

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

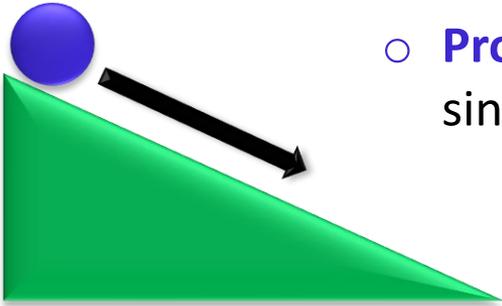
BLOQUE II

15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

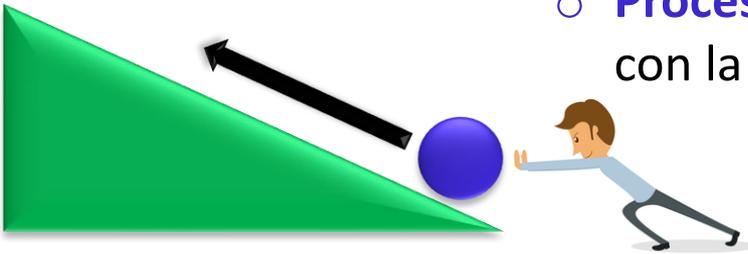
- ❁ Procesos Espontáneos y Procesos Reversibles
- ❁ Segundo Principio de la Termodinámica
- ❁ Tercer Principio de la Termodinámica
- ❁ Espontaneidad, Entropía y Energía Libre de Gibbs
- ❁ Variaciones de Entropía y Energía Libre de Gibbs en una r. Química
- ❁ Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio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

15. Fundamentos de la Reactividad

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



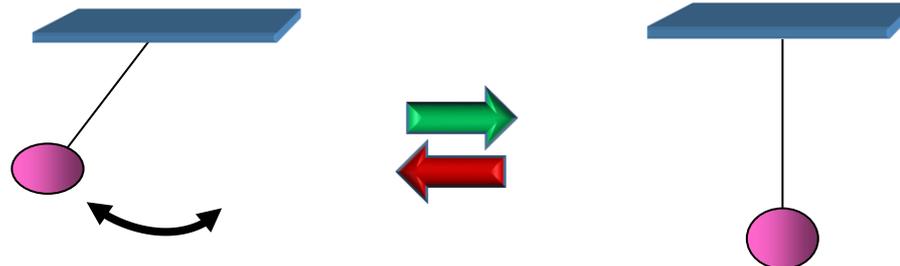
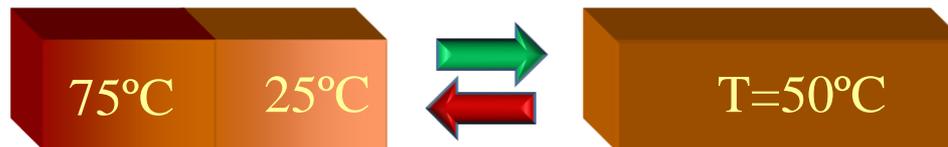
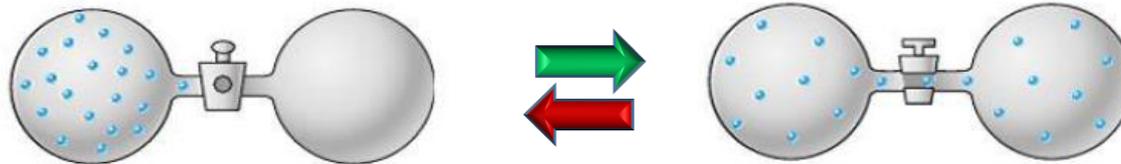
OJO, se habla desde un punto de vista termodinámico, sin considerar los efectos cinéticos



