][H_2]^2}{[CH_3OH]} = \frac{1}{\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}} = \frac{1}{K_{c(1)}}$$

$$K_{c(2)} = \frac{1}{K_{c(1)}}$$

Constante de equilibrio

Propiedades de K

- Su valor depende de los coeficientes estequiométricos

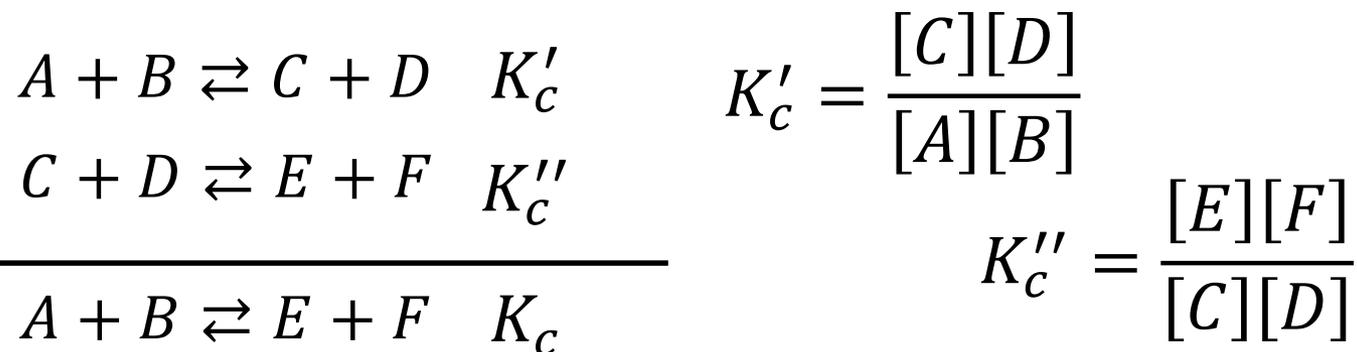


$$K_{c(2)} = \frac{[CO]^2}{[O_2]} = \left(\frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}} \right)^2 = K_{c(1)}^2$$

Constante de equilibrio

Propiedades de K

- Equilibrios múltiples: Para una reacción suma de dos o más reacciones, la constante es el producto de las constantes de las reacciones individuales



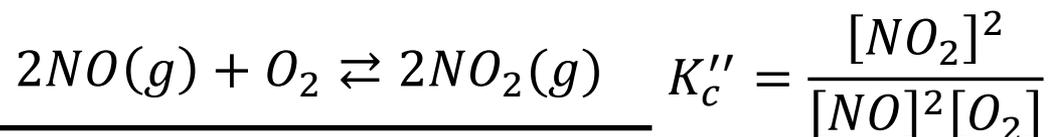
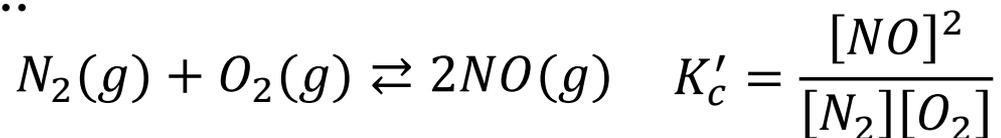
$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]} = \frac{\cancel{[C]}\cancel{[D]} [E][F]}{[A][B] \cancel{[C]}\cancel{[D]}} = K'_c K''_c$$

Constante de equilibrio

Propiedades de K

- *Equilibrios múltiples*: Para una reacción suma de dos o más reacciones, la constante es el producto de las constantes de las reacciones individuales

- Ej.:

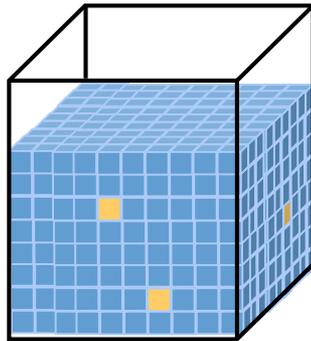


$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2][O_2]^2} = \frac{\cancel{[NO]}^2}{[N_2][O_2]} \frac{[NO_2]^2}{\cancel{[NO]}^2[O_2]} = K'_c K''_c$$

