

TEMA 7. Reactividad Química. Conceptos de Cinética Química y Termodinámica Química

Petrucci, "Química General". Cinética: Capítulo 15 ; Termodinámica: Capítulo 7 y 20

Brown, "Química: La Ciencia Central". Cinética: Capítulo 14;

Termodinámica: Capítulos 5 y 19



Cinética Química

La **Cinética Química** es la rama de ciencia que estudia las velocidades de las reacciones químicas.

Ejemplos en la vida:

- Rapidez con la que actúa un medicamento
- Formación y agotamiento del ozono en las capas altas de la atmósfera y su equilibrio
- Descubrimiento de catalizadores para sintetizar nuevos materiales

Factores que afectan a la velocidad de una reacción

- Estado físico de los reactivos
- Concentración de los reactivos
- Temperatura
- Catalizadores

Los **mecanismos de reacción** son una descripción detallada del transcurso de un reacción química.



Factores que afectan a la velocidad de una reacción

1. Estado físico de los reactivos

Las moléculas de los reactivos tienen que chocar para reaccionar:

Mayor facilidad de choque = mayor rapidez.

Reacciones homogéneas (disolución) son más rápidas que reacciones heterogéneas (ej.: gas-sólido).

Reacciones entre sólidos: lentas. Solución: aumento del área superficial del sólido

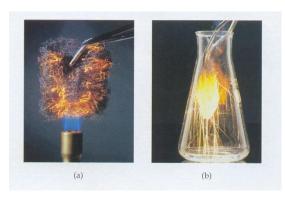
https://www.youtube.com/watch?v=xbwNJhJwnSs

$$Fe^* + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$$

2. Concentración de los reactivos

Casi todas las reacciones químicas dependen de la concentración de uno o varios reactivos.

Mayor concentración = mayor frecuencia de colisión entre moléculas: mayor velocidad.



Combustión de lana de acero (a) en aire y (b) en oxígeno puro



3. Temperatura

La velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura: incrementa la energía cinética de las moléculas. Moléculas más rápidas chocan con más frecuencia y con mayor energía.



Ej.: Descomposición de dicromato amónico: $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$

4. Catalizadores

Son agentes que aumentan las velocidades de reacción sin transformarse, influyendo en el mecanismo de reacción (tipo de colisiones). Desempeñan un papel fundamental en la vida.

Enzimas actúan como catalizadores incrementando la velocidad de

reacciones bioquímicas



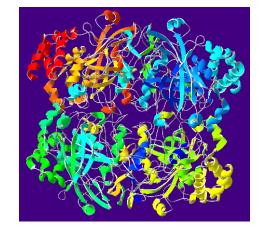
$$E + S \stackrel{k_1}{\triangleright} ES \qquad ES \stackrel{k_2}{\rightarrow} E + P$$



Funciones catalíticas en procesos redox

Ejemplo: Catalasa

Cataliza la descomposición de H₂O₂ (residuo del metabolismo celular) en H₂O y O₂

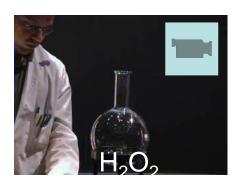


$$H_2O_2 + Fe(III)-E \rightarrow H_2O + O=Fe(IV)-E$$

 $H_2O_2 + O=Fe(IV)-E \rightarrow H_2O + Fe(III)-E + O_2$

1 molécula de catalasa convierte 5 milliones de molecules de peróxido de hydrógeno!!

En el laboratorio: catalizador óxido de manganeso(IV)



$$2 H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + 196 \text{ kJ}$$

 $E_a = +211 \text{ kJ/mol}$



La velocidad de una reacción química

La velocidad de una reacción es el cambio de concentración de los reactivos o productos de ésta por unidad de tiempo.

1. Reacción sencilla $A \rightarrow B$

La velocidad de esta reacción se puede expresar como vel. de desaparición del reactivo A o vel. de aparición del producto B:

$$v(B) = \frac{[B]_{t2} - [B]_{t1}}{t2 - t1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

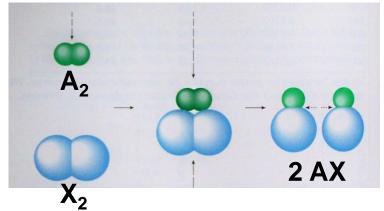
2. Reacción general $a A + b B \rightarrow c C + d D$

La velocidad de reacción general es:

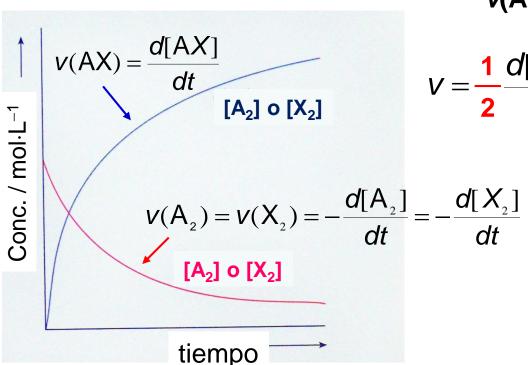
$$V = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$



Ejemplo: colisión de una molécula A2 con una molécula X2 con formación de dos moléculas AX



$$A_{2}(g) + X_{2}(g) \rightarrow 2 AX(g)$$



$$v(AX) = -2v(A_2) = -2v(X_2)$$

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[AX]}{dt} = -\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{d[X_2]}{dt}$$

$$=-\frac{d[X_{2}]}{dt}$$



Ecuación de Velocidad: ecuación matemática que relaciona la velocidad de reacción con la concentración de reactivos

$$A + B \rightarrow C$$

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^{\times} [B]^{\vee}$$

k ... cte. de velocidad

x,y ... números enteros y pequeños (0,1,2,...). Por lo general no coinciden con los coeficientes estequiométricos.

Orden de la reacción: suma de los exponentes (x+y+...)

- k grande: reacción más rápida
- Unidades de *k*: dependen de los exponentes *x* e *y*

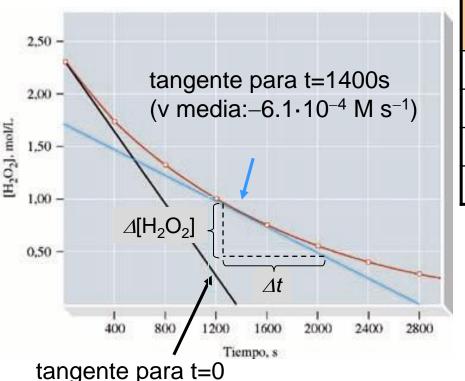


Determinación de la ecuación de velocidad

No es posible predecir la ec. de velocidad sólo con la ecuación química - debe determinarse experimentalmente.

Se usa el método de variación de las concentraciones iniciales con tiempo.

