

# BLOQUE II

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

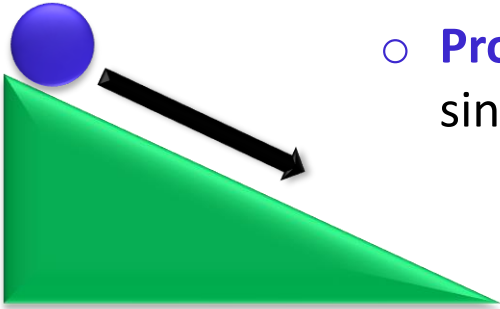
- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Energía libre de Gibbs y Espontaneidad
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una R. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

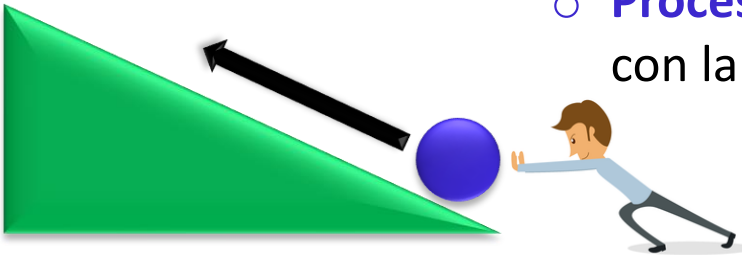
- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Procesos Espontáneos



- **Proceso ESPONTÁNEO:** aquel que transcurre por si mismo sin la acción de un agente externo



- **Proceso NO ESPONTÁNEO:** aquel que transcurre solo con la acción exterior.

**Proceso IMPOSIBLE:** Aquel que no se puede dar ni con la acción exterior.

Congelación del agua  
a 1 bar y 25 °C



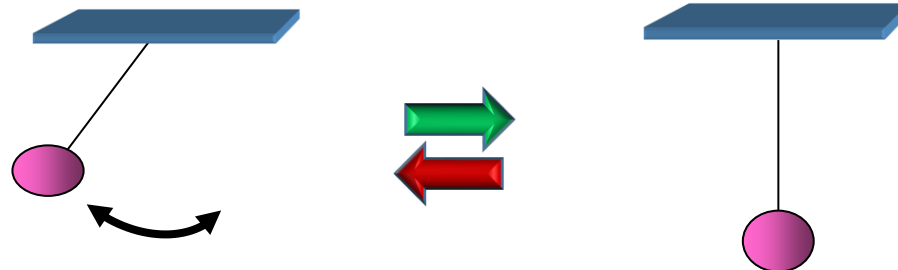
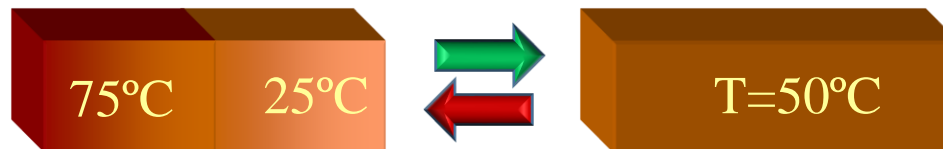
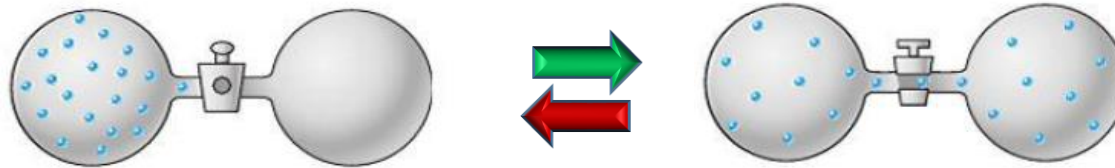
**OJO, se habla desde un punto de vista termodinámico, sin considerar efectos cinéticos**



# 15. Fundamentos de la Reactividad

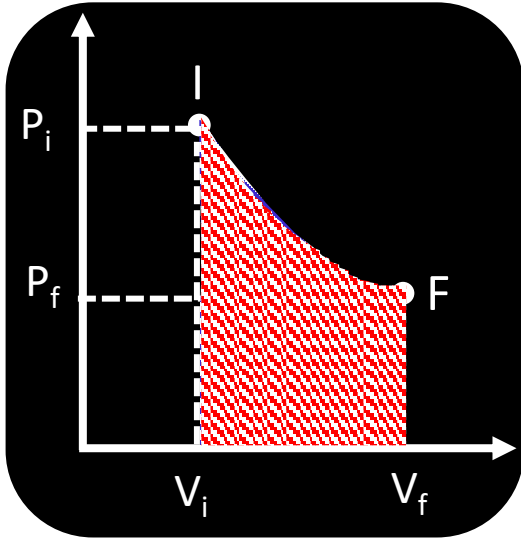
## Procesos Espontáneos

- **Proceso ESPONTÁNEO:** aquel que transcurre por si mismo sin la acción de un agente externo



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Procesos Reversibles

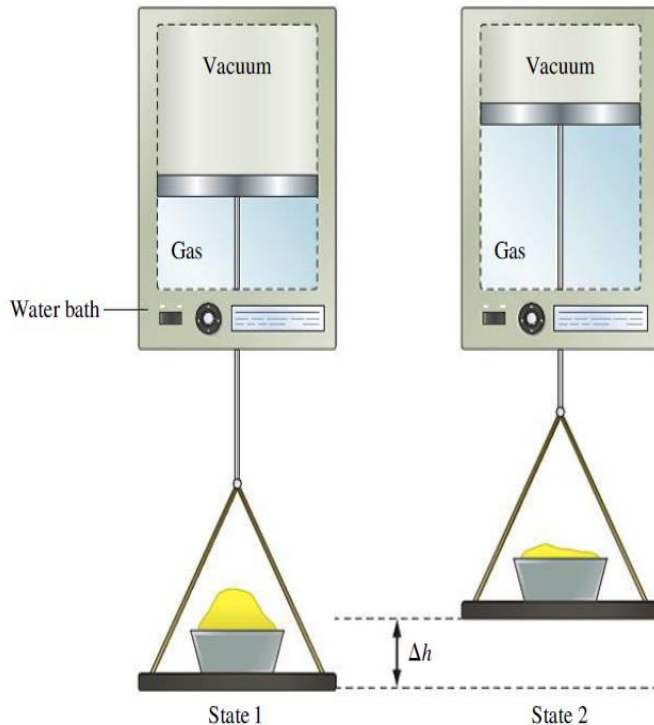


- ✿ Un proceso reversible es aquel que hace evolucionar a un sistema termodinámico desde un estado de equilibrio inicial a otro nuevo estado de equilibrio final a través de infinitos estados de equilibrio.
- ✿ Sistema siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio; un cambio infinitesimal en las condiciones puede invertir el proceso.
- ✿ Un proceso reversible es aquel cuya dirección puede revertirse induciendo un cambio infinitesimal sobre alguna propiedad del sistema sin un incremento de entropía (S).

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Procesos Reversibles

### Ejemplo: Expansión de un gas



✿ La diferencia importante entre la expansión en un número finito de etapas y la expansión reversible es que el gas en el proceso reversible está siempre en equilibrio con sus alrededores.

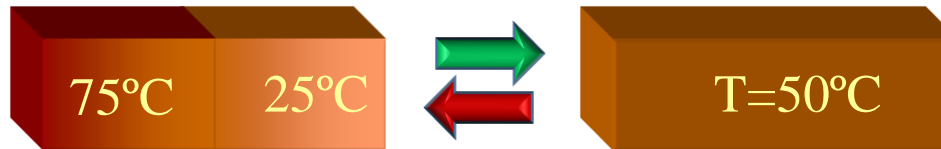
✿ Mientras que en un proceso por etapas, eso no ocurre. Los **procesos por etapas** se dice que son **irreversibles** porque el sistema no está en equilibrio con los alrededores, y el proceso no puede invertirse con un cambio infinitesimal de una de las variables del sistema.

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Segundo principio de la termodinámica

¿Por qué unos procesos ocurren en un sentido y no en el contrario?

Todo sistema aislado evoluciona en un sentido hasta alcanzar el equilibrio



¿Se puede explicar la direccionalidad del tiempo, con el primer principio de la Termodinámica?

1<sup>er</sup> Principio → Energía interna (U) – Ley de conservación de la materia y energía

2<sup>o</sup> Principio → **Entropía (S)** – “*forma en la que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles microscópicos de energía disponibles*”

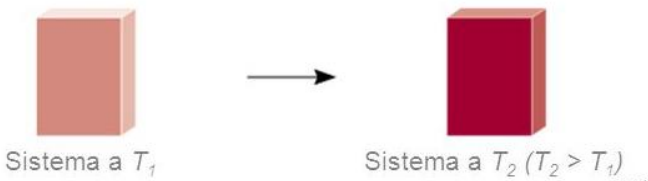
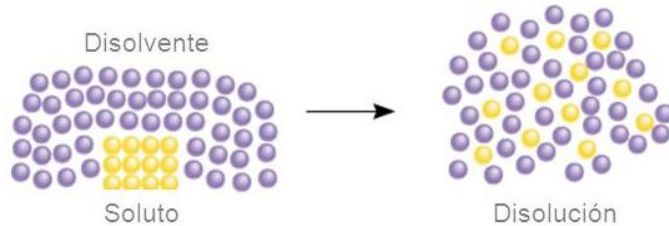
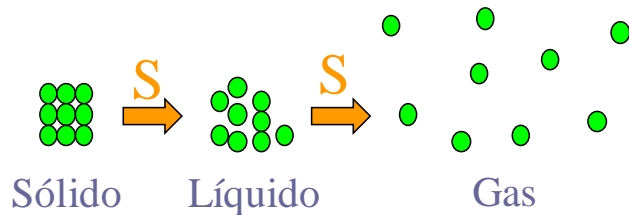
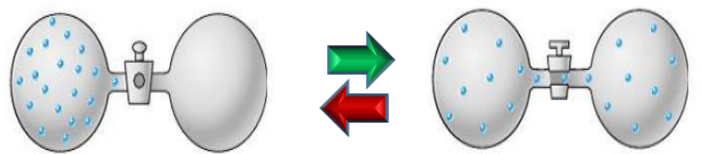
- ✿ Función de Estado
- ✿ Propiedad Extensiva
- ✿ Unidades (J/K)

$$dS = \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

La entropía puede considerarse como una medida de la **probabilidad (desorden)**



Se puede esperar que la S aumente;

- Al formarse gases a partir de sólidos o de líquidos.
- Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
- Al aumentar el número de moléculas de gas como consecuencia de una reacción química.
- Las mezclas tienen mayor entropía que las sustancias puras.
- Al aumentar la temperatura de una sustancia.



## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ✿ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ✿ Segundo Principio de la Termodinámica
- ✿ Tercer Principio de la Termodinámica
- ✿ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ✿ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ✿ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ✿ Evolución de las Reacciones Químicas
- ✿ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

¿Congelación del agua a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , disminuye la entropía?

$$S_S < S_L$$

### Segundo Principio de la Termodinámica

*“Cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del universo”*

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

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

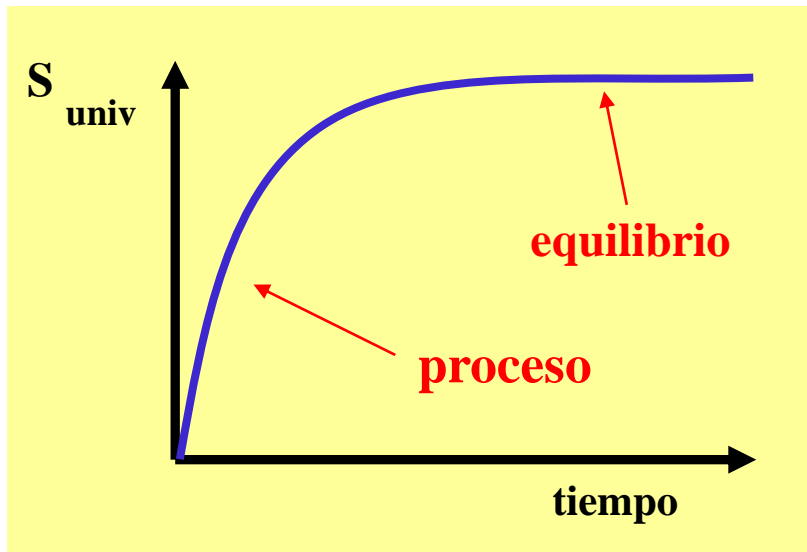
**Criterio de espontaneidad:  $\Delta S_{univ} > 0$**

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

### Segundo Principio de la Termodinámica

*En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.*



### Proceso irreversible

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$



espontáneo



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

### Segundo Principio de la Termodinámica

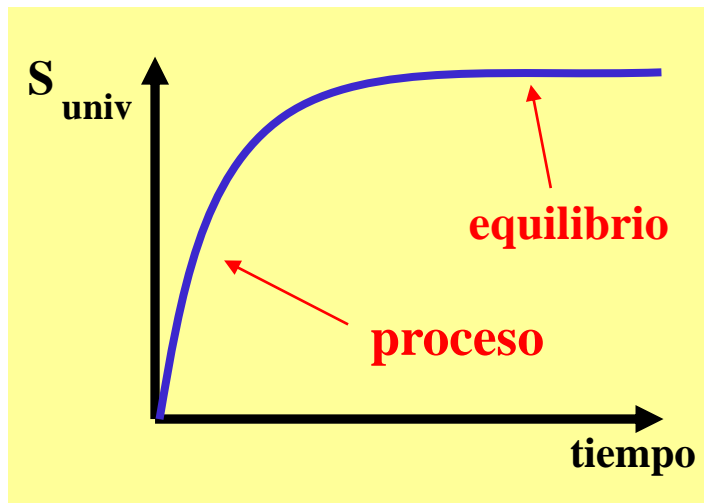
En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.

Condición de equilibrio

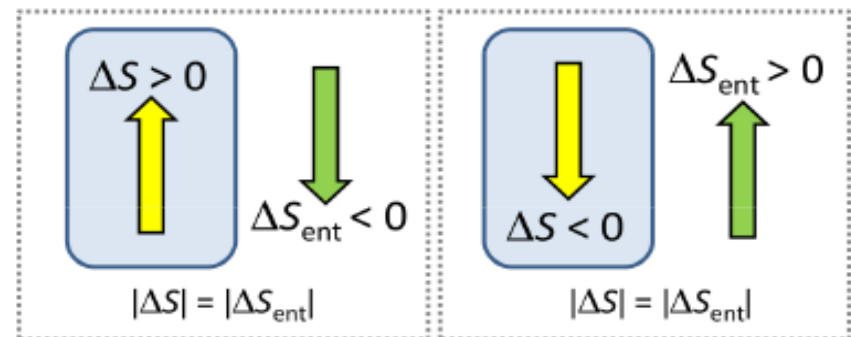
$$\Delta S_{univ} = 0 \rightarrow \Delta S_{sistema} = -\Delta S_{entorno}$$

Proceso reversible

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ent} = 0$$



↓  
equilibrio



# 15. Fundamentos de la Reactividad

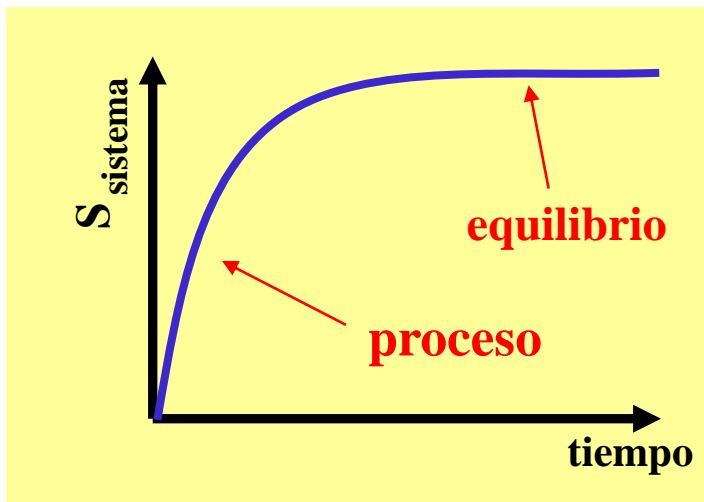
## Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

**Sistema**       $\Delta S_{\text{ent}} = 0$   
**aislado**       $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}}$

Proceso reversible (equilibrio),  $\Delta S_{\text{sistema}} = 0$

Proceso irreversible (espontáneo),  $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$



El equilibrio termodinámico en un sistema aislado se alcanza cuando la entropía del sistema es máxima

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cálculos de Variación de ENTROPIA: **Sistemas Cerrados**

### Proceso Cíclico.

$$\Delta S = S_1 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

*En un proceso cíclico el estado final es el inicial, con independencia de si es reversible o irreversible.*

### Proceso Adiabático Reversible.

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0$$

*En un proceso adiabático reversible  $dQ_{\text{rev}}=0$*

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cálculos de Variación de ENTROPIA: **Sistemas Cerrados**

### Proceso Isotérmico Reversible.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

### Procesos Isobáricos o Isocóricos Reversibles.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$P = \text{cte}$   
 $dq_{\text{rev}} = dH = n\bar{C}_P dT$   
[Tema 14]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_P}{T} dT \equiv n\bar{C}_P \text{Ln} \frac{T_2}{T_1}$$

Si  $C_p = \text{cte}$  y no hay cambio de fase

$V = \text{cte}$   
 $dq_{\text{rev}} = dU = n\bar{C}_V dT$   
[Tema 14]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_V}{T} dT \equiv n\bar{C}_V \text{Ln} \frac{T_2}{T_1}$$

Si  $C_V = \text{cte}$  y no hay cambio de fase

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Ejercicio

(2) El calor específico del agua es prácticamente constante a  $1.00 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$  en el intervalo de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1 \text{ atm}$ . Calcule  $\Delta S$  para el calentamiento reversible de  $100 \text{ g}$  de agua desde  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  y desde  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = m \cdot C_e \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = m \cdot C_e \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

a)  $\Delta S = 8.06 \text{ cal/ } ^\circ\text{C}$

b)  $\Delta S = 7.46 \text{ cal/ } ^\circ\text{C}$



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cálculos de Variación de ENTROPIA: **Sistemas Cerrados**

### Cambio de Estado (Reversible o Irreversible) de un G.I

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \xrightarrow[\substack{dU = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} \\ dw_{\text{rev}} = -PdV}]{=} \int \frac{dU + PdV}{T} \xrightarrow[\substack{dU = dq_V = C_V dT}]{=} \int \frac{C_V dT + PdV}{T}$$

Si  $C_V$  es constante

$$\Delta S = C_V \int \frac{dT}{T} + \int \frac{P}{T} dV$$

al ser la sustancia es un Gas Ideal

$$P/T = nR/V$$

$$\Delta S = C_V \int \frac{dT}{T} + \int \frac{nR}{V} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Cuando el **proceso no es reversible**, hay que seleccionar un camino entre los mismos estados de partida y de llegada que el proceso considerado, y que sea totalmente reversible.