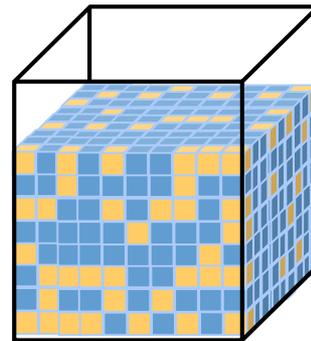
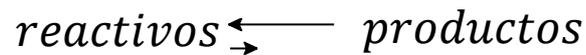
Constante de equilibrio

□ Extensión de la reacción

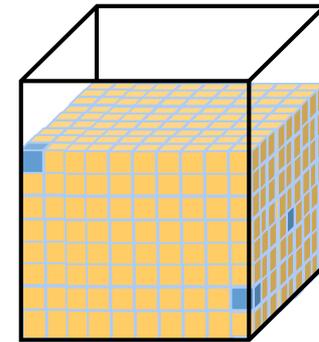
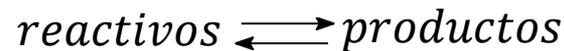
■ reactivos ■ productos



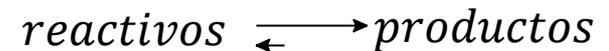
$$K < 10^{-3}$$



$$10^{-3} < K < 10^3$$



$$K > 10^3$$



Constante de equilibrio

Cálculo de K

- Se mezclan, en un recipiente cerrado, N_2 e H_2 . En el equilibrio la concentración de NH_3 formado es 0.140 M . Calcular la constante de equilibrio a la temperatura del experimento, sabiendo que al comienzo de la reacción las concentraciones de N_2 e H_2 eran respectivamente 0.400 M y 0.800 M .



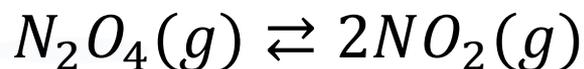
c_i	0.400	0.800	
cambio	$-\frac{1}{2} \times 0.140$	$-\frac{3}{2} \times 0.140$	$+ 0.140$
c_e	0.33	0.59	0.140

$$K_c = \frac{0.140^2}{0.33 \times 0.59^3} = 0,289$$

Constante de equilibrio

Cálculo basado en K

- *Cuando 0.200 moles de N_2O_4 se calientan a 300 K, se produce la disociación de dicha sustancia y se establece el equilibrio*



cuya $K_p = 0.0962$. Calcular la cantidad de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio, sabiendo que cuando este se alcanza la presión total es de 1.97 atm

Constante de equilibrio

Cálculo basado en K



$$n_T = 0.2 - x + 2x = 0.2 + x$$

$$n_i \quad 0.200$$

$$n_e \quad 0.200 - x \quad 2x$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\frac{n_{NO_2}^2}{n_T^2} P^2}{\frac{n_{N_2O_4}}{n_T} P} = \frac{n_{NO_2}^2 P}{n_{N_2O_4} n_T}$$

$$K_p = 0.0962 = \frac{(2x)^2 \times 1.97}{(0.2 - x)(0.2 + x)} = \frac{4x^2 \times 1.97}{0.04 - x^2}$$

$$x = 0.022$$

$$n_{NO_2} = 0.044 \text{ mol}$$

$$n_{N_2O_4} = 0.178 \text{ mol}$$

Resumen sobre la constante de equilibrio

- Expresión de las concentraciones
 - Fase condensada: en mol/L (M)
 - Fase gaseosa: en mol/L (M) o en atm
 - Las de sólidos puros, líquidos puros (equilibrio heterogéneo) y disolventes (equilibrio homogéneo) no aparecen en la expresión de K
- La constante (K_c o K_p) es adimensional
- Al dar su valor hay que especificar: ecuación a la que pertenece y temperatura
- Para una reacción suma de dos o más reacciones, la K es el producto de las K de las reacciones individuales

Energía libre y equilibrio

□ Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G_R^0 = \sum \nu_p \bar{G}_{prod}^0 - \sum \nu_r \bar{G}_{react}^0$$