Ejemplo: descomposición de H₂O₂



t/s	$[H_2O_2]$	Δt /	$\Delta[H_2O_2]$	$v = -\Delta[H_2O_2]/\Delta t$
	М	S	М	M·s ⁻¹
0	2,32	ı	•	-
200	2,01	200	-0,31	1,55·10 ⁻³
400	1,72	400	-0,60	1,5·10 ⁻³
1360	0 (tang.)	1360	-2,32	1,71·10 ⁻³

Usando la **pendiente de la recta tangente** se obtiene:

$$v \text{ ini} = 2,32 \text{ M}/1360 \text{ s} = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$t=0 \text{ s}$$
; $[H_2O_2] = 2.32 \text{ M}$
 $t=1360 \text{ s}$; $[H_2O_2]=0$



Determinación del orden de reacción usando velocidades iniciales

$$A + B \rightarrow C$$

Nº experimento	[A] / M	[B] / M	Velocidad inicial / M s ⁻¹
1	0.100	0.100	4.0-10-5
2	0.100	0.200	4.0-10-5
3	0.200	0.100	16.0-10-5

- a) Determinar la ec. de velocidad
- b) Calcular la constante de velocidad k
- c) Calcular la velocidad inicial para [A] = 0.05 M y [B] = 0.100 M

$$\mathbf{v} = \mathbf{k} \cdot [\mathbf{A}]^{\mathbf{x}} \cdot [\mathbf{B}]^{\mathbf{y}}$$



a) Determinar el orden de reacción.

- Comparar exp. 1 con exp. 2

$$\frac{v2}{v1} = \frac{k [0.100M]^x [0.200M]^y}{k [0.100M]^x [0.100M]^y} = 2^y = \frac{4.0 \cdot 10^{-5}}{4.0 \cdot 10^{-5}} = 1 \qquad \Longrightarrow \qquad y = 0$$

orden zero respecto de [B]

- Comparar exp. 1 con exp. 3

$$\frac{V3}{V1} = \frac{k [0.200M]^{x} [0.100M]^{y}}{k [0.100M]^{x} [0.100M]^{y}} = 2^{x} = \frac{16.0 \cdot 10^{-5}}{4.0 \cdot 10^{-5}} = 4 \implies x = 2$$

orden dos respecto de [A]

$$V = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^0 = k \cdot [A]^2$$
 Reacción de segundo orden



b) Determinar la constante de velocidad

Usar los datos del experimento 1

$$k = \frac{V}{[A]^2} = \frac{4.0 \cdot 10^{-5} \ M \cdot s^{-1}}{(0.100 \ M)^2} = 4.0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1}$$

c) Calcular velocidad inicial

$$v = k \cdot [A]^2 = 4.0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot s^{-1} \cdot (0.050 M)^2$$

$$v = 1.0 \cdot 10^{-5} M \cdot s^{-1}$$



Reacciones de primer orden $A \rightarrow B$

Suma de exponentes x+y+...=1

Ejemplo:
$$H_2O_{2(aq)} \to H_2O_{(aq)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

$$V(A) = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A] = \frac{d[B]}{dt} \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k_1 \cdot dt$$

Ecuación integrada de velocidad:

$$In[A]_t - In[A]_0 = -k_1 \cdot (t - 0)$$

$$In[A]_t = -k_1 \cdot t + In[A]_0$$

$$y = m \cdot x + b$$

$$\ln \frac{[A]_{t}}{[A]_{0}} = -k_{1} \cdot t$$

$$\frac{[A]_{t}}{[A]_{0}} = e^{-k_{1} \cdot t}$$

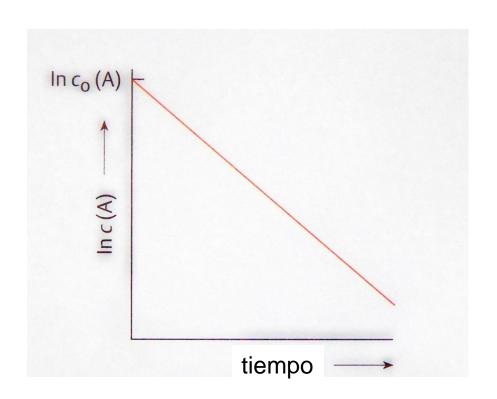
$$[A]_{t} = [A]_{0} \cdot e^{-k_{1} \cdot t}$$

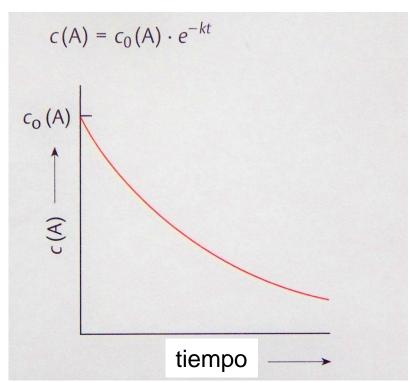
Unidades de k_1 : s⁻¹



Representación de ln[A] vs. *t* : línea recta con pendiente negativa

Representación de [A] vs. t



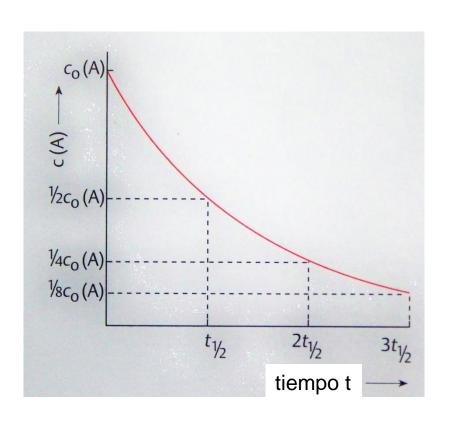


El orden de reacción puede obtenerse también de la ecuación de velocidad integrada.



Vida media

La vida media de una reacción es el tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo.



[A] =
$$\frac{1}{2}$$
 [A]₀ para t = t_{1/2}

$$\ln \frac{[A]_{t}}{[A]_{0}} = \ln \frac{\frac{1}{2}[A]_{0}}{[A]_{0}} = -k_{1} \cdot t_{1/2}$$

$$-\frac{1}{\mathbf{k}_{1}} \cdot \ln \frac{\frac{1}{2}[A]_{0}}{[A]_{0}} = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln 2 = \frac{0.693}{k}$$

Para reacciones de <u>primer orden</u> t ½ <u>no depende de la concentración</u>.



Ejemplo: Reacción de transposición de metil isonitrilo en acetonitrilo

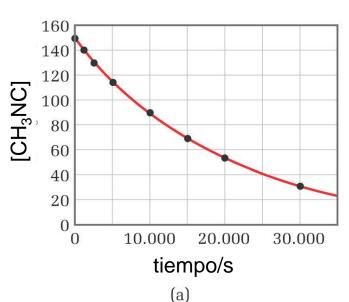
$$CH_3$$
-N \equiv C \rightarrow C H_3 -C \equiv N

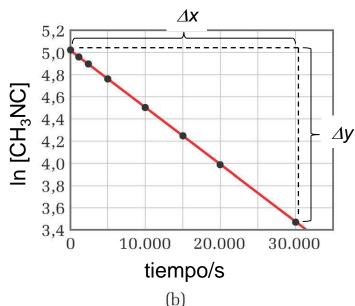
Reacción de primer orden k y $t\frac{1}{2}$??

Ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[CH_{3}NC]}{dt} = k \cdot [CH_{3}NC]$$

$$ln [CH3NC] = -k \cdot t + ln [CH3NC]0$$



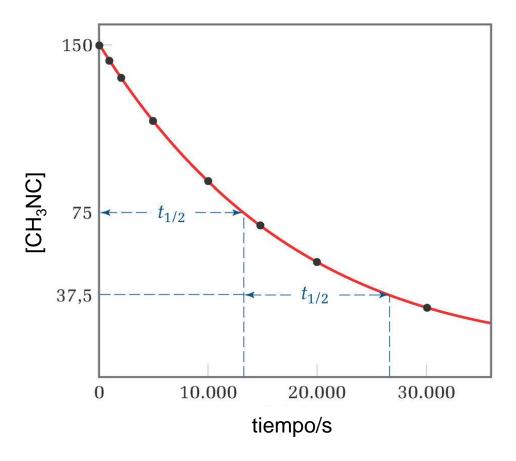


Pendiente = -k

$$-k = \frac{3.45 - 5.0}{30000 \,\mathrm{s}^{-1}} = -5.2 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{s}^{-1}$$

$$k = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$





$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{5.2 \cdot 10^{-5} \,\text{s}^{-1}} = 13300 \,\text{s}$$



TABLA 15.4 Procesos de primer orden				
Procesos	Vida media, $t_{1/2}$	Constante de velocidad k , s ⁻¹		
Desintegración radiactiva de ²³⁸ ₉₂ U	$4,51 \times 10^9 \mathrm{a ilde{n}os}$	$4,87 \times 10^{-18}$		
Desintegración radiactiva de 14C	$5,73 \times 10^3$ años	$3,83 \times 10^{-12}$		
Desintegración radiactiva de 32P	14,3 días	$5,61 \times 10^{-7}$		
$\begin{array}{c} C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \ + \ H_2O(l) \ \xrightarrow{15\ ^{\circ}C} \ C_6H_{12}O_6(aq) \ + \ C_6H_{12}O_6(aq) \\ sacarosa \ glucosa \ fructosa \end{array}$	8,4 h	$2,3 \times 10^{-5}$		
$(CH_2)_2O(g) \xrightarrow{415 \text{ °C}} CH_4(g) + CO(g)$ óxido de etileno	56,3 min	$2,05 \times 10^{-4}$		
$2 N_2 O_5 \xrightarrow{\text{en CCl}_4} 2 N_2 O_4 + O_2(g)$	18,6 min	$6,21 \times 10^{-4}$		
$HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$	$8.9 \times 10^{-7} \mathrm{s}$	7.8×10^{5}		

Acético en agua!



Relaciones características

Reacciones de orden 0, 1 y 2

Ord en	Ec. de velocidad (unidades de <i>k</i>)	Ec. de velocidad integrada	Relación lineal	Vida media
0.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k$ $(\text{mol·l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = \text{M· s}^{-1})$	$c(\mathbf{A}) = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{t} + c_0(\mathbf{A})$	c(A) VS. t	$\frac{c_0(\mathbf{A})}{2k} = t_{\frac{1}{2}}$
1.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A)$ (s ⁻¹)	$\ln \frac{c(\mathbf{A})}{c_0(\mathbf{A})} = -k \cdot t$	In c(A) vs. t	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$
2.	$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c^{2}(A)$ $(\text{mol}^{-1} \cdot \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}^{-1} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{s}^{-1})$	$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$	1/c(A) vs. t	$\frac{1}{k \cdot c_0(A)} = t_{\frac{1}{2}}$



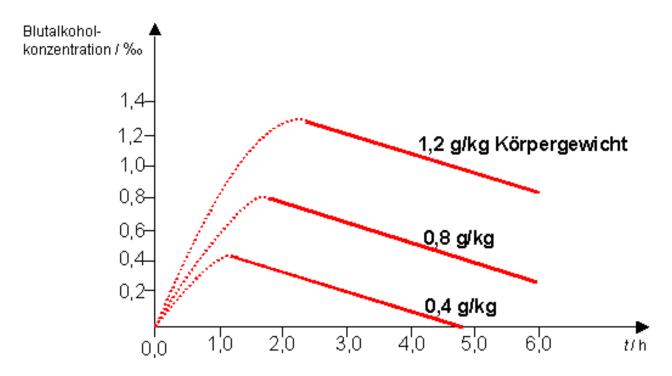


Abb.i | Alkoholabbau: Reaktion 0. Ordnung Enzymatischer Abbau von Alkohol nach einmaliger Einnahme verschiedener Mengen



Temperatura y velocidad

Teoría o modelo de colisiones

Idea central: las moléculas tienen que chocar para reaccionar.

Teoría cinética molecular: explica como influyen la concentración de reactivos y la temperatura en la velocidad de una reacción.

Se calculan frecuencias de colisión: nº de colisiones por unidad de tiempo

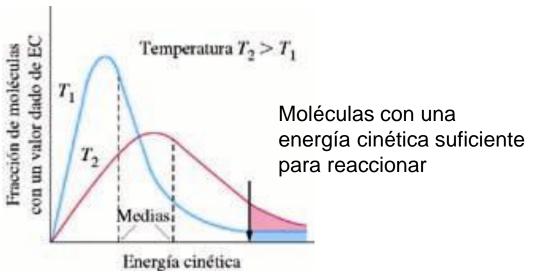
```
Si [reactivo] ↑ el nº colisiones ↑ ⇒ v reacción ↑
Si T ↑ energía molécula ↑ frecuencia colisiones ↑ ⇒ v reacción ↑
```

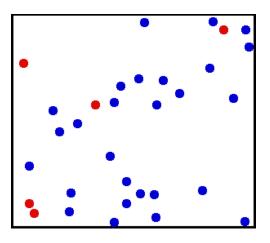
Sólo una fracción de las colisiones entre moléculas da lugar a la reacción química.

Por ejemplo en H₂ + I₂: 10¹⁰ colisiones/s, pero solo reaccionan 1 de cada 10¹³



Teoría cinética de los gases: Fracción de moléculas (de una mezcla) que poseen determinadas energía cinéticas:





La velocidad de una reacción depende del producto de la probabilidad de choques (= la frecuencia de colisión) entre moléculas con energía cinética suficiente.

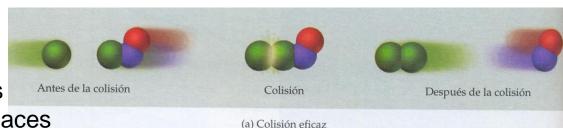
Energía de activación, Ea

La energía de activación, E_a , de una reacción es la energía mínima, que deben tener las moléculas cuando chocan para que tenga lugar una reacción química.



Orientación de las moléculas

Las orientaciones relativas de las moléculas durante sus colisiones determinan si los átomos tienen las posiciones idóneas para formar enlaces

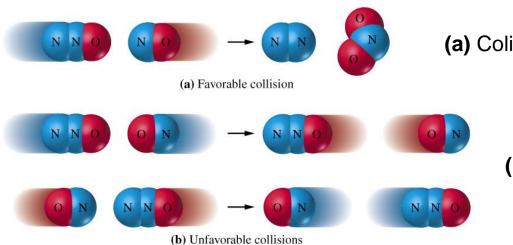


nuevos.