## 15. Fundamentos de la Reactividad

Una muestra de Helio se encuentra en un cilindro de sección transversal de  $50 \text{ cm}^2$  dotado de un pistón. El volumen inicial a  $25^\circ\text{C}$  es  $0.5 \text{ L}$  y la presión de  $2 \text{ atm}$ . Calcula la variación de entropía del sistema ( $\Delta S$ ), cuando el gas se expande de forma isotérmica a lo largo de  $10 \text{ cm}$ .

$$\begin{aligned} V &= 0.5 \text{ L} \\ T &= 298 \text{ K} \\ P &= 2 \text{ atm} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} V &= \\ T &= 298 \text{ K} \\ P &= \end{aligned}$$

$$PV = nRT$$

$$n = 0.041 \text{ moles}$$

$$V_{\text{cilindro}} = A_{\text{base}} \cdot h = 50 \cdot 10 = 500 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{expansion}} = 0.5 \text{ L} \quad V_2 = 1 \text{ L}$$

Como el proceso es reversible

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Según el Primer Principio

$$dU = dq + dW = dq - P_{\text{ext}}dV \Rightarrow dq_{\text{rev}} = dU + PdV$$

Para G.I.  $U \equiv f(T) \Rightarrow dU = C_V dT = 0$  por ser Isotérmico ( $dT=0$ )

$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{PdV}{T} = \int \frac{nRT}{VT} dV = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.041 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J/Kmol} \cdot \ln \frac{1}{0.5}$$

$$\Delta S = 0.236 \text{ J/K}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cálculos de Variación de ENTROPIA: **Sistemas Cerrados**

**Cambio de Fase es Reversible, [(T, P) = constantes].**

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Fusión (sólido  $\longrightarrow$  líquido)

$$S_{\text{líqu}} > S_{\text{sol}}; \Delta S_{\text{fus}} = S_{\text{líqu}} - S_{\text{sol}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} > 0$$

$> 0$   
 $> 0$

Evaporación (líquido  $\longrightarrow$  gas)  $\Delta H_{\text{vap}} > 0$  luego  $\Delta S_{\text{vap}} > 0$

Sublimación (sólido  $\longrightarrow$  gas)  $\Delta H_{\text{sub}} > 0$  luego  $\Delta S_{\text{sub}} > 0$

**Regla de Trouton:** para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normal, la entropía de vaporización molar estándar tiene un valor aproximado de 87 J/K.mol. ( $\Delta S_{\text{vap,m}}^0 \approx 87 \text{ J/K.mol}$ )

# BLOQUE II

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Tercer Principio de la Termodinámica

“La entropía de un elemento puro en su forma condensada estable (sólido o líquido) es cero cuando la temperatura tiende a cero y la presión es de 1 bar”

$$S_{m,0K}^0 = \lim_{x \rightarrow 0K} S_{m,0K}^0 = 0 \frac{J}{K \cdot mol}$$

- ❄ **Proporciona un origen de entropías, lo que permite tabular entropías absolutas.**
- ❄ Se asigna una entropía arbitraria (cero) a cada elemento en un estado de referencia.
- ❄ Se halla  $\Delta S$  para el paso desde los elementos en sus estados de referencia hasta la sustancia en su estado normal.

$$\text{Entropías absolutas: } \Delta S = S - S_{m,0K}^0 = S$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Tercer Principio de la Termodinámica

$$\Delta S = S(T) - S(0K) = \int_{0K}^T dS = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = S_2$$

*manteniendo  $P=1\text{bar}$   
Sin cambio de fase*

**TABLE 7.2** Standard Molar Entropy of Water at Various Temperatures

Phase	Temperature (°C)	$S_m^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
solid	-273 (0 K)	3.4
	0	43.2
liquid	0	65.2
	20	69.6
	50	75.3
	100	86.8
	200	204.1
vapor	100	196.9
	200	204.1

**TABLE 7.3** Standard Molar Entropies at 25°C ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )\*

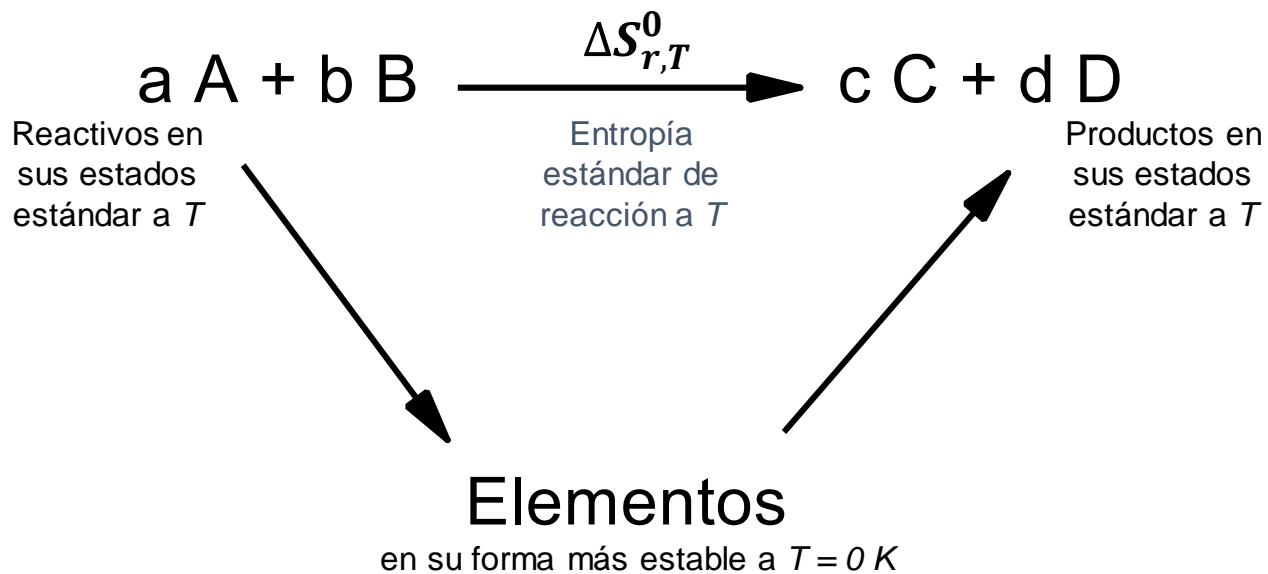
Substance	$S_m^\circ$	Substance	$S_m^\circ$	Substance	$S_m^\circ$
<b>Gases</b>		<b>Liquids</b>		<b>Solids</b>	
ammonia, $\text{NH}_3$	192.4	benzene, $\text{C}_6\text{H}_6$	173.3	calcium oxide, $\text{CaO}$	39.8
carbon dioxide, $\text{CO}_2$	213.7	ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160.7	calcium carbonate, $\text{CaCO}_3^\dagger$	92.9
hydrogen, $\text{H}_2$	130.7	water, $\text{H}_2\text{O}$	69.9	diamond, $\text{C}$	2.4
nitrogen, $\text{N}_2$	191.6			graphite, $\text{C}$	5.7
oxygen, $\text{O}_2$	205.1			lead, $\text{Pb}$	64.8

\*Additional values are given in Appendix 2A.

†Calcite.

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Entropía de Reacción



$$\Delta S_{r,T}^0 = [c \cdot S_T^0(C) + d \cdot S_T^0(D)] - [a \cdot S_T^0(A) + b \cdot S_T^0(B)]$$





## 15. Fundamentos de la Reactividad

(7) Halle  $\Delta S^\circ$  a 298 K y a 370 K para la reacción siguiente, ignore la variación de las capacidades caloríficas con la temperatura.



$$\Delta S_{r,T}^0 = \sum_i v_i \cdot S_{i,T}^0 = [c \cdot S_T^0(C) + d \cdot S_T^0(D)] - [a \cdot S_T^0(A) + b \cdot S_T^0(B)]$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{r,298}^0 &= [2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}(g)) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{SO}_2(g))] - [3 \cdot S_{298}^0(\text{O}_2(g)) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{S}(g))] \\ &= 2 \cdot (188,8) + 2 \cdot (248,2) - 3 \cdot (205,1) - 2 \cdot (205,8) = -152,9 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= 2 \cdot \bar{C}_p(\text{H}_2\text{O}(g)) + 2 \cdot \bar{C}_p(\text{SO}_2(g)) - 2 \cdot \bar{C}_p(\text{H}_2\text{S}(g)) - 3 \cdot \bar{C}_p(\text{O}_2(g)) = 2 \cdot 33,6 \frac{\text{J}}{\text{molK}} + 2 \cdot 39,9 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \\ &\quad - 2 \cdot 49,3 \frac{\text{J}}{\text{molK}} - 3 \cdot 29,4 \frac{\text{J}}{\text{molK}} = -39,7 \frac{\text{J}}{\text{K}}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{T_2} = -152,9 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 39,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \ln \frac{370}{298} = -161,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{T_2(370\text{K})} = -161,5 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ **Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs**
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Criterio de Espontaneidad