■ ΔG_R^0 no cambia con el progreso de la reacción

□ Puede calcularse a partir de las ΔG_f^0

$$\Delta G_R = \sum \nu_p \bar{G}_{prod} - \sum \nu_r \bar{G}_{react}$$

■ \bar{G} cambia durante la reacción $\Rightarrow \Delta G_R$ cambia

Energía libre y equilibrio

$$dG = -SdT + VdP$$

- A T constante $dG = VdP$
- Integrando desde P^0 (1 bar) a P

$$\int_{P^0}^P dG = \int_{P^0}^P VdP \quad G - G^0 = \int_1^P \bar{V}dP$$

- Para gases ideales $\bar{V} = \frac{RT}{P}$ y $\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln P$
- Para solutos y sustancias puras $\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln a$

Energía libre y equilibrio

□ Para la reacción $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G_R = \sum \nu_p \bar{G}_{prod} - \sum \nu_r \bar{G}_{react} = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B)$$

$$= c(\bar{G}_C^0 + RT \ln a_C) + d(\bar{G}_D^0 + RT \ln a_D) \\ - [a(\bar{G}_A^0 + RT \ln a_A) + b(\bar{G}_B^0 + RT \ln a_B)]$$

$$= c\bar{G}_C^0 + d\bar{G}_D^0 - (a\bar{G}_A^0 + b\bar{G}_B^0) \\ + RT [c \ln a_C + d \ln a_D - (a \ln a_A + b \ln a_B)]$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Energía libre y equilibrio

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = Q \text{ (cociente de reacción)}$$

- Q es la relación de concentraciones de productos y reactivos fuera del equilibrio, en cualquier etapa de la reacción

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta G_R^0 + RT \ln Q$$

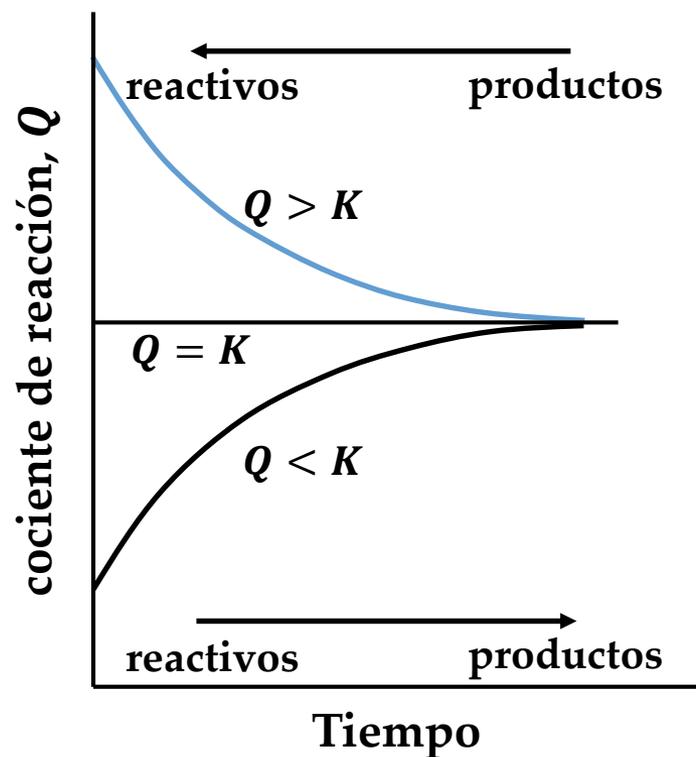
- En el equilibrio: $\Delta G_R = 0$ y $Q = K$