Antes de la colisión Colisión Después de la colisión

(b) Colisión ineficaz

Reacción: $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$



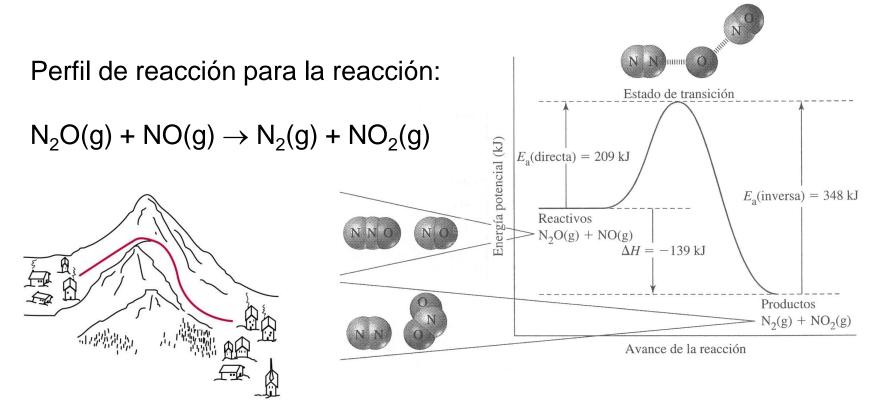
(a) Colisión favorable

(b) Colisiones no favorables



Teoría del estado de transición

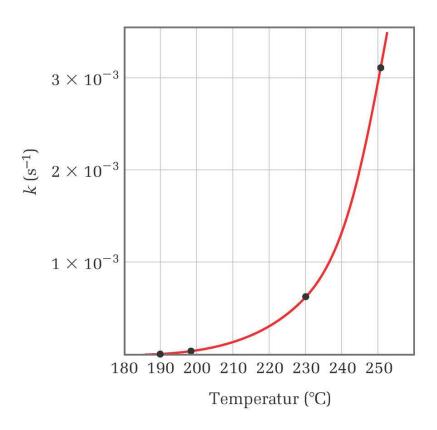
Existe un estado intermedio transitorio entre el estado de los reactivos y el de los productos se llama **estado de transición**. La especie hipotética existente en el estado de transición es el **complejo activado**.



 E_a : Diferencia de energía potencial de los reactivos y del complejo activado



Dependencia de la constante de velocidad k con la temperatura



Ejemplo: $CH_3-N\equiv C \rightarrow CH_3-C\equiv N$



Ecuación de Arrhenius (1889)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A...factor preexponencial

E_a...energía de activación

R...cte. universal de gases

T...temperatura

Forma logarítmica:
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$y = b + m \cdot x$$

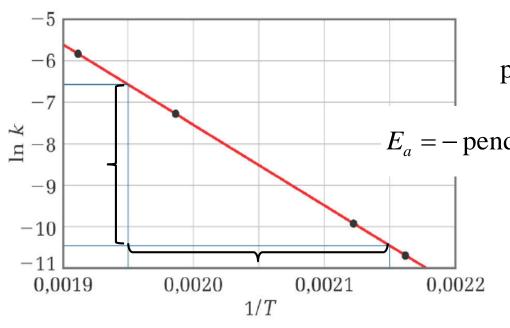
La representación de In k frente a 1/T es una línea recta.



Ejemplo: Reacción de transposición de metil isonitrilo en acetonitrilo $CH_3-N\equiv C \rightarrow CH_3-C\equiv N$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

pendiente =
$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6.6 - (-10.4)}{0.00195 \text{K}^{-1} - 0.00215 \text{K}^{-1}}$$



pendiente =
$$-\frac{E_a}{R}$$
 = $-1.9 \cdot 10^4$ K

$$E_a = -\text{pendiente} \cdot \text{R} = -(-1.9 \cdot 10^4 \text{ K}) \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

 $mol \cdot 1$

 $E_a \sim 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Temp. (°C)	k (s ⁻¹⁾	<i>T</i> (K)	1/T (K ⁻¹⁾	In <i>k</i>
189.7	2.52 · 10 ⁻⁵	462.9	2.160 · 10 ⁻³	-10.589
198.9	5.25 · 10 ⁻⁵	472.1	2.118 · 10 ⁻³	-9.855
230.3	6.30 · 10 ⁻⁴	503.5	1.986 · 10 ⁻³	-7.370
251.2	3.16 · 10 ⁻³	524.4	1.907 · 10 ⁻³	-5.757



Cálculo de la energía de activación E_a con dos constantes de velocidad k_1 y k_2 a dos temperaturas T_1 y T_2 :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2} - \left(\ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad E_a = R \cdot \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Permite también calcular la constante de velocidad k_1 a la temperatura T_1 cuando se conoce la E_a y la constante de velocidad k_2 a la temperatura T_2 .

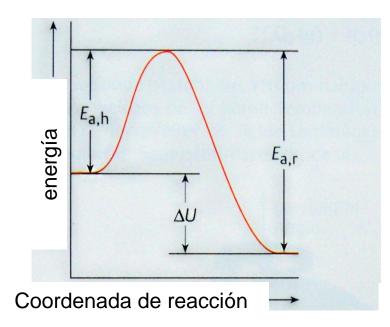


Catálisis

Catalizador: sustancia que modifica la rapidez de una reacción química sin sufrir un cambio químico permanente en el proceso.

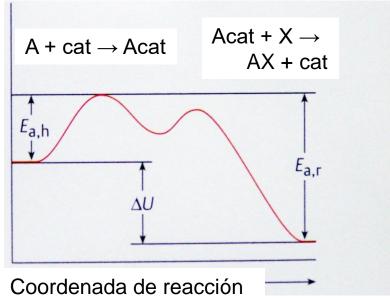
Reduce la energía de activación global de una reacción química.