- ❁ Criterio de espontaneidad:  $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$ .
- ❁ Difícil o imposible medir  $\Delta S_{\text{entorno}}$  ya que en muchas ocasiones no podemos describir todas las interacciones entre el sistema y el entorno.
- ❁ Preferible un criterio que dependa únicamente de propiedades del sistema.
- ❁ En un proceso a T y P constantes, donde solo se realiza trabajo PV, el calor intercambiado es:

$$Q_p = \Delta H = -Q_{\text{entorno}}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Criterio de Espontaneidad: Energía de Gibbs

✿ Si los alrededores son suficientemente grandes, el intercambio de calor puede hacerse de forma reversible, de manera que:

$$\Delta S_{entorno} = \frac{Q_{entorno}}{T} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T} \quad \Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}$$

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T} \quad \Delta S_{universo} \cdot T = T \cdot \Delta S_{sistema} - \Delta H_{sistema}$$

$$-\Delta S_{universo} \cdot T = -T \cdot \Delta S_{sistema} + \Delta H_{sistema}$$

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

**Variación de Energía Libre para un proceso a P y T constantes.**

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Criterio de Espontaneidad: Energía de Gibbs

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

Variación de Energía Libre para un proceso a P y T constantes.

$$G \equiv H + TS$$

- G es Función de Estado
- $G \equiv f(T, P, V, n, \dots)$
- Propiedad extensiva
- Unidades de energía

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Criterio de Espontaneidad: Energía de Gibbs

**Criterio de  
espontaneidad**

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_{universo} > 0 \\ -\Delta S_{universo} \cdot T = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema} \\ \Delta G_{sistema} < 0 \end{array} \right.$$

Proceso a  $P$  y  $T$  constantes

$\Delta G$	espontáneo $< 0$	reversible $= 0$	no-espontáneo $> 0$
------------	------------------	------------------	---------------------

✿ **Para V y T constantes**, se describe la Energía Libre de Helmholtz ( $A$ ), siendo esta una función de estado.

$$\Delta A_{sistema} = \Delta U_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Contribuciones a la energía de Gibbs

### ❁ Contribución entálpica (térmica): $\Delta H$

- ❁  $\Delta H < 0$ , favorecen la espontaneidad.
- ❁ Casi no varía con la T.

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

### ❁ Contribución entrópica (desorden): $-T\Delta S$

- ❁ Los procesos que aumentan la entropía favorecen la espontaneidad.
- ❁ Aumenta al aumentar la temperatura.

$\Delta H$	$\Delta S$	$T$	$\Delta G$	Resultado
-	+		-	<b>Espontáneo</b>
-	-	↓	-	Espontáneo a ↓T
-	-	↑	+	No espontáneo a ↑T
+	+	↓	+	No espontáneo a ↓T
+	+	↑	-	Espontáneo a ↑T
+	-		-	<b>No espontáneo</b>

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Energía de Gibbs de reacción

La energía Gibbs estándar de formación,  $\Delta_f G^\circ$ , es la 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 estado de referencia

$$\Delta G_T^0 = \left[ \sum v_p \Delta G_{f,T}^0(\text{productos}) - \sum v_r \Delta G_{f,T}^0(\text{reactivos}) \right]$$

- La energía libre de reacción se calcula una vez conocidas las entalpías y entropías de reacción por aplicación directa de su definición:

$$\Delta G_{r,T} = \Delta H_{r,T} - T \cdot \Delta S_{r,T}$$

En procesos a  $P$  y  $T = cte$  (reacciones químicas, cambios de estado...) el criterio de espontaneidad viene dado por el signo de  $\Delta G_{r,T}$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Relaciones Termodinamicas de un sistema cerrado en equilibrio

Todas las relaciones entre funciones de estado de un sistema cerrado en equilibrio, se pueden obtener a partir de las cuatro ecuaciones básicas vistas hasta ahora.

$$dU = TdS - PdV \quad H = U + PV \quad G = H - TS \quad A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$G = (U + PV) - TS \quad dG = (dU + d(PV)) - d(TS)$$

$$dG = (dU + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

$$dG = ((\delta q + \delta w) + PdV + VdP) - TdS - SdT$$

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

$$**dG = VdP - SdT**$$

**Energia de Gibbs, para un sistema Cerrado,  
solo trabajo PV y nº de moles fijo**

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(8) Calcula  $\Delta G$  para la compresión isotérmica de 30g de agua desde 1 atm a 100 atm a 25°C, desprecie la variación del volumen con la presión.

$$dG = VdP - SdT$$

$$dT = 0$$

$$dG = VdP$$

$$\Delta G = \int_1^2 V dP = V(P_2 - P_1) = 0.030L \cdot (100 - 1)atm = 2.97 atm \cdot L \cdot 101.3 \frac{J}{atm \cdot L} = 301 J$$

(9) Calcule  $\Delta G$  cuando 2.5 moles de un gas perfecto con  $C_{v,m} = 1.5 R$  experimentan una transformación de 28.5 L y 400 K a 42.0 L y 400 K

$$dG = VdP - SdT$$

$$dT = 0$$

$$dG = VdP$$

$$\Delta G = \int_1^2 V dP = \int_1^2 \frac{nRT}{P} \cdot dP = nRT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} =$$

$$2.5mol \cdot 8.31 \frac{J}{molK} \cdot 400K \cdot \ln \frac{28.5L}{42L} = -3224 J$$

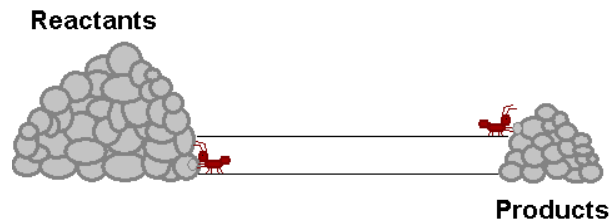
## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ **Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio**
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

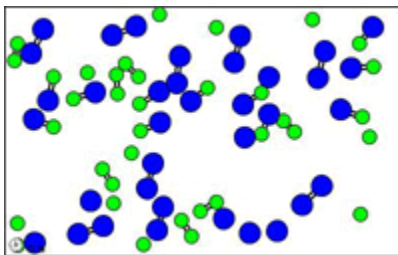
# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Equilibrio Químico

A escala macroscópica las concentraciones de todos los reactivos y productos de una reacción química permanecen estables con el tiempo: **Equilibrio Termodinámico**



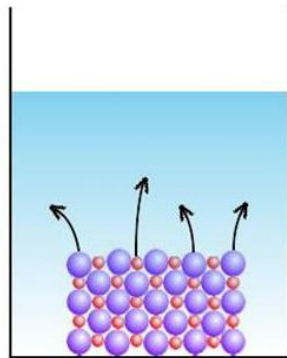
A escala microscópica si pudiésemos ver ese equilibrio macroscópico veríamos un proceso dinámico



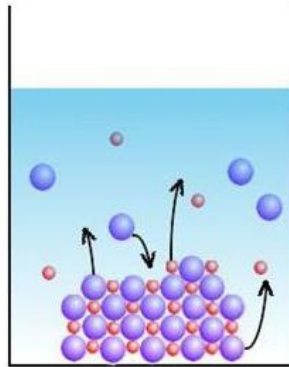
# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Equilibrio Químico

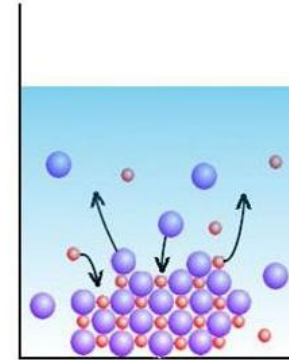
✿ Cuando un sólido se disuelve, llega un momento en el que la velocidad de disolución es igual a la de cristalización del soluto. La concentración de soluto permanece constante, aunque parte del sólido sigue disolviéndose y parte del soluto cristalizando.



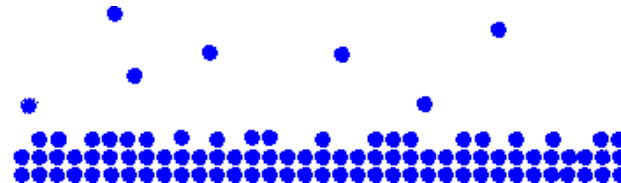
Se pone la sal en el agua y comienza la disolución.



La sal continúa su disolución, sin embargo, los iones disueltos también van a precipitar. Dado que la sal se disuelve más rápido de lo que precipitan los iones, el movimiento neto es hacia la disolución.



Eventualmente, la velocidad de disolución alcanzará la de precipitación y la solución estará en equilibrio, pero los iones continuarán disolviéndose y precipitando.

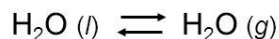


# 15. Fundamentos de la Reactividad

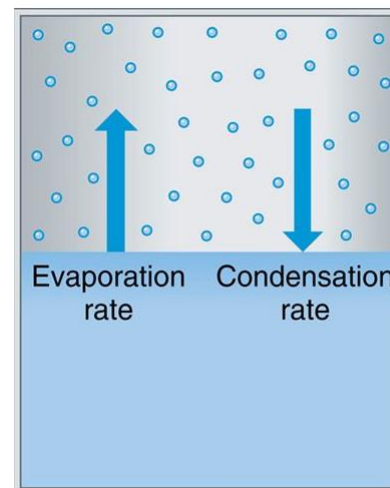
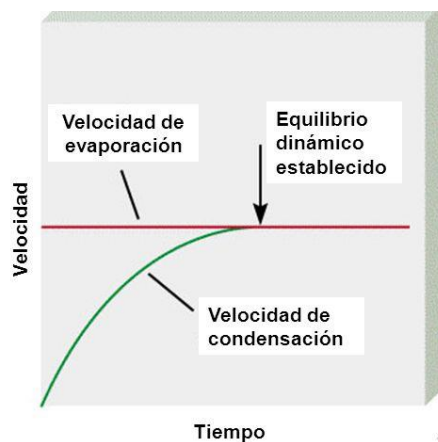
## Equilibrio Químico

Cuando un líquido se evapora en un **recipiente cerrado**, al cabo de un tiempo, las moléculas de vapor se condensan a la misma velocidad que se evaporan las de líquido. Aunque las moléculas siguen pasando de líquido a vapor y viceversa, la presión de vapor permanece constante.