$$0 = \Delta G_R^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K$$

Energía libre y equilibrio

□ Dirección de la reacción



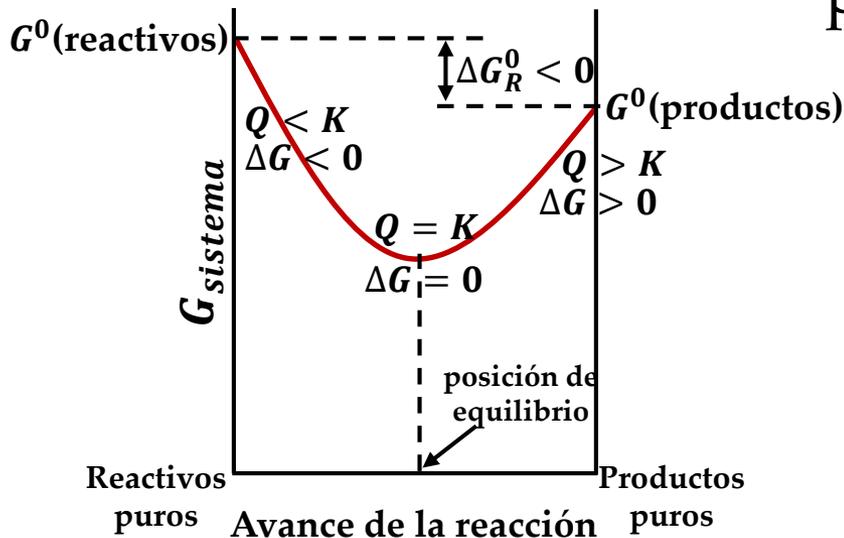
- La comparación de Q y K permite predecir la evolución de la reacción

	Q	$[reactivos]$	$[productos]$	Desplaz.
$Q < K$	↑	↓	↑	→
$Q > K$	↓	↑	↓	←
$Q = K$	composición de equilibrio			ninguno

Energía libre y equilibrio

□ Extensión de la reacción

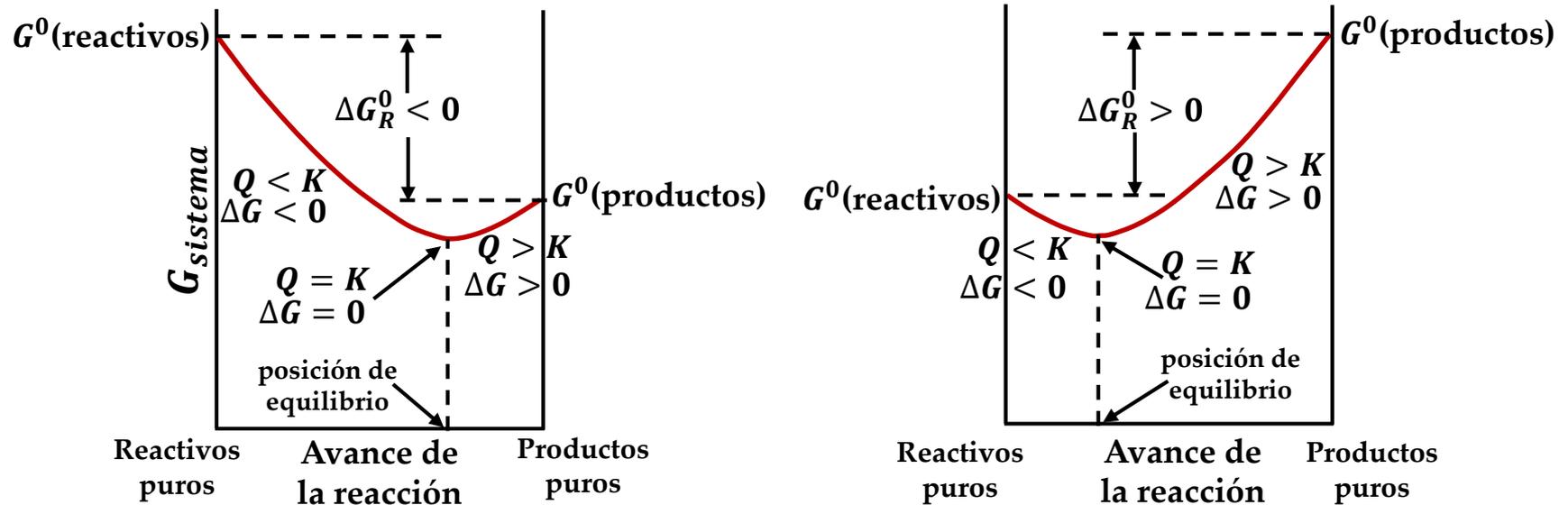
- El signo de ΔG se indica por la pendiente de la curva.