Reacción no catalizada



$A + X \rightarrow AX$

Reacción catalizada



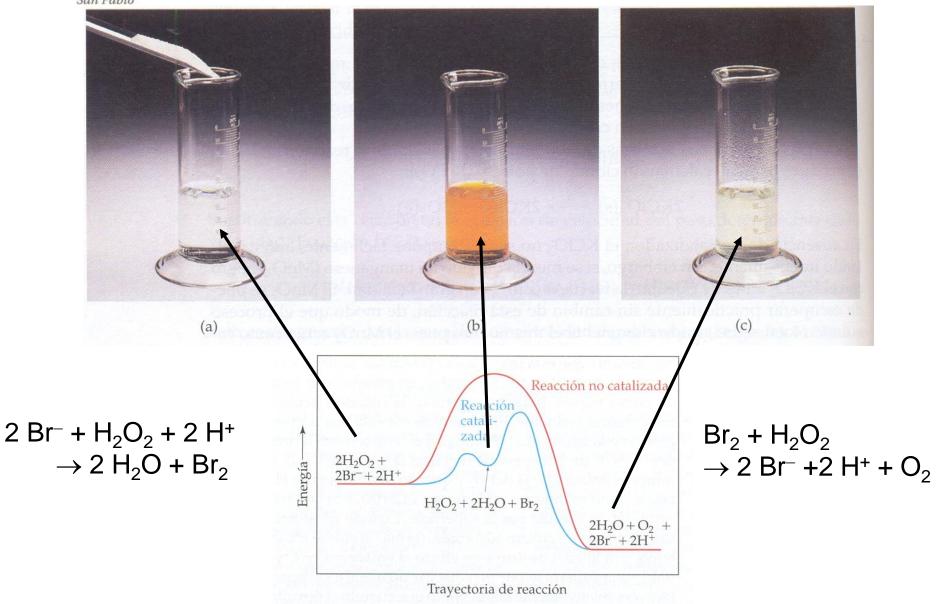
$$A + cat \rightarrow Acat$$

 $Acat + X \rightarrow AX + cat$



Catálisis homogénea

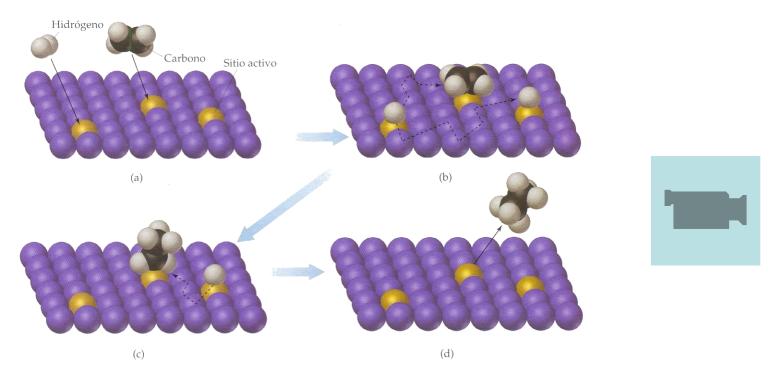
$2 H_2O_2(ac) \rightarrow 2 H_2O(1) + O_2(g)$





Catálisis heterogénea

Hidrogenación de olefinas (ejemplo: etileno→etano)



▲ Figura 14.21 Mecanismo de la reacción del etileno con hidrógeno sobre una superficie catalítica. (a) El hidrógeno y el etileno se adsorben en la superficie metálica. (b) Se rompe el enlace H—H y se forman átomos de hidrógeno adsorbidos. (c) Éstos emigran al etileno adsorbido y se enlazan a los átomos de carbono. (d) A medida que se forman enlaces C—H, la adsorción de la molécula a la superficie metálica disminuye y se desprende etano.

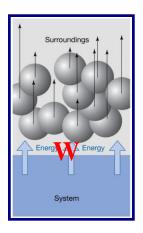


Termodinámica Química

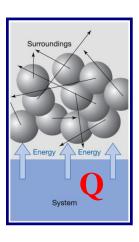
Termoquímica

Recordar:

- Energía = capacidad de realizar trabajo
- Trabajo = producto de fuerza F y distancia s.
- Energía térmica = forma de energía en la que se almacena el movimiento desordenado de átomos y moléculas.
- **Calor** = transferencia de energía térmica entre dos cuerpos en contacto, si la temperatura de ambos cuerpos es diferente.
- **Temperatura** = medida del sentido en que se produciría el flujo de calor.

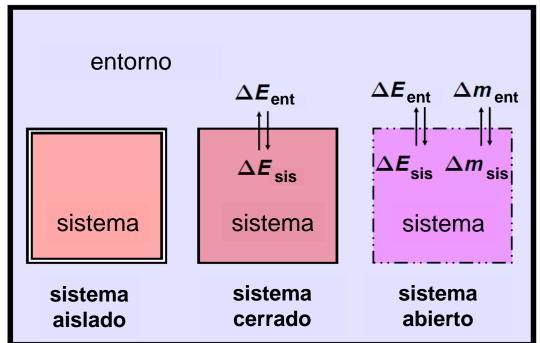


Trabajo

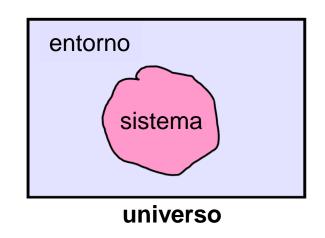


Calor





Sistemas y entorno



universo







intercambio

_

+

energía

_

+

materia

Química General . USP-CEU

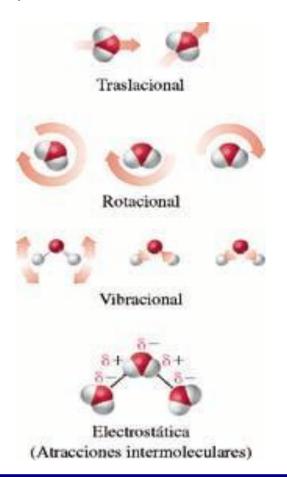


Energía interna U

Energía total (suma de todas las energías) de un sistema (cinética y potencial). No es posible calcularla.

No se pueden indicar valores absolutos de U.

Se pueden medir diferencias de U (Δ U).



- Energía cinética traslacional.
- Rotación molecular.
- Energía vibracional.
- Atracciones intermoleculares.
- Enlaces químicos.
- Electrones.



Primera ley de la Termodinámica

"La energía no se crea ni se destruye"

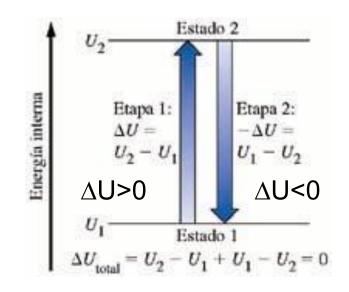
Cualquier energía perdida por el sistema deberá ser ganada por el entorno

Energía interna, U

U es una función de estado con propiedades extensivas. No se puede medir.

∆U tiene un valor único entre dos estados. Se mide con facilidad.

$$\Delta U = Q + W$$

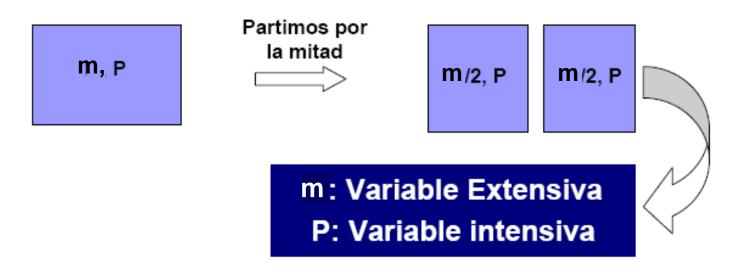


El 1^{er} p. establece la **equivalencia entre todas las formas de la energía**, incluyendo el **calor Q**, y todos tipos posibles de **trabajo W** (mecánico, eléctrico,...), así como la **conservación de la energía**.



Variables termodinámicas

Variable = Propiedad Termodinámica



Intensivas No dependen de la cantidad de materia del sistema.

No son aditivas. Ej: T, p, ρ

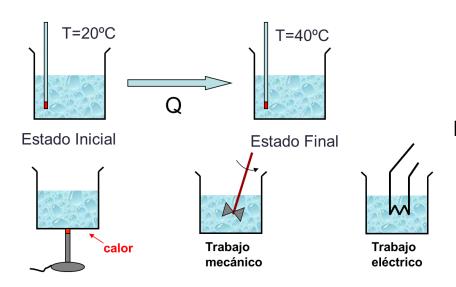
Extensivas Dependen de la cantidad de materia del sistema

Son aditivas. Ej.: m, V, H, S, G



Formulaciones de la 1^a ley de la Termodinámica

- La energía del universo es constante.
- La energía de un sistema aislado es constante.
- La variación de energía interna de un sistema = suma de trabajo efectuado sobre el sistema y calor intercambiado con el entorno.
- Calor y trabajo son formas equivalentes de variar la energía de un sistema (Joule).
- No existe móvil perpétuo de primera especie.*



http://www.wimp.com/hypotheticalmachines/

https://www.youtube.com/watch?v=OS1KXMsE2qk

* "Toda máquina que funciona perpetuamente y produce trabajo, sin ninguna entrada externa de energía, y sujeta a ninguna perdida, pasando el tiempo la máquina seguirá funcionando sin detenerse."