15. Fundamentos de la Reactividad

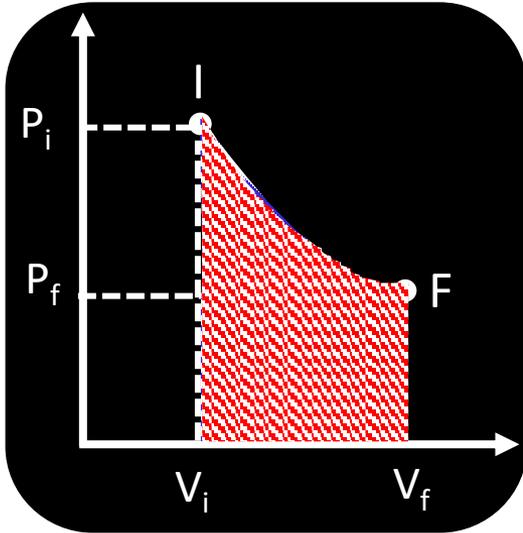
Procesos Espontáneos

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



15. Fundamentos de la Reactividad

Procesos Reversibles



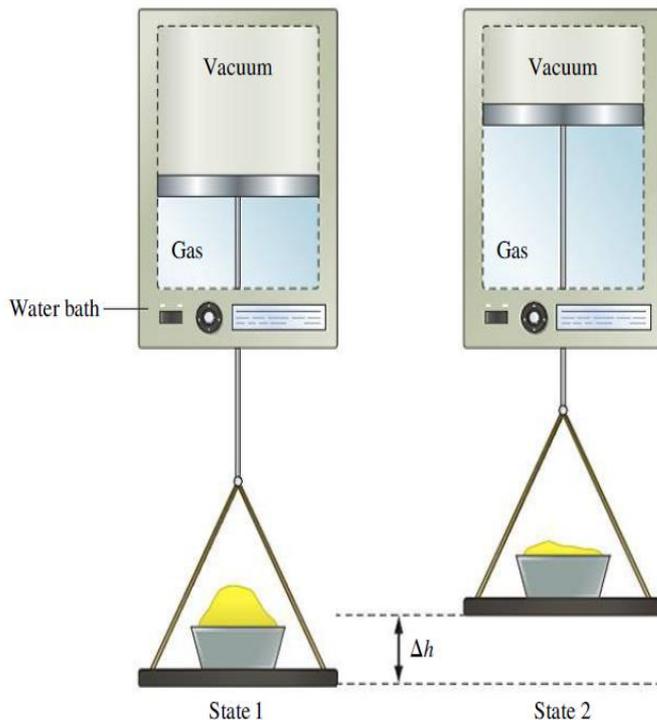
- ✿ Un proceso reversible es aquel que hace evolucionar a un sistema termodinámico desde un estado de equilibrio inicial a otro nuevo estado de equilibrio final a través de infinitos estados de equilibrio.
- ✿ Sistema siempre infinitesimalmente próximo al equilibrio; un cambio infinitesimal en las condiciones 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.

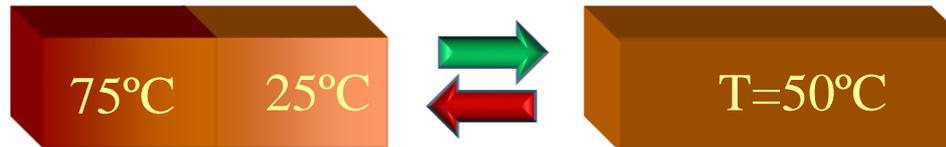
✿ Mientras que en un proceso por etapas, eso no ocurre. Los **procesos por etapas** se dice que son **irreversibles** porque el sistema no está en equilibrio con los alrededores, y el proceso no puede invertirse con un cambio infinitesimal de una de las variables del sistema.

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^{er} Principio → Energía interna (U) – Ley de conservación de la materia y energía

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

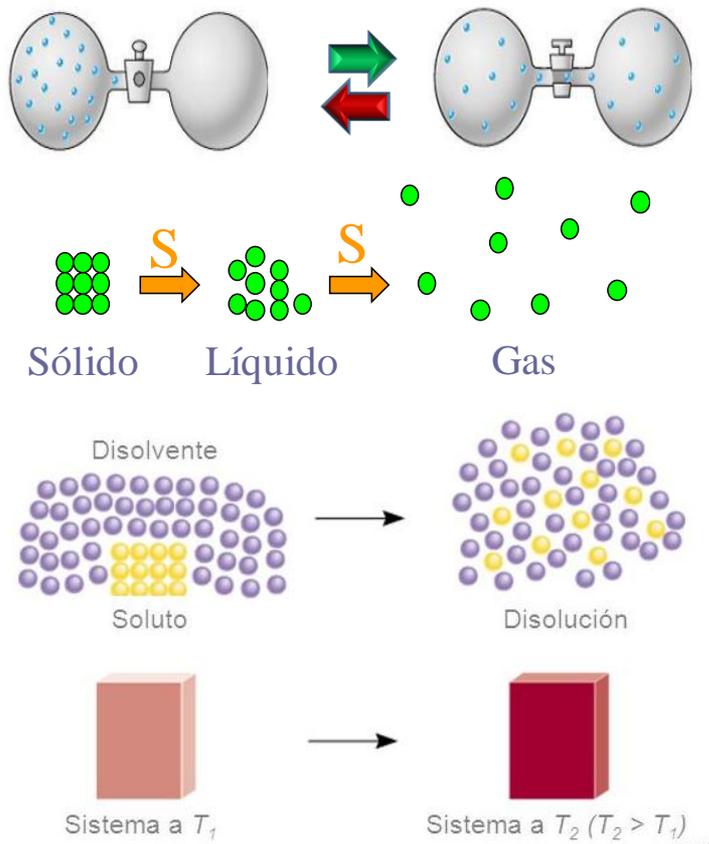
- ✿ Función de Estado
- ✿ Propiedad Extensiva
- ✿ Unidades (J/K)

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

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”

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

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

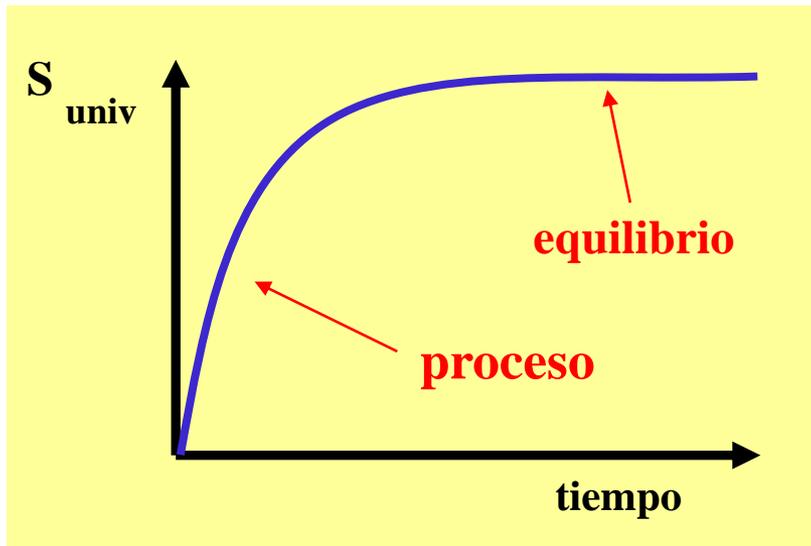
Criterio de espontaneidad: $\Delta S_{univ} > 0$

15. Fundamentos de la Reactividad

Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

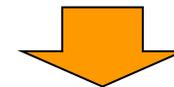
Segundo Principio de la Termodinámica

En todo proceso irreversible, la entropía del universo aumenta.

