

63.01 / 83.01 Química

Departamento de Química

Termoquímica IV

Autora: María Andrea Ureña

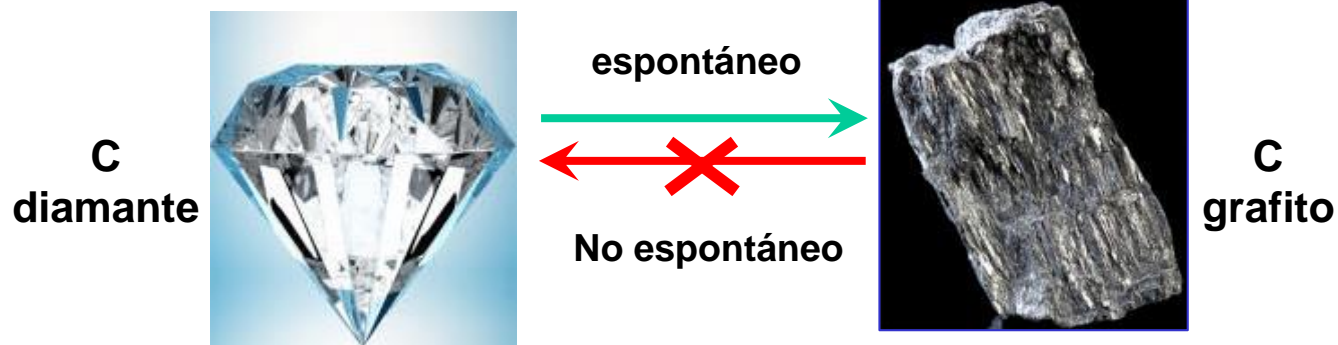
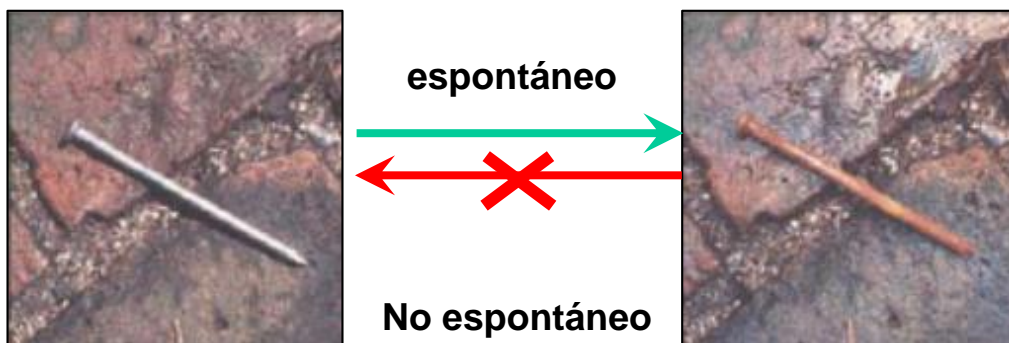