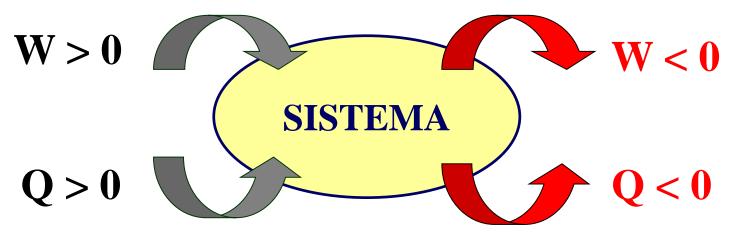


Convenciones de signos



W es positivo si se realiza trabajo sobre el sistema

W es negativo si el sistema realiza trabajo



Q es positivo si el sistema absorbe calor

Q es negativo si el sistema cede calor

$$\Delta U > 0$$

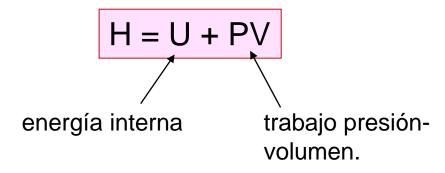
$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U < 0$$



Entalpía H

La función termodinámica llamada entalpía representa el cambio de calor en reacciones químicas que se efectúan a presión constante:



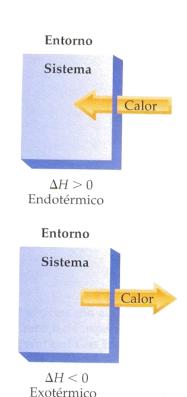
Cambio a presión constante: $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V$ Con U=Q+W

El trabajo de expansión de un gas es $W = -P\Delta V$

$$\Delta H = Q_p + W - W = Q_p$$

 $\Delta H = Q_n$: Nos da una forma de determinar ΔH

 $\Delta U = Q_V$: Nos da una forma de determinar ΔU



★ Figura 5.12 (a) Si el sistema absorbe calor, ΔH es positivo $(\Delta H > 0)$. (b) Si el sistema pierde calor, ΔH es negativo $(\Delta H < 0)$.

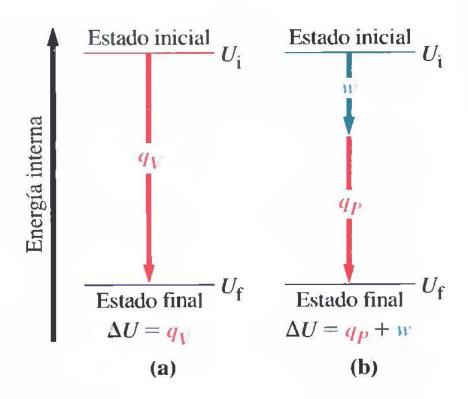


$$\Delta U = Q_V = Q_p + W$$

$$W = -P\Delta V$$

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$\triangle H = Q_p = \triangle U + P \triangle V$$

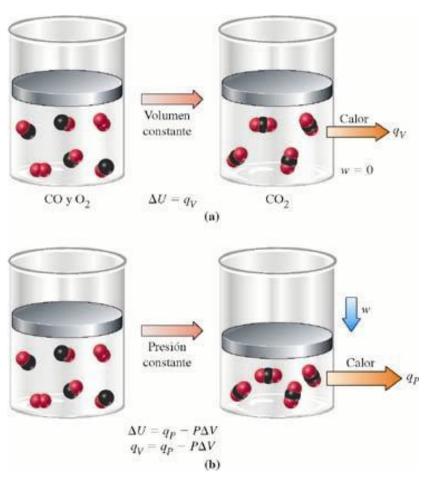




Ejemplo:

$$2 CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g)$$

T=298 K



- 1) Q_p medido = -566 kJ/mol = ΔH
- 2) Trabajo presión-volumen $PV=nRT \rightarrow P\Delta V=\Delta nRT$ $P\Delta V = P(V_f V_i) = RT(n_f n_i)$ $n_f=2 \ (2 \ moles \ CO_2)$ $n_i=3 \ (2 \ moles \ CO + 1 \ mol \ O_2)$

$$P\Delta V = 8,3145 \cdot 298 \cdot [2-(2+1)]$$

Unidades: J mol⁻¹ K⁻¹ K = J mol⁻¹ $P\Delta V = -2,5$ kJ

3)
$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -563,5 \text{ kJ/mol} = Q_V$$

$$\Delta U = Q_p + W$$



Enthalpías de reacción ΔH_r^0

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta H_{r}^{0} = H_{C} + H_{D} - (H_{A} + H_{B})$$

 $\Delta H_{r}^{0} = \Delta H_{productos}^{0} - \Delta H_{reactivos}$

Problema: no se conocen valores absolutos de de H

Definición de entalpías de formación estándar de sustancias elementales = 0 J como referencia.

 ΔH_f °(elemento, estado de referencia) = 0 J·mol⁻¹ De forma general, el estado de referencia se refiere a T = 298 K, p = 1 bar



Entalpías de formación estándar, ΔH_f°

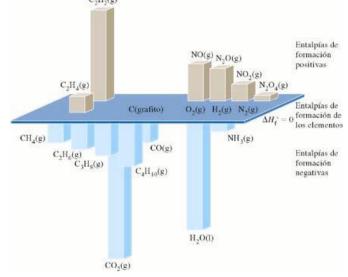
1. La entalpía de formación estándar de una sustancia es la variación de entalpía correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia en el estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de referencia.

Ejemplo: ∆H^of para etanol

2 C(grafito) + 3
$$H_2(g)$$
 + ½ $O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(I)$
$$\Delta H_f^0 = -277 \text{ kJ}$$

2. La entalpía de formación estándar de un elemento puro en su estado de referencia es 0.

$$\Delta H_{f}^{o}$$
 (C,grafito) = ΔH_{f}^{o} (H₂) = ΔH_{f}^{o} (O₂) = 0 kJ



Las sustancias con entalpías de formación negativas son termodinámicamente estables.

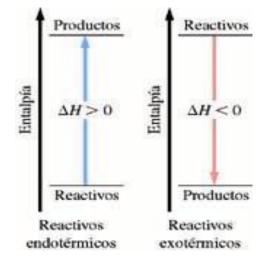


Entalpías de reacción

1. La entalpía es una propiedad extensiva

$$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(I)$$

1 mol CH₄:
$$\triangle H = -890 \text{ kJ}$$
; 2 moles CH₄: $\triangle H = -1780 \text{ kJ}$



2. El cambio de entalpía para una reacción tiene la misma magnitud, pero signo opuesto al cambio para la reacción inversa.

$$CO_2(g) + 2 H_2O(I) \rightarrow CH_4(g) + 2 O_2(g)$$

$$\Delta H= +890 \text{ kJ}$$

3. El cambio de entalpía depende del estado de los reactivos y productos.

$$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$$

$$\Delta H = -802 \text{ kJ}$$

La entalpía de vaporización del agua es endotérmica:

$$2 H_2O(I) \rightarrow 2 H_2O(g)$$
 $\Delta H = +88 \text{ kJ}$

$$\Delta H_v^{298}(H_2O) = +44 \text{ kJ}$$

 $\Delta H_f^{273}(H_2O) = +6,01 \text{ kJ}$



Ley de Hess



Henry Hess (1840)

"Si una reacción se efectúa en una serie de pasos, ∆H para la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía para los pasos individuales."