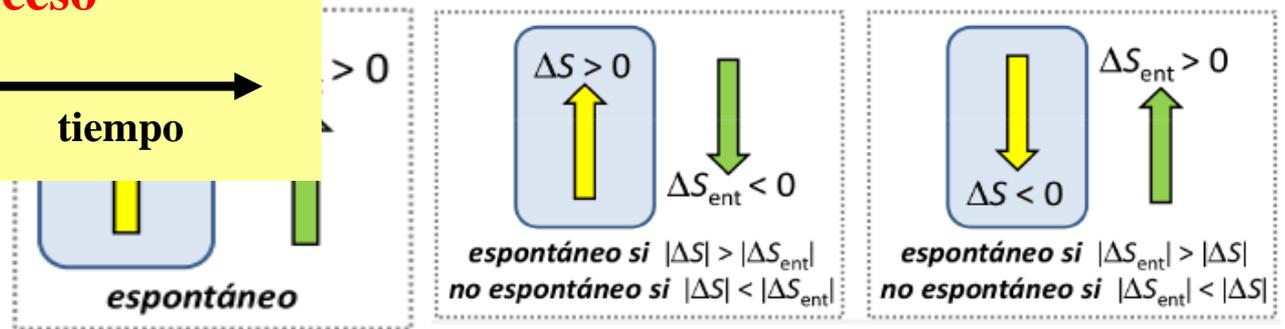


Proceso irreversible

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



espontáneo



15. Fundamentos de la Reactividad

Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

Segundo Principio de la Termodinámica

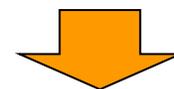
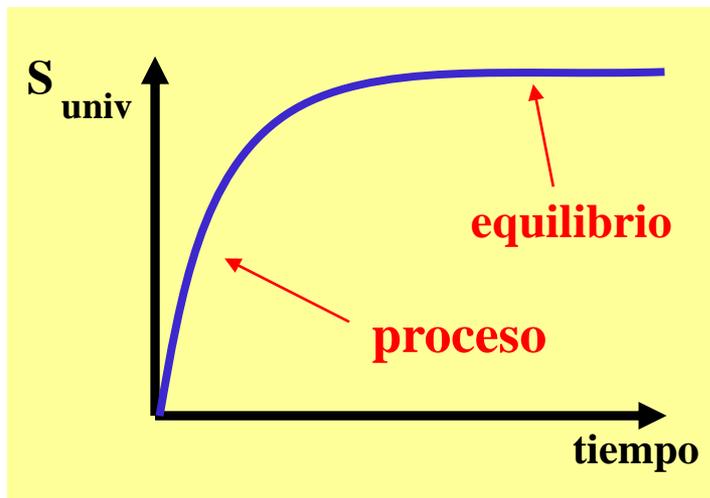
En todo proceso reversible, la entropía del universo permanece constante.

Condición de equilibrio

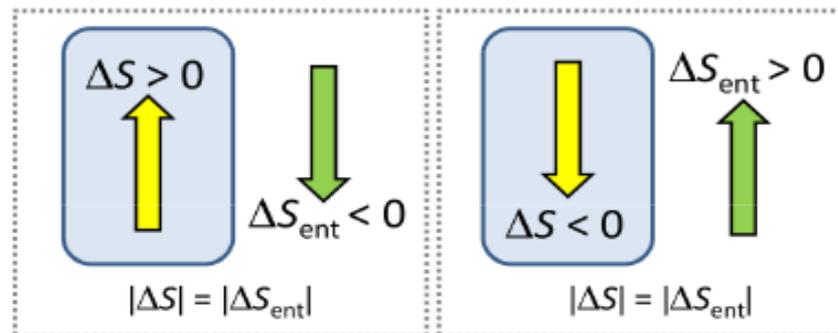
$$\Delta S_{univ} = 0 \rightarrow \Delta S_{sistema} = -\Delta S_{entorno}$$

Proceso reversible

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



equilibrio



15. Fundamentos de la Reactividad

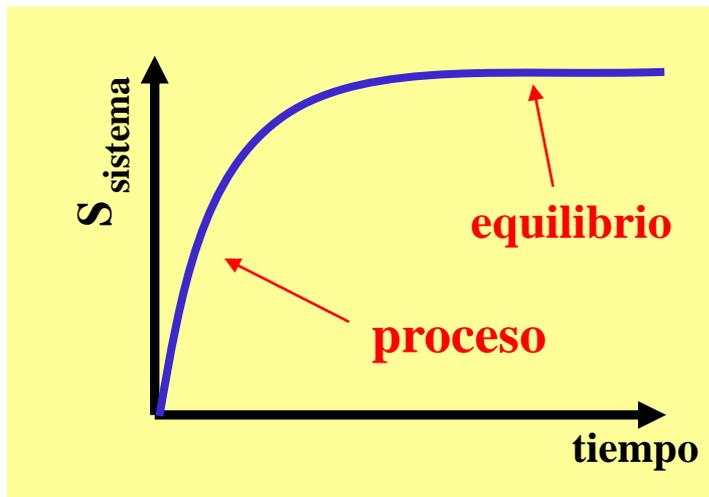
Segundo principio de la termodinámica : ENTROPIA