- A la izquierda de la posición de equilibrio: pendiente negativa, $\Delta G < 0$, reacción directa espontánea
- A la derecha, pendiente positiva, $\Delta G > 0$, reacción inversa espontánea
- Posición de equilibrio: mínimo de la curva, pendiente cero.

Energía libre y equilibrio

□ Extensión de la reacción



- La Posición del equilibrio depende del valor de ΔG^0
 - Si ΔG^0 es grande y negativa: próximo a los productos
 - Si ΔG^0 es grande y positiva: próximo a los reactivos

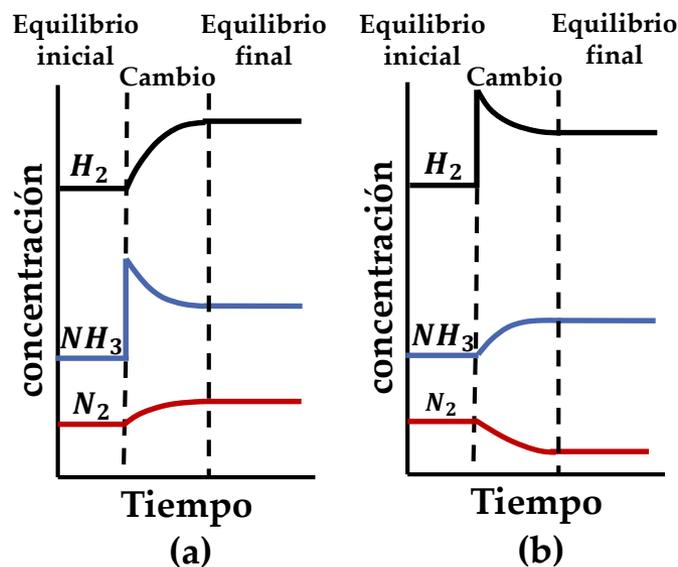
Desplazamiento del equilibrio

- La posición del equilibrio puede desplazarse al modificar las condiciones de la reacción.
- Las variables que se pueden controlar son:
 - Concentración
 - Presión (Volumen)
 - Temperatura
- Principio de Le Châtelier
 - *“Cuando se aplica un cambio a un sistema en equilibrio dinámico, el equilibrio tiende a ajustarse para reducir el efecto de ese cambio”*

Desplazamiento del equilibrio

□ Cambios en la concentración

- La adición (extracción) de un reactivo o producto desplaza el equilibrio en la dirección que consume (repone) la sustancia adicionada (extraída)



- (a) $\uparrow [NH_3]$: equilibrio se desplaza a la izquierda
- (b) $\uparrow [H_2]$: equilibrio se desplaza a la derecha

Desplazamiento del equilibrio

□ *Cambios en la concentración*

- Termodinámicamente se explica en función de los valores de Q y K

$$Q = \frac{[productos]}{[reactivos]}$$

- (a) Al añadir productos: $[productos] \uparrow \Rightarrow Q \uparrow \Rightarrow Q > K$. La reacción responde formando reactivos a expensas de los productos hasta que $Q = K$
- (b) Al añadir reactivos: $[reactivos] \uparrow \Rightarrow Q \downarrow \Rightarrow Q < K$. La reacción responde formando productos hasta que $Q = K$

K es una constante, no cambia al cambiar la concentración

Desplazamiento del equilibrio

□ *Cambios en el volumen (o presión)*

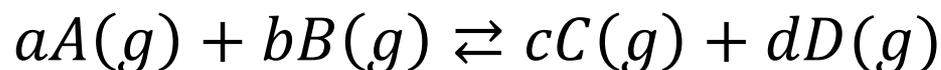


$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} V^{a+b-(c+d)}$$

$$Q = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} V^{-\Delta n}$$

Desplazamiento del equilibrio

□ Cambios en el volumen (o presión)



$$Q = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} V^{-\Delta n}$$

Δn	V	P	Q	Desplaz. equilibrio
> 0	aumenta	disminuye	disminuye	derecha
	disminuye	aumenta	aumenta	izquierda
< 0	aumenta	disminuye	aumenta	izquierda
	disminuye	aumenta	disminuye	derecha
$= 0$	La variación de V o P no afecta al equilibrio			