La ley de Hess puede considerarse un caso especial del principio general de la conservación de la energía (1ª ley de la Termodinámica).

Se busca: C (s) (grafito) + $\frac{1}{2}$ O₂(g) \rightarrow CO (g) ΔH°_{r} = ?

Se conoce: (1) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^{\circ}_1 = -393,75 \text{ kJ/mol}$

(2) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^{\circ}_2 = -282,98 \text{ kJ/mol}$

Invertimos (2): (1) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H^{\circ}_1 = -393,75 \text{ kJ/mol}$

 $(-2) CO_2(g) \rightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \Delta H^{\circ}_{-2} = +282,98 \text{ kJ/mol}$

Sumamos: $C(s) + O_2(g) + CO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ (1) + (-2)

Ecuación neta: $C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g)$

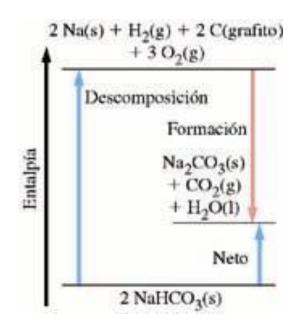
 $\Delta H^{\circ}_{r} = \Delta H^{\circ}_{1} + \Delta H^{\circ}_{-2} = -110,77 \text{ kJ/mol}$



Entalpías de reacción estándar, ΔH_r°

Las ΔH^{o}_{f} se utilizan para calcular variaciones de entalpías estándar de las reacciones químicas: entalpías de reacción estándar ΔH_{r}

2 NaHCO₃(s)
$$\rightarrow$$
 Na₂CO₃(s) + H₂O(l) + CO₂(g) Δ H^o_r = ?



a) 2 NaHCO₃(s)
$$\rightarrow$$
 2 Na(s) + H₂(g) + 2 C(grafito) + 3 O₂(g)

b) 2 Na(s) + C(grafito) +
$$\frac{3}{2}$$
 O₂(g) \rightarrow Na₂CO₃(s)

c)
$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

d) C(grafito) +
$$O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$2 \text{ NaHCO}_3(s) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$$

$$\Delta H_{global} = \Delta H_{f Na_{2}CO_{3}}^{\circ} + \Delta H_{f CO_{2}}^{\circ} + \Delta H_{f H_{2}O}^{\circ} - 2\Delta H_{f Na_{1}CO_{3}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{r} = \Sigma \Delta H_{f productos}^{\circ} - \Sigma \Delta H_{f reactivos}^{\circ}$$



Espontaneidad

La primera ley de la Termodinámica hace balance del calor Q intercambiado y trabajo W realizado: ∆U = Q + W

Pero: la energía se conserva \rightarrow el cambio de energía no se puede tomar como criterio de si un proceso es favorable o no.



Ciertos procesos ocurren siempre, pese a que la energía del universo se conserva!!



La fusión de un cubo de hielo se produce espontáneamente a temperaturas $\geq 0^{\circ}$ C.



Oxidación de un clavo de hierro expuesto al aire húmedo:

Un proceso espontáneo en un sistema se deja que evolucione por sí mismo; una vez comenzado no es necesaria ninguna acción desde fuera del sistema (acción externa)



Un proceso no espontáneo no se produce a menos que se aplique de forma continua alguna acción externa.

Espontáneo 4 Fe(s) + 3
$$O_2(g) \rightarrow 2 \text{ Fe}_2O_3(s)$$

No espontáneo $2 \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3(s) \rightarrow 4 \operatorname{Fe}(s) + 3 \operatorname{O}_2(g)$

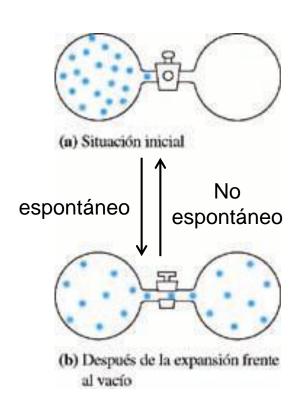


- > Si un proceso es espontáneo, el proceso inverso es no espontáneo.
- > Tanto los procesos espontáneos como los no espontáneos son posibles.
- Sólo los procesos espontáneos se producirán sin intervención humana.



Concepto de entropía

Expansión espontánea de un gas



Gas ideal: $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta H = 0$

La expansión no está causada por la caída a un estado de energía más baja.

Para la misma energía total, en el volumen expandido se encuentran disponibles un mayor número de niveles de energía en los que pueden distribuirse las moléculas del gas:

Es la tendencia del sistema a que la energía se disperse en un mayor número de niveles de energía: mayor desorden.

El desorden se expresa mediante la entropía S: cuanto más desordenado o aleatorio es un sistema, tanto más grande es su entropía.



Entropía S

 Es la propiedad termodinámica relacionada con la forma en que la energía de un sistema se distribuye entre niveles microscópicos de energía disponibles.

Cuanto mayor es el número de configuraciones de las partículas microscópicas (átomos, iones, moléculas) entre los niveles de energía en un estado particular de un sistema, mayor es la entropía de este sistema.

- Es una propiedad termodinámica extensiva
- Cambio de entropía, $\Delta S = S_{\text{final}} S_{\text{inicial}}$ depende sólo de los estados inicial y final del sistema.

Expansión de un gas:
$$\Delta S > 0 \rightarrow \text{espontáneo}$$
 más desordenado

Reacciones químicas: $\Delta S^{o} = \Sigma S^{o}(productos) - \Sigma S^{o}(reactivos)$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{(T=constante)}$$

El aumento de entropía refuerza procesos espontáneos



2ª Ley de la Termodinámica (o de la Entropía)

Regula la dirección en la que deben llevarse a cabo los procesos termodinámicos y, por lo tanto, la imposibilidad de que ocurran en el sentido contrario.

El cambio total de entropía (= cambio de entropía del universo):

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

- a) Proceso reversible: $\Delta S_{univ} = 0$
- b) Proceso irreversible: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ent} > 0$; espontáneo

Criterio para el cambio espontáneo

La entropía no se conserva; S_{univ} aumenta continuamente.

Todo proceso espontánea produce un aumento de la entropía del universo.

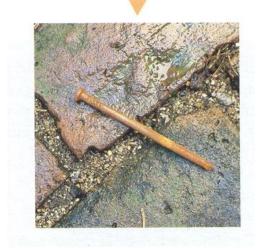


CEU De nuevo: Oxidación de un clavo de hierro expuesto al aire húmedo:





Espontáneo



$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

4 Fe(s) + 3 O₂(g)
$$\rightarrow$$
 2 Fe₂O₃(s)
 Δ S_{sistema} < 0

$$\Delta H < 0$$
: $\Delta S_{entorno} = \frac{-q_{sis}}{T} = \frac{-\Delta H}{T} > 0$

$$\Delta S_{entorno} > 0$$



$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Proceso espontáneo



Entropía y (des)orden

La S del universo está en aumento y va asociada con el caos molecular.