La **presión de vapor de equilibrio** es la presión de vapor medida cuando un equilibrio dinámico existe entre la condensación y la evaporación



Equilibrio dinámico  
Velocidad de condensación = Velocidad de evaporación

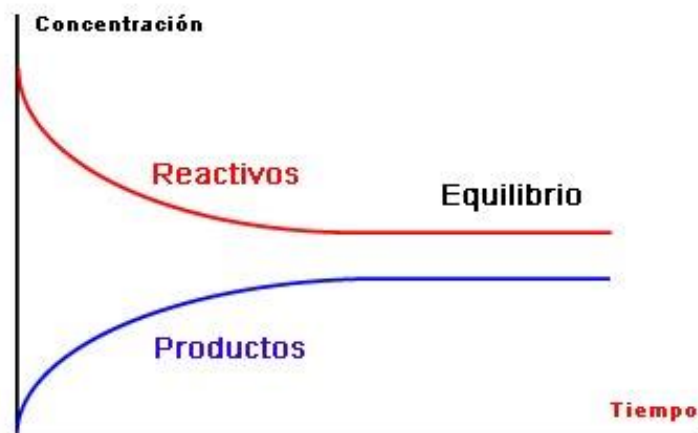
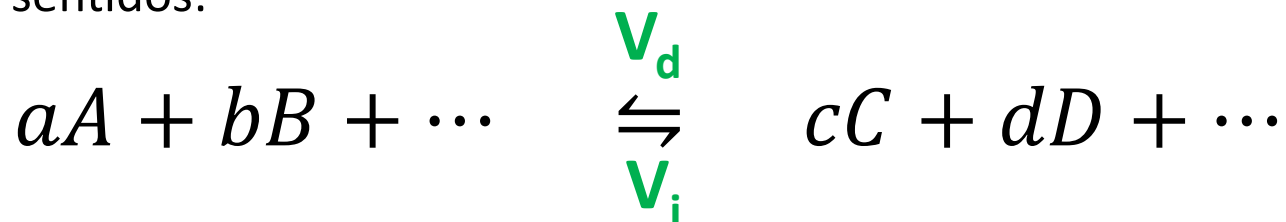


11.8

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Equilibrio Químico

El equilibrio se alcanza cuando se igualan las velocidades de reacción en ambos sentidos:



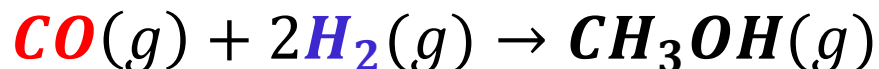
**Equilibrio**

$$V_d = V_i$$



# 15. Fundamentos de la Reactividad

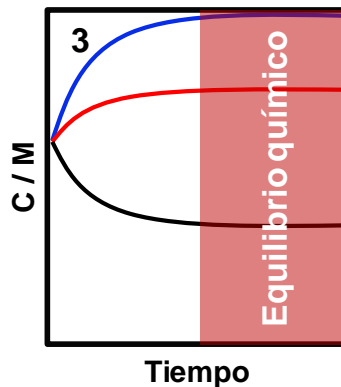
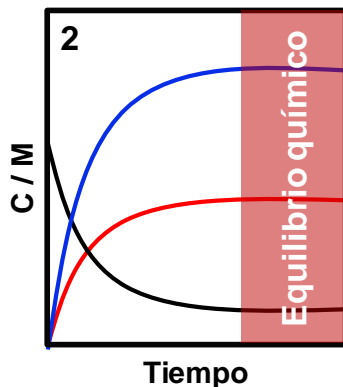
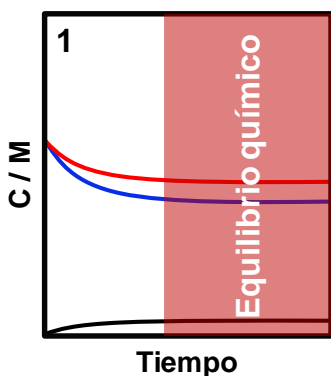
## Equilibrio Químico



exper.	puntos iniciales (conc. iniciales, M)			puntos de equilibrio (conc. de equilibrio, M)		
	[CO]	[H <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> OH]	[CO] <sub>eq</sub>	[H <sub>2</sub> ] <sub>eq</sub>	[CH <sub>3</sub> OH] <sub>eq</sub>
1	0,1000	0,1000	0	0,0911	0,0822	0,00892
2	0	0	0,1000	0,0753	0,151	0,0247
3	0,1000	0,1000	0,1000	0,138	0,176	0,0620

$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{CO}]} = 14.2$$

- La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) varía con la temperatura.



- En los 3 casos el tiempo empleado para alcanzar el equilibrio es distinto: cinética de reacción

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio

■ Para una reacción genérica:  $a A + b B + \dots \rightleftharpoons c C + d D + \dots$

la **constante de equilibrio (termodinámica)** tiene la forma:

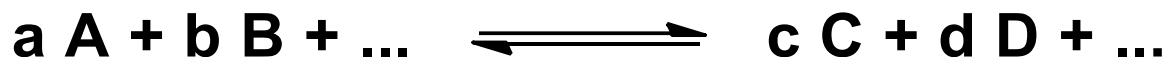
$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad a_i^{|v_i|} \rightarrow \text{actividad del componente } i \text{ en el equilibrio elevada al valor absoluto de su coeficiente estequiométrico}$$

Las actividades son adimensionales  $\rightarrow K_{eq}$  **ADIMENSIONAL SIEMPRE**

<b>Sólidos y líquidos puros</b>	$a = 1$	<i>La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido puro, siempre y cuando estas sustancias estén presentes</i>
<b>Disoluciones ideales</b>	$a_x = \frac{[X]}{c^0}$ $c^0 = 1 \text{ mol/L}$	<i>La actividad es igual al valor numérico de la concentración en el equilibrio expresada en mol/L</i>
<b>Gases ideales</b>	$a_x = \frac{p_x}{p^0}$ $p^0 = 1 \text{ bar}$	<i>La actividad es igual al valor numérico de la presión parcial en el equilibrio expresada en bar</i>

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio



En la expresión rigurosa se usan las actividades (“concentraciones efectivas”) de los compuestos y no las concentraciones. La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) es adimensional

$$K_{eq} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad a_A^a = \left( \frac{\gamma_A \cdot [A]}{A^0} \right)^a$$

- Si A, B, C, D... son compuestos disueltos en agua podemos aproximar:

$$K_{eq} = \frac{[C/C^0]^c \cdot [D/D^0]^d \cdot \dots}{[A/A^0]^a \cdot [B/B^0]^b \cdot \dots}$$

Estado estándar de un soluto:

$$A^0 = B^0 = C^0 = D^0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$\gamma = 1$  por suponer comportamiento ideal de iones en disolución

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio



$$K_{eq} = \frac{[C/C^0]^c \cdot [D/D^0]^d \cdot \dots}{[A/A^0]^a \cdot [B/B^0]^b \cdot \dots} \approx \left(\frac{1}{C^0}\right)^{\Delta n} \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} K_c$$

$$K_{eq} = K_c^0 = \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} K_c \quad \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} = (c^\circ)^{-\Delta n}$$

donde  $\Delta n = (c + d + \dots) - (a + b + \dots)$  y  $K_c$  es la expresión de la constante de equilibrio en función de las concentraciones. El factor  $\left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n}$  asegura que  $K_c^0$  sea una magnitud adimensional.

¡¡¡¡¡IMPORTANTE!!!  $K_c$  ! concentraciones en el EQUILIBRIO

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio entre gases ( $K_p^0$ )

De forma general:

$$K_p^0 = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \underset{a_A^a = \left(\frac{\gamma_A \cdot P_A}{P^0}\right)^a \longrightarrow \gamma_A = 1}{\approx} \left( \frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b} \right)_{eq} = \left(\frac{1}{P^0}\right)^{\Delta n} \cdot \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \left(\frac{1}{P^0}\right)^{\Delta n} \cdot K_p = K_p^0$$

**Dimensional**



$$K = \left( \frac{(a_{SO_3})^2}{(a_{SO_2})^2 a_{O_2}} \right)_{eq}$$

donde las actividades son:

$$a_{SO_2} = \frac{\gamma_{SO_2} P_{SO_2}}{P_{SO_2}^0}, \quad a_{O_2} = \frac{\gamma_{O_2} P_{O_2}}{P_{O_2}^0}, \quad a_{SO_3} = \frac{\gamma_{SO_3} P_{SO_3}}{P_{SO_3}^0}$$

La presión parcial del estado de referencia es  $P^0 = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$  y  $\gamma = 1$ , se obtiene:

$$K_p^0 = \left( \frac{\left(\frac{P_{SO_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{SO_2}}{P^0}\right)^2 \frac{P_{O_2}}{P^0}} \right)_{eq} = P^0 \left( \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_{eq} = P^0 \cdot K_p$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Relación entre $K_p$ y $K_c$