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

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]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_p}{T} dT \equiv n\bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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]

$$\Delta S = \int \frac{n\bar{C}_v}{T} dT \equiv n\bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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 atm . Calcule ΔS para el calentamiento reversible de 100 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 cm^2 dotado de un pistón. El volumen inicial a 25°C es 0.5 L y la presión de 2 atm . Calcula la variación de entropía del sistema (ΔS), cuando el gas se expande de forma isotérmica a lo largo de 10 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. ($\Delta S_{\text{vap,m}}^0 \approx 87 \text{ J/K.mol}$)

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 ΔS 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=1bar
Sin cambio de fase*

TABLE 7.2 Standard Molar Entropy of Water at Various Temperatures

Phase	Temperature (°C)	S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
solid	-273 (0 K)	3.4
	0	43.2
liquid	0	65.2
	20	69.6
	50	75.3
	100	86.8
	100	196.9
vapor	200	204.1

TABLE 7.3 Standard Molar Entropies at 25°C (J·K⁻¹·mol⁻¹)*

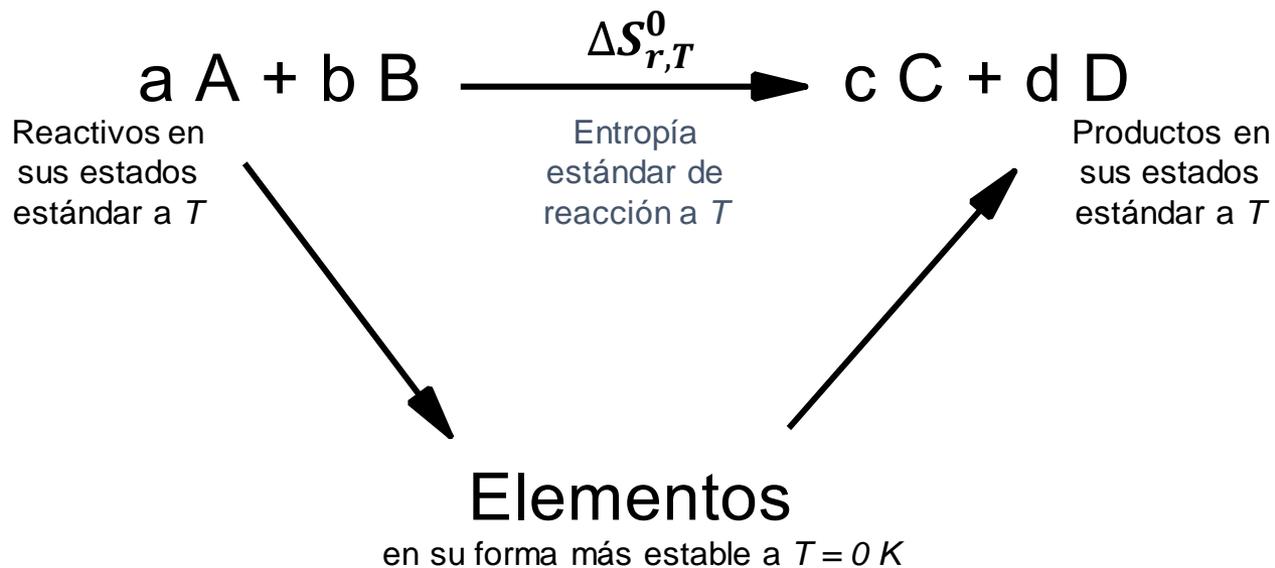
Substance	S_m°	Substance	S_m°	Substance	S_m°
Gases		Liquids		Solids	
ammonia, NH ₃	192.4	benzene, C ₆ H ₆	173.3	calcium oxide, CaO	39.8
carbon dioxide, CO ₂	213.7	ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7	calcium carbonate, CaCO ₃ [†]	92.9
hydrogen, H ₂	130.7	water, H ₂ O	69.9	diamond, C	2.4
nitrogen, N ₂	191.6			graphite, C	5.7
oxygen, O ₂	205.1			lead, Pb	64.8

*Additional values are given in Appendix 2A.

[†]Calcite.

15. Fundamentos de la Reactividad

Entropía de Reacción



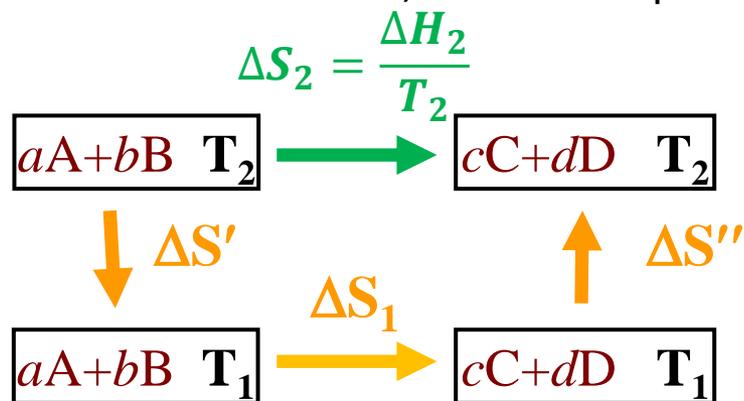
$$\Delta S_{r,T}^0 = [c \cdot S_T^0(C) + d \cdot S_T^0(D)] - [a \cdot S_T^0(A) + b \cdot S_T^0(B)]$$

15. Fundamentos de la Reactividad

Variación de Entropía de reacción con la Temperatura

La variación de la entropía **de la reacción** con la temperatura, cuando la **presión permanece constante**, viene dada por:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT$$



$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S' + \Delta S''$$

$$\Delta S' = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{[aC_p(A) + bC_p(B)]}{T} dT$$

$$\Delta S'' = \int_{T_1}^{T_2} \frac{[cC_p(C) + dC_p(D)]}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{[cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + bC_p(B)]}{T} dT$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

15. Fundamentos de la Reactividad

(7) Halle ΔS° 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

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

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

ΔG	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): ΔH

- ✿ $\Delta H < 0$, 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.