Ejemplo:

1. Fusión del hielo a p=cte., proceso **reversible** a T=273.15K

$$\Delta S_{fusión} = \frac{Q_{rev}}{T_{fus}} = \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{fus}} = +22 \text{ J/K} \qquad \Delta H^{0}_{fus} = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{fus}^0$$
=6.01 kJ/mo

El paso de hielo a agua líquida aumenta el desorden: ∆S>0

2. Evaporación del agua a p=cte., proceso **reversible** a T=373.15K

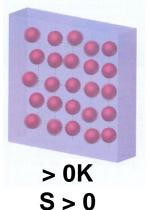
$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_{\text{e}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{e}}} = +109 \text{ J/K}$$

$$\Delta H^{o}_{vap}$$
= 40.8 kJ/mol

Hay mayor desorden en el estado gaseoso que en el líquido ($\Delta S_{vap} > \Delta S_{fus}$)

3^a Ley de la Termodinámica

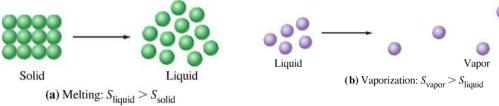




La entropía de un cristal puro y perfecto a 0K es cero: $S_{0K} = 0$.

 Las entropías molares estándar de los elementos a la temperatura de referencia (298K) no son cero.

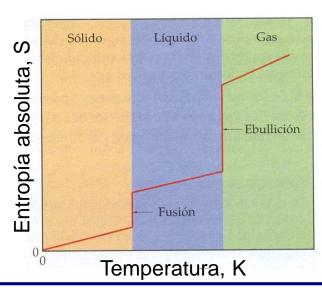
Sº de los gases son mayores que Sº de los líquidos y sólidos.



➤Sº aumenta por lo general con la masa molecular y con el número de átomos de la fórmula de una sustancia.

Reacciones químicas:

 $\Delta S^{o} = \Sigma S^{o}(productos) - \Sigma S^{o}(reactivos)$





Cambios de entropía en reacciones químicas

1. Calcular Δ S° de la síntesis de amoníaco a 298 K:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$$

$$S^{0}(NH_{3})=192.5 \text{ J/molK}$$

 $S^{0}(H_{2})=130.7 \text{ J/molK}$
 $S^{0}(N_{2})=191.6 \text{ J/molK}$

$$\Delta S^{o} = 2S^{o}(NH_{3}) - [S^{o}(N_{2}) + 3 S^{o}(H_{2})] = -198.4 \text{ J/molK} < 0$$

2. Calcular la entropía del entorno: $\Delta S_{entorno} = \frac{-q_{sis}}{\tau}$

$$q_{sis} = \Delta H_r$$
; p=constante $\Delta H_f^o(NH_3) = -46.19 \text{ kJ}$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot (-46.19 \text{ kJ}) - 3.0 \text{ kJ} - 1.0 \text{ kJ} = -92.38 \text{ kJ}$$

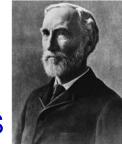
$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{92.38 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 0.310 \text{ kJ/K} = 310 \text{ J/K}$$

3. Calcular la entropía del universo:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent} = -198.4 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = +112 \text{ J/K} > 0$$



Energía (libre) de Gibbs G



Nueva función de estado G de un estado se define como: G = H - TS

Se puede demostrar que $-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} = \Delta G_{sys}$

J. Willard Gibbs 1839-1903

Cambio de energía libre de un proceso del sistema:

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

Como $\Delta S_{univ} > 0$, se tiene el siguiente criterio para el cambio espontáneo:

- Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea. (proceso exergónico)
- Si $\Delta G = 0$, la reacción está en equilibrio
- Si ΔG > 0, la reacción no es espontánea. Es necesario aportar trabajo desde el exterior para que se lleve a cabo. La reacción inversa será espontánea. (proceso endergónico)



Energía Gibbs estándar de formación, $\Delta G_{\rm f}^{\circ}$

Variación de energía Gibbs para una reacción en la que se forma una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma física de referencia y en el estado estándar.

Energía Gibbs estándar de reacción, ΔG°_{r}

$$\Delta G^{\circ} = [\Sigma v_{p} \Delta G_{f}^{\circ} (\text{productos}) - \Sigma v_{r} \Delta G_{f}^{\circ} (\text{reactivos})]$$

TABLA 20.1		Criterio de espontaneidad: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$					
Caso	ΔH	ΔS	ΔG	Resultado	Ejemplo		
1	10	+	()	espontáneo a cualquier temperatura	$2 N_2 O(g) \longrightarrow 2 N_2(g) + O_2(g)$		
2	_	_	{ -	espontáneo a temperaturas bajas no espontáneo a temperaturas altas	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$		
3	+	+	{+ _	no espontáneo a temperaturas bajas espontáneo a temperaturas altas	$2 NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3 H_2(g)$		
4	+	_	+	no espontáneo a cualquier temperatura	$3 O_2(g) \longrightarrow 2 O_3(g)$		



Entalpía libre de Gibbs, entalpía de reacción y variación de la entropía $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

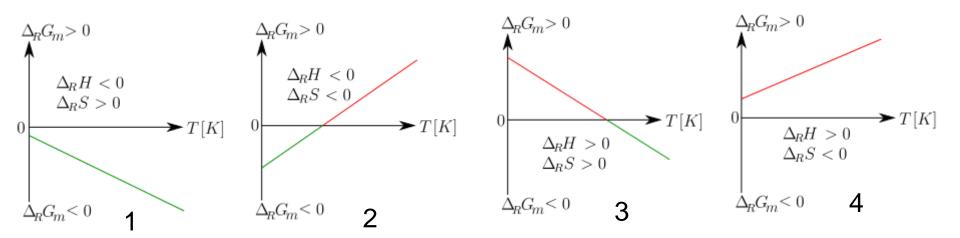


TABLA 20.1		Criterio	o de es	contaneidad: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
Caso	ΔH	ΔS	ΔG	Resultado
1	()	+	-	espontáneo a cualquier temperatura
2	-	-	{ -	espontáneo a temperaturas bajas no espontáneo a temperaturas altas
3	+	+	{+ _	no espontáneo a temperaturas bajas espontáneo a temperaturas altas
4	+	_	+	no espontáneo a cualquier temperatura



Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio Kea

Para una reacción en equilibrio podemos escribir:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq} = 0$$

Energía libre estándar

-200

Constante de equilibrio

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

Si se conoce ΔG° a una temperatura dada, podemos calcular K_{eq} (y viceversa).

Magnitude of ΔG° (at 298 K) ΔG° Significance Κ 9.1×10^{-36} +200 kJ/molEquilibrium 3.0×10^{-18} +100favors 1.7×10^{-9} ± 50 reactants 1.8×10^{-2} +10 6.7×10^{-1} +1.0Equilibrium calculation 0 1.0 is necessary 1.5 -1.0 5.6×10^{1} -10-50 5.8×10^{8} Equilibrium 3.3×10^{17} -100favors

 1.1×10^{35}

TABLE 19.2 Significance of the

products