Para establecer  $K_p$  en función de concentraciones, utilizaremos la ecuación del gas ideal,  $PV = nRT$ , para relacionar las concentraciones de gas y las presiones parciales

$$[SO_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_2}}{RT}; [O_2] = \frac{n}{V} = \frac{P_{O_2}}{RT}; [SO_3] = \frac{n}{V} = \frac{P_{SO_3}}{RT};$$

y después sustituir en la expresión de  $K_p$ . Se obtiene:

$$K_p = \left( \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 P_{O_2}} \right)_{eq} = \left( \frac{([SO_3]RT)^2}{([SO_2]RT)^2 [O_2]RT} \right)_{eq} = \frac{1}{RT} \left( \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]} \right)_{eq} K_c$$

Así, la relación entre  $K_p$  y  $K_c$  para la reacción propuesta es:  $K_p = K_c (RT)^{-1}$  y de forma genérica:

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

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio

$$K_c^0 = \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} K_c$$

$$K_p^0 = \left(\frac{1}{P^\circ}\right)^{\Delta n} K_p$$

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

Si  $\Delta n = 0$

$$K_p^0 = K_p = K_c$$

**¡ $K_c^0$  y  $K_p^0$  = (Keq) adimensional SIEMPRE!**

$K_c$  tienen unidades de  $(\text{mol/L})^{\Delta n}$

$K_p$  tiene unidades de  $(\text{bar})^{\Delta n}$

Actividades en disoluciones ideales

$$a_A = \frac{\gamma_A [A]}{c^\circ} \quad c^\circ = 1 \text{ mol/L} \quad a_A = [A]$$
$$\gamma = 1$$

Actividades en gases

$$a_A = \frac{\gamma_A P_A}{P^\circ} \quad P^\circ = 1 \text{ bar} \quad a_A = P_A (\text{bar}) \approx 1 \text{ atm}$$
$$\gamma = 1$$

Actividades Sólidos y Líquidos puros

$$a_A = 1$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Constante de Equilibrio: Ejemplos



$$K_{eq} = \frac{a_{H_2O,g}}{a_{H_2O,l}} = \frac{\frac{P_{H_2O}}{P^0}}{1} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

$P_{H_2O}$  Presión parcial en el **equilibrio**



$$K_{eq} = \frac{a_{Zn^{2+}} a_{H_2}}{a_{Zn} a_{H^+}^2} = \frac{\frac{[Zn^{2+}]}{C^0} \cdot \frac{P_{H_2}}{P^0}}{1 \cdot \left(\frac{[H^+]}{C^0}\right)^2}$$

$P_{H_2}$  Presión parcial en el **equilibrio**  
 $[Zn^{2+}]$  Concentraciones  
 $[H^+]$  en el **equilibrio**

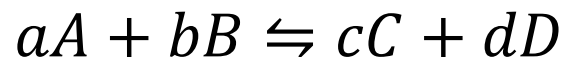


# 15. Fundamentos de la Reactividad

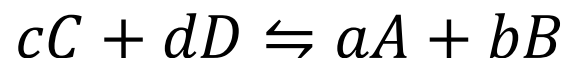
## Constante de Equilibrio: Operaciones

- ❑ La constante de equilibrio **es específica** de cada ecuación química **tal y como está escrita**
- ❑ Cuando se realizan **operaciones** sobre la ecuación química, **la constante varía**.

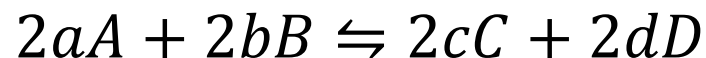
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



$$K'_c = \frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} = K_c^{-1}$$



$$K''_c = \frac{[C]^{2c} \cdot [D]^{2d}}{[A]^{2a} \cdot [B]^{2b}} = K_c^2$$



# 15. Fundamentos de la Reactividad

La reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  tiene  $K_C^0 = 0.212$  a  $100^\circ\text{C}$ . ¿Cuáles serán las concentraciones molares tras alcanzar el equilibrio de reacción a  $100^\circ\text{C}$  después de introducir  $0.100$  mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $0.120$  mol de  $\text{NO}_2$  en un recipiente de  $1$  L?

	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	$[\text{NO}_2]$
<i>Conc. inicial</i>	0.100	0.120
<i>Cambio</i>	$-x$	$+2x$
<i>Conc. equilibrio.</i>	$0.100 - x$	$0.120 + 2x$

$$Q = \frac{(0.120)^2}{0.1} < K_C^0$$
$$K_C = \frac{(0.120 + 2x)^2}{(0.100 - x)}$$

$$4x^2 + 0.692x - 0.0068 = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} x = -0.73 \Rightarrow [\text{NO}_2] = -1.34 \text{ M} \text{ Sin sentido físico} \\ x = 0.0093 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} [\text{N}_2\text{O}_4] = 0.091 \text{ M} \\ [\text{NO}_2] = 0.139 \text{ M} \end{array}$$

La reacción transcurre de izda. a dcha.

# 15. Fundamentos de la Reactividad

La constante de equilibrio  $K_c^0$  de la reacción:  $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$  es 4.2 a 1650 °C. Para iniciarla se inyectan 0.80 moles de  $H_2$  y 0.90 moles de  $CO_2$  en un recipiente de 5L. a) Determinar el valor de  $K_p^0$ . b) Calcular la concentración de cada sustancia en el equilibrio.

a) Relación entre  $K_p$  y  $K_c$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_{gas}} = 4.2 \cdot (RT)^{(1+1-1+1)}$$

$$K_p = 4.2 \cdot (RT)^0 = 4.2$$

$$K_p = 4.2$$

b)

	$[H_2](g)$	$[CO_2](g)$	$[H_2O](g)$	$[CO](g)$
<b>Conc. inicial</b>	$\frac{0.8mol}{5L} = 0.16M$	$\frac{0.9mol}{5L} = 0.18M$	0	0
<b>Cambio</b>	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
<b>Conc. equilibrio.</b>	$0.16 - x$	$0.18 - x$	$+x$	$+x$

$$K_c^0 = \left(\frac{1}{c^\circ}\right)^{\Delta n} \cdot K_c = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{[x][x]}{[0.16 - x][0.18 - x]}$$

$$x_1 = 0.11$$

~~$$x_2 = 0.32$$~~

$$[CO] = 0.11 M$$

$$[H_2] = 0.05 M$$

$$[CO_2] = 0.07 M$$

$$[H_2O] = 0.11$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Equilibrio en Reacciones Heterogéneas

**Reacciones heterogéneas:** aquéllas en las que intervienen una o más fases condensadas (sólidos y líquidos) en contacto con una fase gaseosa o una disolución.

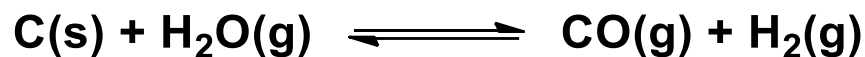
Como la actividad de los sólidos y líquidos puros es la unidad, las constantes de equilibrio no contienen términos para las fases sólidas o líquidas puras.

En la constante de equilibrio solo aparecen términos cuyos compuestos (reactivos o productos) puedan variar su presión parcial o concentración hasta alcanzar el equilibrio.

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Equilibrio en Reacciones Heterogéneas: Ejemplos

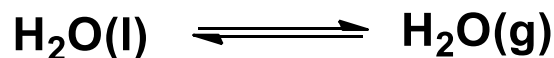
- **Sistemas Heterogéneos**: En la  $K_{eq}$  no aparecen ni sólidos ni líquidos puros (o disolventes)



$$K_{eq} = K_P = \frac{P_{\text{CO,eq}} \cdot P_{\text{H}_2,eq}}{P_{\text{H}_2\text{O,eq}}} \quad K_C = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_P = K_C \cdot RT$$



$$K_{eq} = K_P = P_{\text{CO}_2} \quad K_C = [\text{CO}_2\text{(g)}] \quad K_P = K_C \cdot RT$$



$$K_{eq} = K_P = P_{\text{H}_2\text{O(g)}} \quad K_C = [\text{H}_2\text{O(g)}]$$

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(29) Considere el siguiente equilibrio heterogéneo:  $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ . A  $700^\circ\text{C}$  la presión total del sistema es de 4.5 atm. Si la constante de equilibrio  $K_p^0$  es 1.52, calcule las presiones parciales de CO y  $CO_2$  en el equilibrio.



$$K_p^0 = \frac{(P_{CO})^2}{(P_{CO_2})^1}$$

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} = 4.5 \text{ atm}$$



$$P_{CO_2} = 4.5 - P_{CO}$$

$$K_p^0 = \frac{(P_{CO})^2}{(4.5 - P_{CO})^1} = 1.52$$

$$P_{CO} = 1.96 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = 2.54 \text{ atm}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