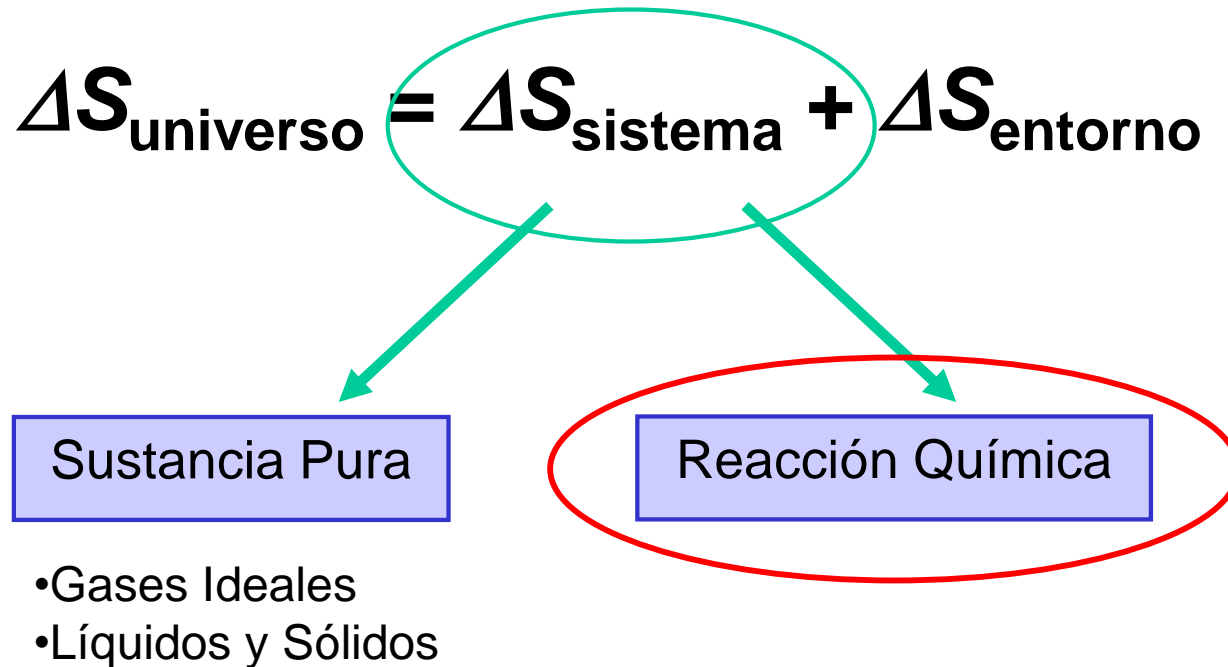
Contenido de esta presentación:

- Segundo principio aplicado a reacciones químicas
- Entropía de reacción
- Entropías molares estándar.
- Energía libre de Gibbs de reacción
- Energía libre de Gibbs estándar de formación
- Entalpía libre de Gibbs estándar de reacción
- Criterio de espontaneidad
- Equilibrio Químico
- Constante de equilibrio



Segundo Principio aplicado a reacciones químicas





Entropía de reacción estándar, ΔS°_r

La entropía estándar de reacción es la diferencia entre las entropías molares estándar de los productos y de los reactivos teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos.

$$\Delta S^\circ_r = \sum \nu S^\circ_m(\text{productos}) - \sum \nu S^\circ_m(\text{reactivos})$$

ν *coeficientes estequiométricos*

S°_m : *entropía molar de la sustancia*

Para calcular el cambio de entropía que acompaña a una reacción es necesario conocer las entropías molares de todas las sustancias que participan.

Entropía molares estándar, S°_m

- Es la entropía de un mol de una sustancia pura a 1 bar y a la temperatura indicada.
- Las entropías de los elementos y los compuestos son positivas
- Las unidades de las entropías molares son J/Kmol

Entropías molares estándar (1bar) y 25°C

Sólidos (J/Kmol)	Líquidos(J/Kmol)	Gases(J/Kmol)
C (diamante) 2,50	H ₂ O 69,80	He 125,81
Na 50,99	Hg 77,33	O ₂ 205,23
NaCl 72,31	Br ₂ 151,90	Br ₂ 244,94

$$S^\circ_m(\text{sólido}) < S^\circ_m(\text{líquido}) < S^\circ_m(\text{gas})$$

Dependencia de las S°_m con la temperatura y presión:

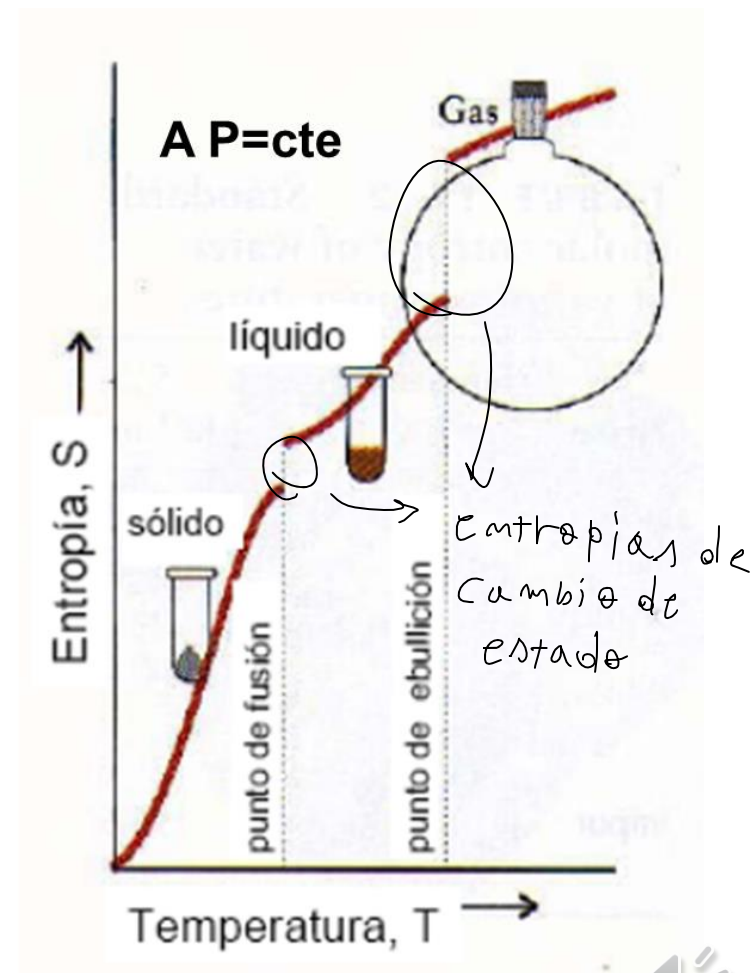
Temperatura:

Un aumento de la temperatura, aumenta la entropía. La energía cinética aumenta con la temperatura lo cual hace menos efectiva las fuerzas que unen a las moléculas dándoles mayor libertad de movimiento y por lo tanto desordenando el sistema.

¿Cómo será el efecto para moléculas que no tengan uniones intermoleculares muy apreciables?

Evidentemente bastante pequeño. La entropía del oxígeno a 1 atm se eleva sólo el 4% cuando la temperatura se eleva de 25°C a 100°C.

Recordar el cálculo de entropías molares a partir de la 3era Ley de la Termodinámica y de las capacidades caloríficas de las sustancias. Ver clase T4A_Termodinámica (parte 5)



Presión:

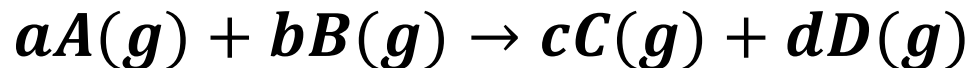
Una disminución de presión aumenta la entropía.

Si disminuimos la presión, es como si confináramos a las moléculas en un mayor volumen. Si disponen de un volumen mayor, disminuye la efectividad de las fuerzas intermoleculares y aumenta el desorden y por lo tanto la entropía.

Este efecto es muy evidente en gases y poco en líquidos y sólidos.

En un gas cuando se aumenta la presión de 1 a 10 atm decrece su S (entropía) en aproximadamente 19,22 J/K en un mol.

¿Cómo será la variación de la entropía en una reacción química ΔS°_r ?



$$\Delta S^\circ_r = \sum \nu S^\circ_m(\text{productos}) - \sum \nu S^\circ_m(\text{reactivos})$$

ν coeficientes estequiométricos

S°_m : entropía molar de la sustancia

- En una reacción que se produce con **aumento en el número de moles de gas generalmente se acompaña de un aumento de entropía** y por supuesto si hay una disminución la misma será negativa. Esta regla es obvia en su deducción ya que al tener, por ejemplo, un mayor número de moles de gas estamos en presencia de un desorden aumentado.
- En reacciones en las que no intervienen gases, frecuentemente se tiene que el **aumento del número total de moles va acompañado de un aumento de entropía**, especialmente cuando la diferencia en el número de moles es grande entre reactivos y productos.

Dependencia de las ΔS°_r con la temperatura y presión:

Temperatura:

El cambio de entropía en una reacción, por lo menos arriba de 25°C es casi independiente de la temperatura.

En la mayoría de los casos el aumento de entropía de los productos casi igual al de los reactivos y por lo tanto la diferencia de entropía (ΔS) no cambia apreciablemente.

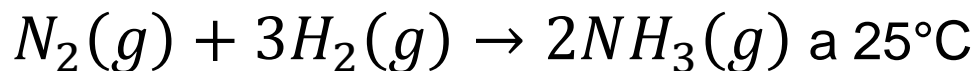
Presión:

Al contrario de la temperatura, la presión influye considerablemente en el valor de ΔS , en especial cuando hay un cambio en el número de moles de gas.