ΔH	ΔS	T	ΔG	Resultado
-	+		-	Espontáneo
-	-	↓	-	Espontáneo a ↓T
-	-	↑	+	No espontáneo a ↑T
+	+	↓	+	No espontáneo a ↓T
+	+	↑	-	Espontáneo a ↑T
+	-		-	No espontáneo

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

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.

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

$$G = H - TS$$

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

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

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

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

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

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

15. Fundamentos de la Reactividad

(8) Calcula ΔG 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 ΔG 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

$$dG = VdP - SdT$$

$$dT = 0$$

$$dG = VdP$$

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

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

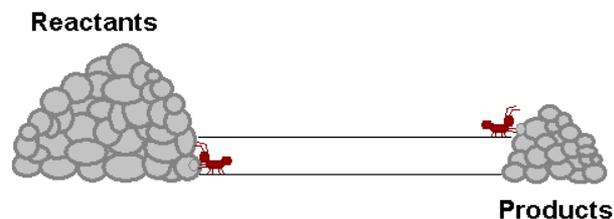
15. FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

- ❁ 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

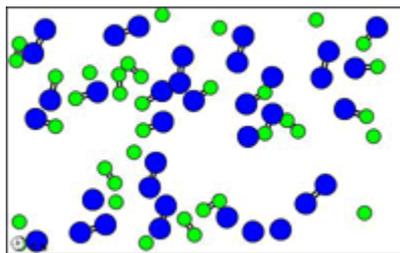
15. Fundamentos de la Reactividad

Equilibrio Químico

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



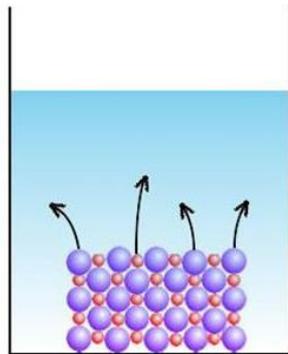
A escala microscópica si pudiésemos ver ese equilibrio macroscópico veríamos un proceso dinámico



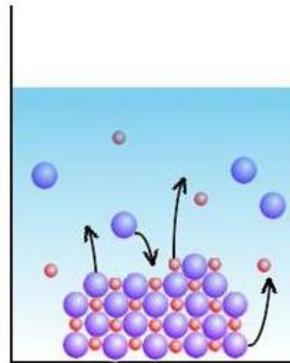
15. Fundamentos de la Reactividad

Equilibrio Químico

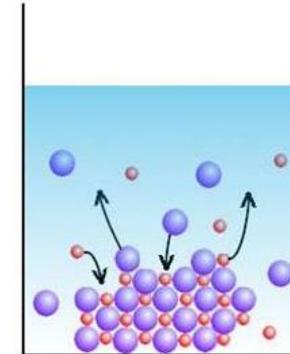
✿ Cuando un sólido se disuelve, llega un momento en el que la velocidad de disolución es igual a la de cristalización del soluto. La concentración de soluto permanece constante, aunque parte del sólido sigue disolviéndose y parte del soluto cristalizando.



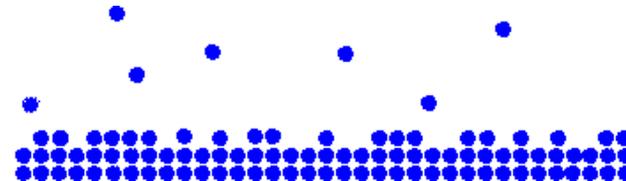
Se pone la sal en el agua y comienza la disolución.



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.

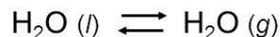


15. Fundamentos de la Reactividad

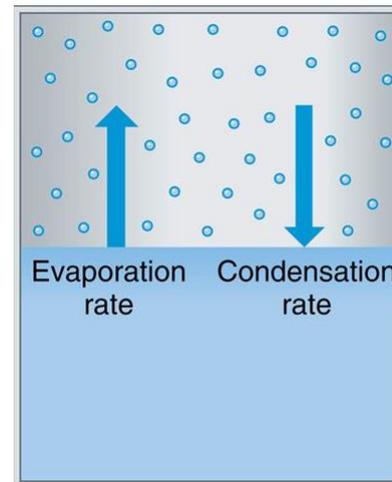
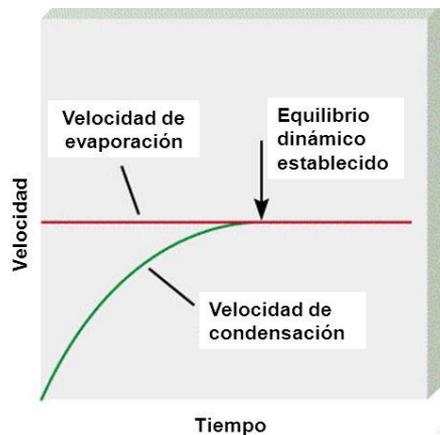
Equilibrio Químico