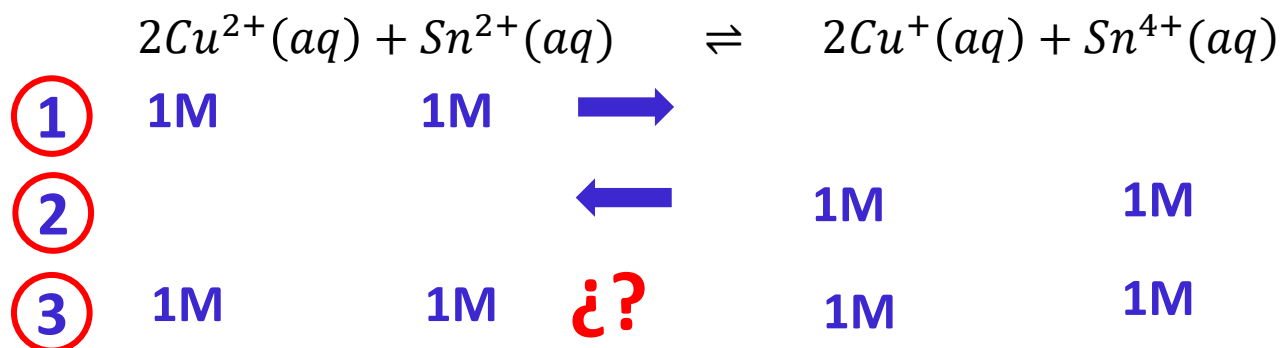
## Equilibrio vs Irreversibilidad

- ✿ Un valor muy grande de  $K_{eq}$  implica que la reacción transcurre casi por completo y que los productos son mucho más estables que los reactivos.
- ✿ Un valor muy pequeño de  $K_{eq}$  implica que los reactivos son más estables que los productos y la reacción evoluciona poco.
- ✿ La mayoría de las reacciones tiene constante de equilibrio, pero cuando los valores son muy grandes o muy pequeños, no se utiliza. Se considera que la reacción ha evolucionado completamente a productos o no lo ha hecho en absoluto y se han quedado los reactivos sin reaccionar.
- ✿ En general, cuando el valor de  $K_{eq}$  está en el intervalo  **$10^{-10} - 10^{10}$** , es probable que se alcance un estado de equilibrio con cantidades apreciables tanto de reactivos como de productos.

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cociente de Reacción, Q

**Cociente de reacción, Q:** relación entre concentraciones o presiones parciales de productos y reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, con la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio, pero que es válida exclusivamente en condiciones de no equilibrio y para un tiempo t.



$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Cociente de Reacción, $Q$

Las concentraciones de reactivos y productos evolucionan hasta alcanzar el equilibrio

**Punto Inicial 1**

$$Q < K_{eq}$$



Los reactivos dan  
productos

**Equilibrio**

$$Q = K_{eq}$$



Los productos dan  
reactivos

**Punto Inicial 2**

$$Q > K_{eq}$$



- ✿ Si  $Q < K_{eq}$ , la reacción evolucionará hacia la formación de productos.
- ✿ Si  $Q > K_{eq}$ , la reacción evolucionará hacia la formación de reactivos.

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(26) Para el sistema:  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ,  $K_C^0 = 0.56$  a  $300^\circ\text{C}$ . En un recipiente de  $5.00\text{L}$  se mezclan  $0.45$  moles de  $Cl_2$ ,  $0.90$  moles de  $PCl_3$  y  $0.12$  moles de  $PCl_5$  a  $300^\circ\text{C}$ . Calcule las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

$$Q_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\left[\frac{0.9}{5}\right] \cdot \left[\frac{0.45}{5}\right]}{\left[\frac{0.12}{5}\right]} = 0.675 \quad Q_c > K_C^0$$



<i>Conc. Inicial (M)</i>	0.024	0.18	0.09
<i>Cambio</i>	+x	-x	-x
<i>Conc. equilibrio.</i>	$0.024 + x$	$0.18 - x$	$0.09 - x$

$$K_C^0 = \frac{[0.18 - x][0.09 - x]}{[0.024 + x]} = 0.56$$

$$x_1 = 0.826$$

$$x_2 = 3.34 \cdot 10^{-3}$$

$$[PCl_3]_{eq} = 0.177 \text{ M}$$

$$[PCl_5]_{eq} = 0.027 \text{ M}$$

$$[Cl_2]_{eq} = 0.087 \text{ M}$$

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Energía de Gibbs y Constante de Equilibrio

$$G \equiv f(P, T, n)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{j-1}} dn_1 \dots \leq 0$$

$$dG = -SdT + VdP + \underbrace{\sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i \leq 0$$

**Sistema cerrado,  
una sola fase,  
sólo W(PV)**

**Potencial químico**  $\mu_i$

Si estudiamos una reacción química a T y P constantes:

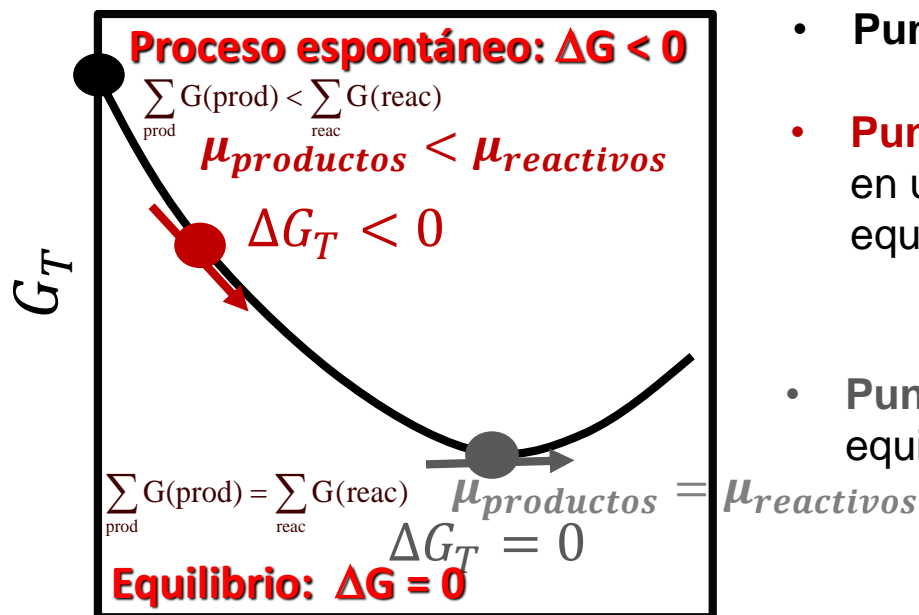
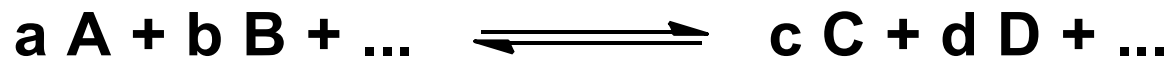


$$dG = \sum \mu_i dn_i \leq 0 \longrightarrow \boxed{\sum \nu_i \mu_i \leq 0}$$

Condición de espontaneidad-equilibrio para reacciones químicas a T y P constantes en sistemas cerrados, con sólo W(PV)

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Energía de Gibbs y Constante de Equilibrio



Q en el transcurso de la reacción

- **Punto inicial:** mezcla de reacción inicial
- **Punto intermedio:** mezcla de reacción inicial en un momento de su evolución hacia el equilibrio
- **Punto de equilibrio:** mezcla de reacción en el equilibrio alcanzado desde el punto inicial

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln Q$$

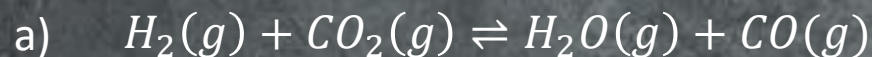
$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln Q = 0$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln Q = -RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}$$

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(23) La constante de equilibrio  $K_p^0$  de la reacción:  $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$  es 4.4 a 2000 K. a) Calcule  $\Delta G^0$  a 2000 K. b) Calcule  $\Delta G$  de la reacción cuando las presiones parciales son:  $P(H_2) = 0.25$  atm,  $P(CO_2) = 0.78$  atm,  $P(H_2O) = 0.66$  atm y  $P(CO) = 1.20$  atm. ¿Qué reacción se produce de forma espontánea?



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0 = -8.31 \frac{J}{molK} \cdot 2000K \cdot \ln(4.4) = -24640 \frac{J}{mol}$$

b) 
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = -24640 + 8.314 \frac{J}{molK} \cdot 2000 \cdot \ln \left( \frac{(P_{CO})^1 (P_{H_2O})^1}{(P_{CO_2})^1 (P_{H_2})^1} \right) =$$

$$-24640 + 8.314 \frac{J}{molK} \cdot 2000 \cdot \ln \left( \frac{(1.2)^1 (0.66)^1}{(0.78)^1 (0.25)^1} \right) = -1230 \frac{J}{mol}$$

$\Delta G < 0$  Reacción espontánea en sentido directo.