Desplazamiento del equilibrio

- *Cambios en el volumen (o presión)*
- Principio de Le Châtelier:
 - “Un aumento de presión (o disminución de volumen) desplaza la reacción neta en la dirección en la que disminuye el número de moles de gas”
 - “Una disminución de la presión (o aumento de volumen) desplaza la reacción neta en la dirección en la que aumenta el número de moles de gas”

Desplazamiento del equilibrio

□ *Cambios en el volumen (o presión)*

■ *Por adición de un gas inerte*

- A P y T constantes: el volumen de la mezcla aumenta, el equilibrio se desplaza en el sentido en que aumenta el número de moles de gas
- A V y T constantes: La presión total aumenta, las fracciones molares de los gases disminuyen, $P_i = X_i P$ no cambia, el equilibrio no se altera.

K no cambia, al cambiar el volumen o la presión

Desplazamiento del equilibrio

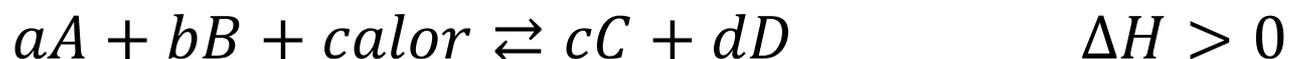
□ Cambios en la temperatura

- Modifican el valor de la constante de equilibrio

□ Reacción exotérmica



□ Reacción endotérmica



T	R. exotérmica			R. endotérmica		
	[productos]	Desplaz.	K	[reactivos]	Desplaz.	K
↑	↑	←	↓	↑	→	↑
↓	↓	→	↑	↓	←	↓

Desplazamiento del equilibrio

- *Efecto de la temperatura sobre la constante.*

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

- Cuando el rango de temperatura no es grande, ΔH^0 y ΔS^0 se consideran constantes
- Dividimos por $-RT$
- Relación lineal entre $\ln K$ y $1/T$

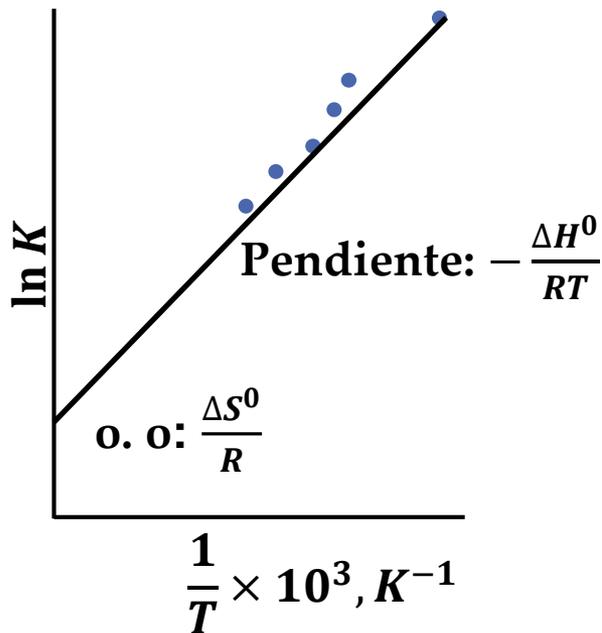
$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = \ln K$$

- Pendiente: $-\frac{\Delta H^0}{RT}$

- Ordenada en el origen: $\frac{\Delta S^0}{R}$

Desplazamiento del equilibrio

- *Efecto de la temperatura sobre la constante.*



$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = \ln K$$

- Permite calcular:

- K a distintas temperaturas
- ΔH y ΔS a partir de las K obtenidas experimentalmente

Desplazamiento del equilibrio

- *Efecto de la temperatura sobre la constante.*

- *Ecuación de Van't Hoff*

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

- Restando ambas

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta H^0}{RT_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Desplazamiento del equilibrio

□ *Efecto de la temperatura sobre la constante.*

■ *Ecuación de Van't Hoff*

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

■ Si $\Delta H^0 < 0$ (r. exotérmica):

□ Un aumento de T ($T_2 > T_1$) $\Rightarrow K_2 < K_1$

■ Si $\Delta H^0 > 0$ (r. endotérmica):

□ Un aumento de T ($T_2 > T_1$) $\Rightarrow K_2 > K_1$