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

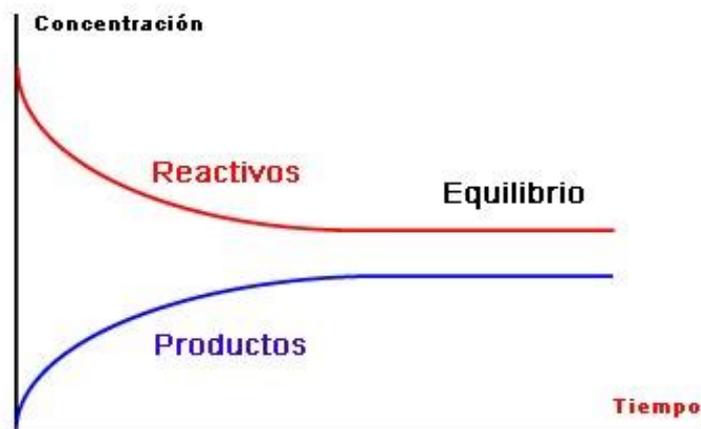
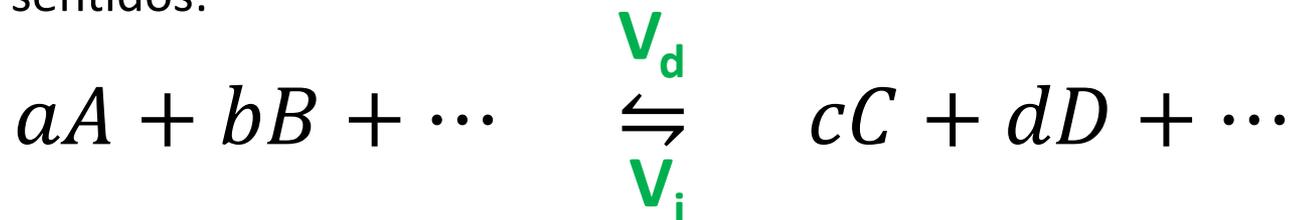


11.8

15. Fundamentos de la Reactividad

Equilibrio Químico

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

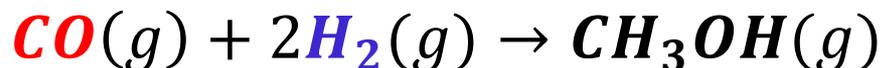


Equilibrio

$$V_d = V_i$$

15. Fundamentos de la Reactividad

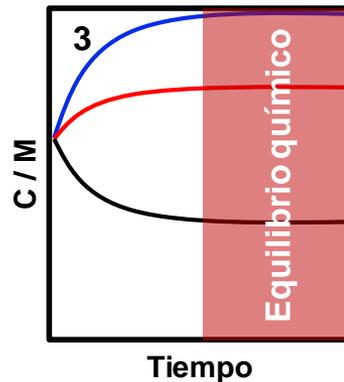
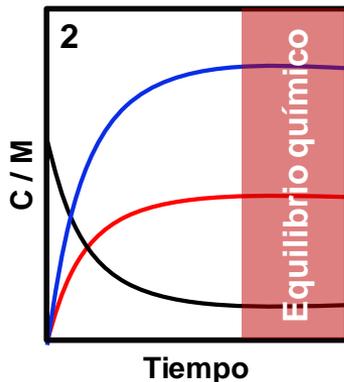
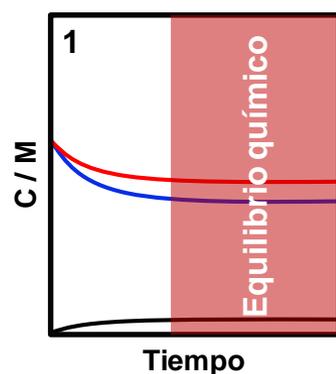
Equilibrio Químico



exper.	puntos iniciales (conc. iniciales, M)			puntos de equilibrio (conc. de equilibrio, M)		
	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]	[CO] _{eq}	[H ₂] _{eq}	[CH ₃ OH] _{eq}
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:

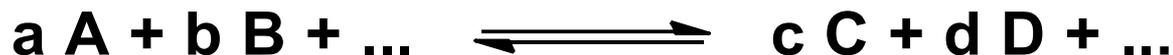
$$K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad a_i^{|v_i|} \rightarrow \text{actividad del componente } i \text{ en el equilibrio elevada al valor absoluto de su coeficiente estequiométrico}$$

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

Sólidos y líquidos puros	$a = 1$	<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>
Disoluciones ideales	$a_x = \frac{[X]}{c^0}$ $c^0 = 1 \text{ mol/L}$	<i>La actividad es igual al valor numérico de la concentración en el equilibrio expresada en mol/L</i>
Gases ideales	$a_x = \frac{p_x}{p^0}$ $p^0 = 1 \text{ bar}$	<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



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

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

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

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:

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

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**



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

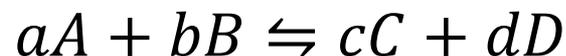
P_{H_2} Presión parcial en el **equilibrio**
 $[Zn^{2+}]$ Concentraciones
 $[H^+]$ en el **equilibrio**

15. Fundamentos de la Reactividad

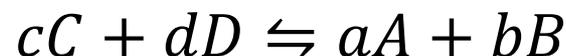
Constante de Equilibrio: Operaciones

- ❑ 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**.

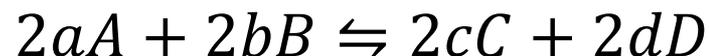
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



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



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



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°C . ¿Cuáles serán las concentraciones molares tras alcanzar el equilibrio de reacción a 100°C después de introducir 0.100 mol de N_2O_4 y 0.120 mol de 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^0_c 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^0_p . 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)

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

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

$$x_1 = 0.11$$

~~$$x_2 = 0.32$$~~

$$[CO] = 0.11 M$$

$$[H_2] = 0.05 M$$

$$[CO_2] = 0.07 M$$

$$[H_2O] = 0.11$$

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.