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Principio de Le Châtelier

Si se presenta una **perturbación externa** (cambios de concentración,  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) sobre un sistema en equilibrio, el sistema responde amortiguando dicha perturbación hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio

- **Cambios de concentración**

$$Q = \frac{\text{Productos}}{\text{Reactivos}}$$

Perturbación	Respuesta
↑ Reactivos (adición) ↓ Productos (reacción secundaria)	Reactivos $\rightleftharpoons$ <b>Productos</b>
$Q \downarrow \Rightarrow Q < K_{eq}$	$Q \uparrow$ hasta $Q = K_{eq}$
↑ Productos (adición) ↓ <i>Reactivos</i> (reacción secundaria)	<b>Reactivos</b> $\rightleftharpoons$ Productos
$Q \uparrow \Rightarrow Q > K_{eq}$	$Q \downarrow$ hasta $Q = K_{eq}$

Las concentraciones de reactivos y productos evolucionan hasta alcanzar el equilibrio

# 15. Fundamentos de la Reactividad

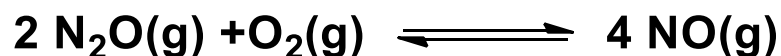
## Principio de Le Châtelier



- **Cambios de presión:** reacciones con gases a  $T = cte$

Ante un aumento de presión el sistema responde reaccionando en la dirección en la que se disminuyen los moles de gas (para  $\downarrow P$ )

- **Cambios de volumen:** reacciones con gases a  $T = cte$

Ante un aumento de volumen el sistema responde reaccionando en la dirección en la que se aumenten los moles de gas (para ocupar ese volumen)



Perturbación	Respuesta	Sentido reacción
$\uparrow P$	$\downarrow$ moles de gas	
$\downarrow P$	$\uparrow$ moles de gas	
$\uparrow V$	$\uparrow$ moles de gas	
$\downarrow V$	$\downarrow$ moles de gas	



# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Principio de Le Châtelier

- **Cambios de temperatura:** el aumento de  $T$  desplaza el equilibrio en el sentido de la reacción *endotérmica* (absorbe calor). La disminución de  $T$  lo desplaza en el sentido de la reacción *exotérmica* (cede calor)

		$\Delta H^0 > 0$ Endotérmica		$\Delta H^0 < 0$ Exotérmica	
$T$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
	<i>Desplazamiento</i>	$\rightarrow$	$\leftarrow$	$\leftarrow$	$\rightarrow$

- **Efecto de los catalizadores:** cambian la energía de activación de las reacciones directa e inversa pero no la  $\Delta G^0_{reacción}$  y, por tanto, tampoco la constante de equilibrio ni el cociente de reacción.

Los catalizadores no influyen en la condición de equilibrio

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(30) Al calentar bicarbonato de sodio en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:



¿Cómo se modificaría la posición de equilibrio si?,

- a) se retira algo de  $\text{CO}_2(g)$  del sistema
- b) se añade algo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$  al sistema;
- c) se retira algo de  $\text{NaHCO}_3(s)$  del sistema;
- d) se reduce el volumen del recipiente.

## 15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio
- ❁ Evolución de las Reacciones Químicas
- ❁ Variación de la  $K_{eq}$  con la temperatura: Ecuación de Van't Hoff

# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Variación de la constante de Equilibrio con la T – Ec. de Van't Hoff

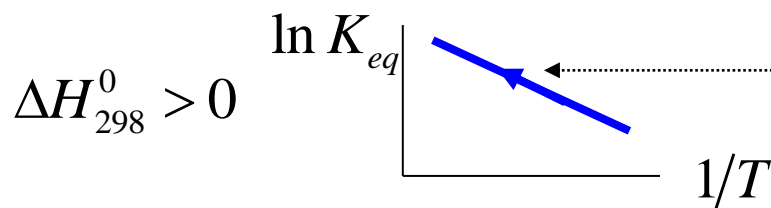
La **dependencia de la constante de equilibrio** de una determinada reacción **con la temperatura** viene dada por la **Ecuación de Van't Hoff**

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_{eq} \longrightarrow \ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \longrightarrow = -\frac{\Delta H_T^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^0}{R}$$
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

suponiendo que  $H^0$  y  $S^0$  son independientes de la temperatura:

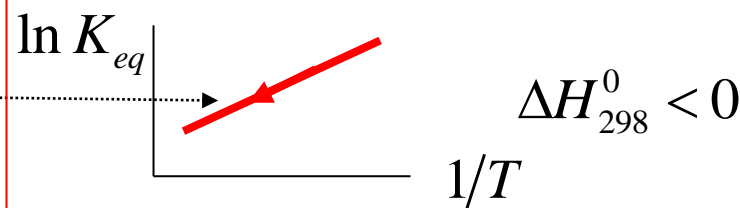
$$\ln K_{eq} \square -\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$

### Reacción endotérmica



**La constante de equilibrio aumenta al aumentar T**

### Reacción exotérmica



**La constante de equilibrio disminuye al aumentar T**

# 15. Fundamentos de la Reactividad

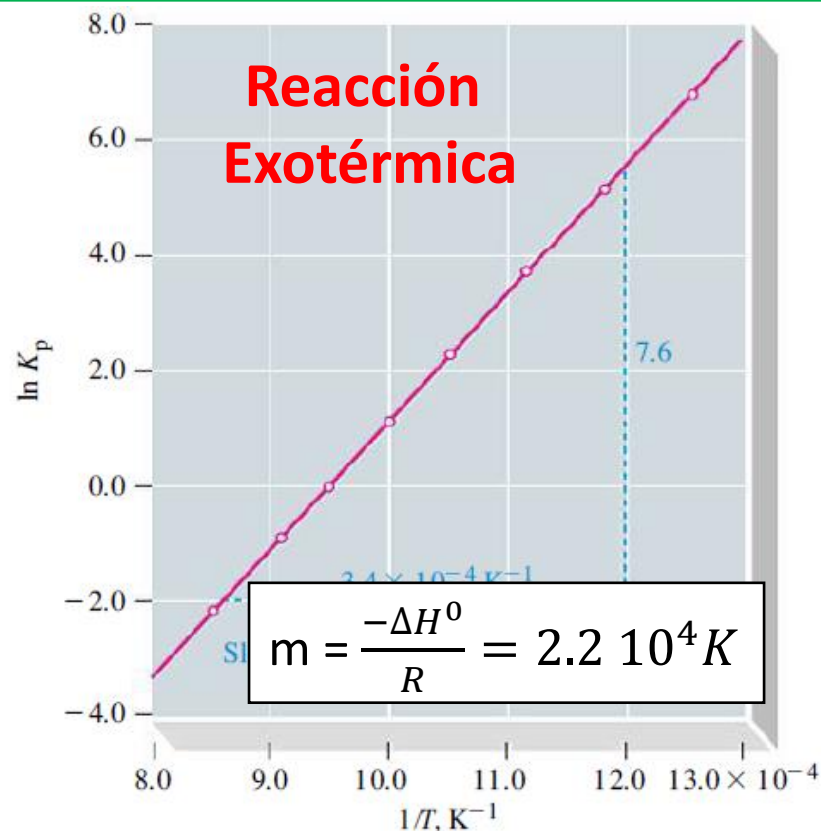
## Variación de la constante de Equilibrio con la T – Ec. de Van't Hoff



TABLE 19.3 Equilibrium Constants,  $K_p$ , for the Reaction  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$  at Several Temperatures

$T, K$	$1/T, K^{-1}$	$K_p$	$\ln K_p$
800	$12.5 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^2$	6.81
850	$11.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^2$	5.14
900	$11.1 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^1$	3.74
950	$10.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^1$	2.30
1000	$10.0 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^0$	1.16
1050	$9.52 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^0$	0.00
1100	$9.09 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-1}$	-0.94
1170	$8.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-1}$	-2.12

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$



$$\Delta H^0 = m \cdot R = -1.8 \times 10^5 \text{ J/mol} < 0$$

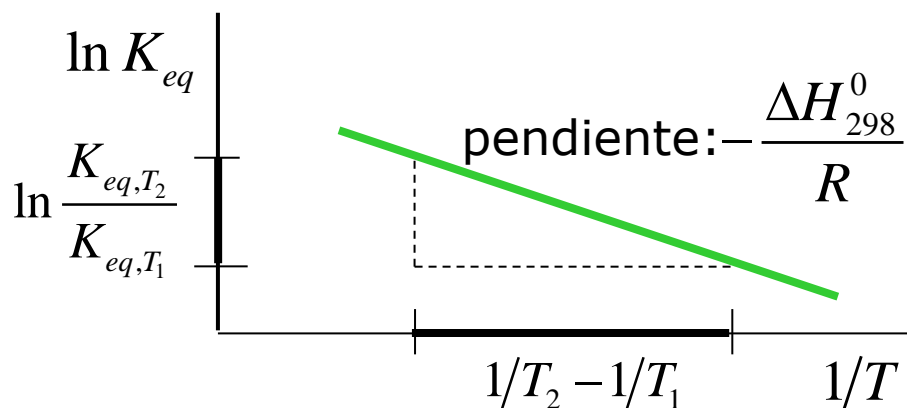
# 15. Fundamentos de la Reactividad

## Variación de la constante de Equilibrio con la T – Ec. de Van't Hoff

$$\ln K_{eq}(T_1) = \frac{-\Delta H_{298}^0}{RT_1} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$

$$\ln K_{eq}(T_2) = \frac{-\Delta H_{298}^0}{RT_2} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$

$$\ln K_{eq}(T_2) - \ln K_{eq}(T_1) = \left( \frac{-\Delta H_{298}^0}{RT_2} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} \right) - \left( \frac{-\Delta H_{298}^0}{RT_1} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} \right) = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



$$\ln \frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)} = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

## 15. Fundamentos de la Reactividad

(34) Para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$  se determinó a partir de medidas de la composición del equilibrio una constante  $K_p = 0.144$  a  $25^\circ\text{C}$ , mientras que  $K_p = 0.321$  a  $35^\circ\text{C}$ . Calcule  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  para esta reacción. No utilice tablas de datos termodinámicos.

$$\ln \frac{K_p^0(T_2)}{K_p^0(T_1)} = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \rightarrow \quad \ln \frac{0.321}{0.144} = \frac{-\Delta H_{298}^0}{8.314} \left( \frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H^0 = 61174 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0 = -8.31 \cdot 298 \cdot \ln(0.144) = 4802 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^0 = 4802 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \rightarrow \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} = \frac{61174 - 4802}{298} = 189 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

$$\Delta S^0 = 189 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$