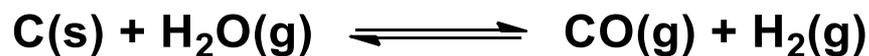
Como la actividad de los sólidos y líquidos puros es la unidad, las constantes de equilibrio no contienen términos para las fases sólidas o líquidas puras.

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

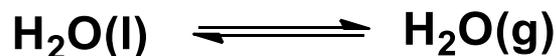
- **Sistemas Heterogéneos**: En la K_{eq} no aparecen ni sólidos ni líquidos puros (o disolventes)



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



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



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

15. Fundamentos de la Reactividad

(29) Considere el siguiente equilibrio heterogéneo: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$. A 700°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

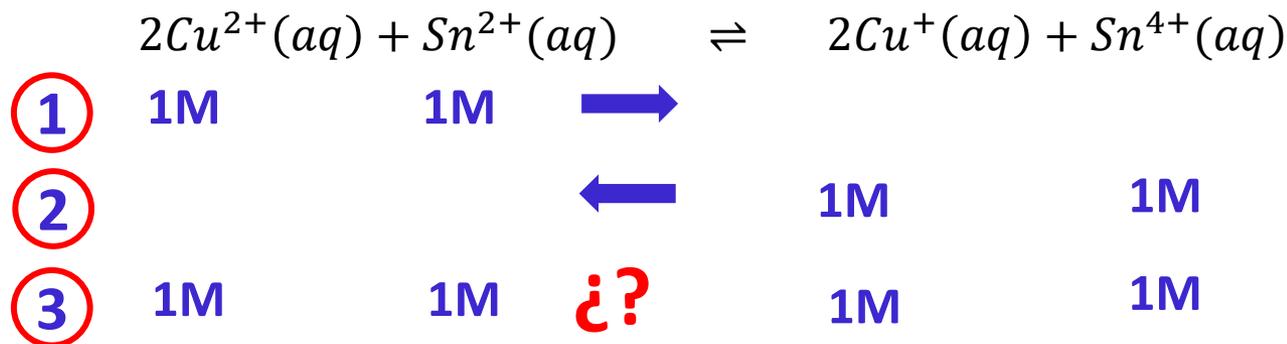
Equilibrio vs Irreversibilidad

- ✿ 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°C . En un recipiente de 5.00L se mezclan 0.45 moles de Cl_2 , 0.90 moles de PCl_3 y 0.12 moles de PCl_5 a 300°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 μ_i

Si estudiamos una reacción química a T y P constantes:

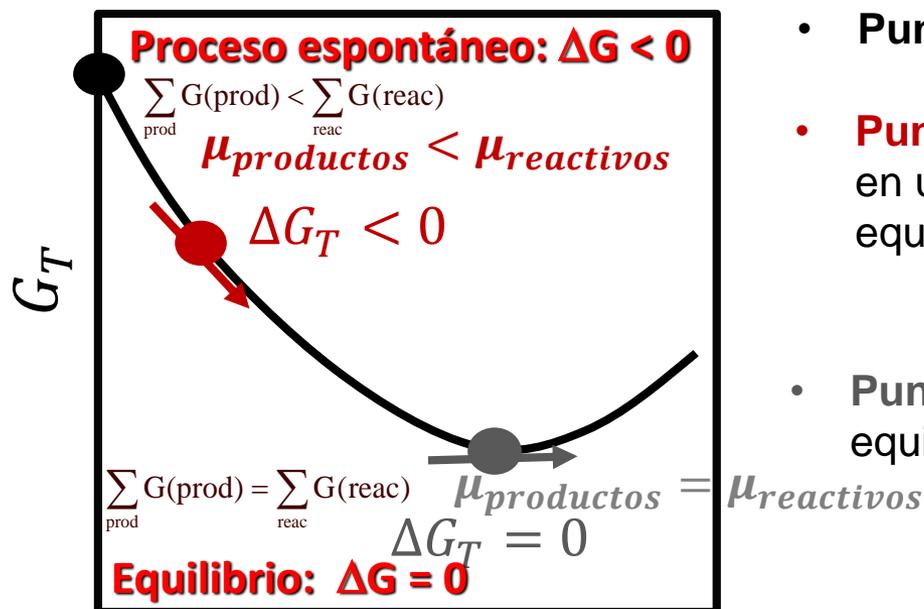
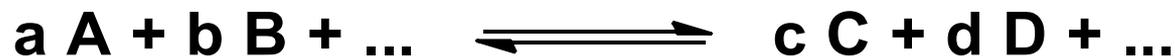


$$dG = \sum \mu_i dn_i \leq 0 \longrightarrow \boxed{\sum \nu_i \mu_i \leq 0}$$

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 ΔG^0 a 2000 K. b) Calcule ΔG 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 Productos
$Q \downarrow \Rightarrow Q < K_{eq}$	$Q \uparrow$ hasta $Q = K_{eq}$
↑ Productos (adición) ↓ <i>Reactivos</i> (reacción secundaria)	Reactivos \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

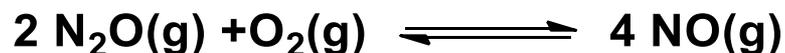
Principio de Le Châtelier

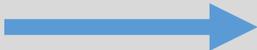
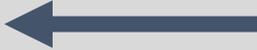
- **Cambios de presión:** reacciones con gases a $T = cte$

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.

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

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

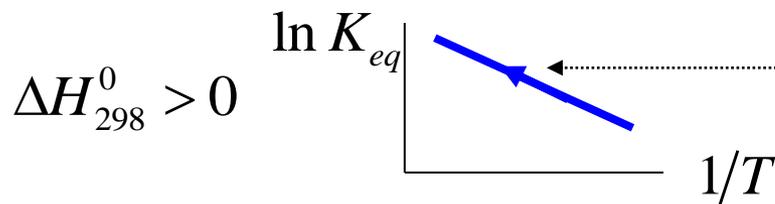
La **dependencia de la constante de equilibrio** de una determinada reacción **con la temperatura** viene dada por la **Ecuación de Van't Hoff**

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

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

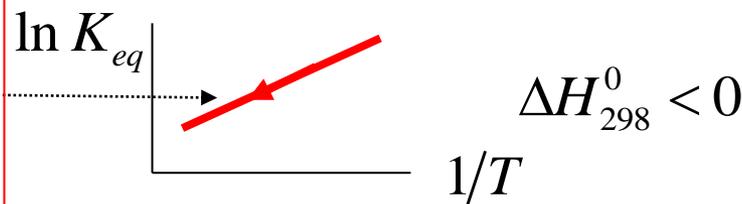
$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R}$$

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

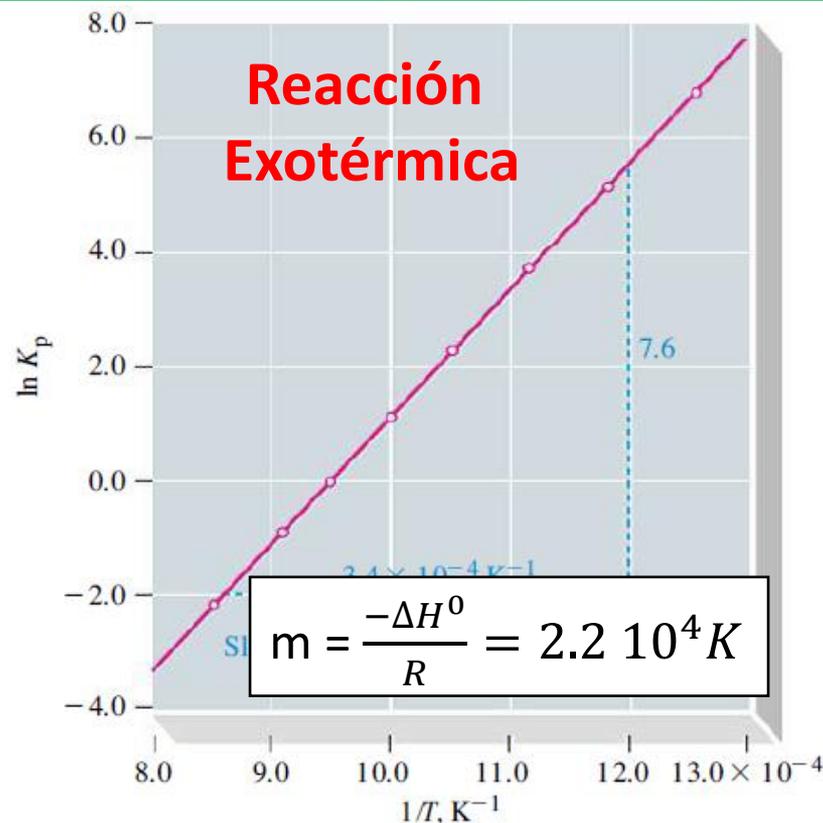
Variación de la constante de Equilibrio con la T – Ec. de Van't Hoff



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	12.5×10^{-4}	9.1×10^2	6.81
850	11.8×10^{-4}	1.7×10^2	5.14
900	11.1×10^{-4}	4.2×10^1	3.74
950	10.5×10^{-4}	1.0×10^1	2.30
1000	10.0×10^{-4}	3.2×10^0	1.16
1050	9.52×10^{-4}	1.0×10^0	0.00
1100	9.09×10^{-4}	3.9×10^{-1}	-0.94
1170	8.5×10^{-4}	1.2×10^{-1}	-2.12

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



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

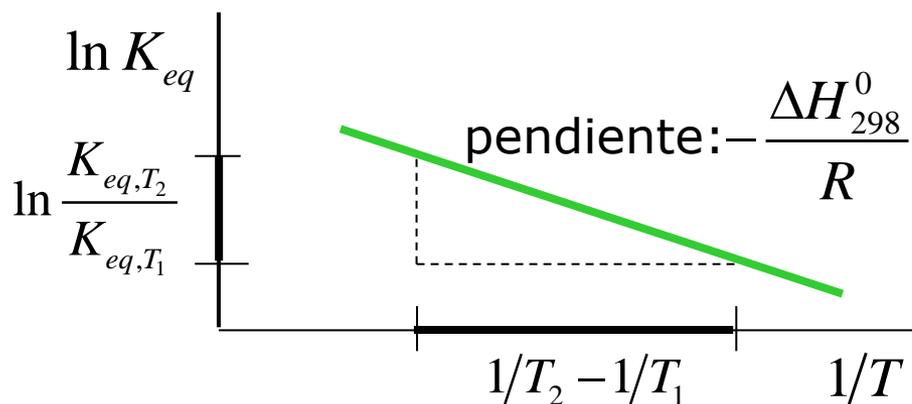
15. Fundamentos de la Reactividad

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°C , mientras que $K_p = 0.321$ a 35°C . Calcule ΔH° , ΔS° y ΔG° a 25°C para esta reacción. No utilice tablas de datos termodinámicos.

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

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

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

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

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

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