Ejemplo:

Calcular la entropía estándar de reacción de :

disminuye el número de moles gaseosos



Datos a 25°C :

$$S^\circ_m(N_2, g) = 191,6 \frac{J}{Kmol} \quad S^\circ_m(H_2, g) = 130,7 \frac{J}{Kmol} \quad S^\circ_m(NH_3, g) = 192,4 \frac{J}{Kmol}$$

$$\Delta S^\circ_r = 2 \cdot S^\circ_m(NH_3, g) - [1 \cdot S^\circ_m(N_2, g) + 3 \cdot S^\circ_m(H_2, g)]$$

$$\Delta S^\circ_r = 2 \cdot 192,4 \frac{J}{Kmol} - \left[191,6 \frac{J}{Kmol} + 3 \cdot 130,7 \frac{J}{Kmol} \right]$$

$$\Delta S^\circ_r = -198,9 \frac{J}{Kmol}$$



(Hay más moles gaseosos más desorden)

M.A. Ureña

Dado que el valor de ΔS°_r es negativo, el producto se encuentra menos desordenado que los reactivos, como era de esperar porque hay una disminución de los moles gaseosos.

hay → disminuyen los moles gaseosos → disminuye la entropía



Entropía del entorno $\Delta S_{\text{entorno}}$

- Uno de los problemas del uso de la 2ª Ley para determinar si una reacción es espontánea radica en determinar el cambio de entropía total y para eso deben determinarse la del sistema y la del entorno. La espontaneidad No depende exclusivamente del sistema.

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{reaccion}} + \Delta S_{\text{entorno}}$$

$$\Delta S_{\text{entorno}} = - \frac{Q_{\text{reaccion}}}{T_{\text{ent}}}$$

A presión y temperatura constante

$$\Delta S_{\text{entorno}} = - \frac{\Delta H_{\text{reaccion}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{reaccion}} + \left(- \frac{\Delta H_{\text{reaccion}}}{T} \right)$$

Llegamos a una expresión donde el cambio de entropía total únicamente a partir de la información sobre el sistema a P y T constantes. Y aquí introducimos la función termodinámica Energía libre de Gibbs

Energía Libre de Gibbs (G)

Lección 6 Gibbs

$$G = H - TS$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_r - \frac{\Delta H_r}{T}$$

P, T
constantes

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -T \cdot \Delta S_{univ}$$

*Lo importante de la **energía libre** es que siempre que la presión y la temperatura sean constantes, podemos determinar la espontaneidad de un proceso solamente en términos de las **propiedades termodinámicas del sistema***

El **cambio de energía libre** es una medida del cambio en la **entropía total de un sistema y su entorno** a temperatura y presión constante. Los procesos espontáneos a temperatura y presión constantes están acompañados por una **disminución de la energía libre**.



La energía libre como criterio de espontaneidad

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r = -T \cdot \Delta S_{univ}$$

P, T constantes

Reacción espontánea $\Delta G_r < 0$

Reacción no espontáneo $\Delta G_r > 0$

Reacción en equilibrio $\Delta G_r = 0$

A T y P constantes, las reacciones químicas son espontaneas en la dirección de la disminución de la energía libre

Energía libre de Gibbs de reacción ΔG_r

La **energía libre de reacción** es la diferencia entre las energías libres molares de los productos menos la de los reactivos teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos

$$\Delta G_r = \sum \nu G_m(\text{productos}) - \sum \nu G_m(\text{reactivos})$$

ΔG_r es la función termodinámica utilizada como criterio de espontaneidad de una reacción química

Si $\Delta G_r < 0$ a una cierta composición de mezcla, entonces la reacción es **espontánea**

Si $\Delta G_r > 0$ a una cierta composición de mezcla, entonces la reacción es **inversa**

Si $\Delta G_r = 0$ a una cierta composición de mezcla, entonces la reacción está en **equilibrio**

Energía de Gibbs estándar de reacción ΔG°_r

La energía de Gibbs estándar de reacción es la diferencia entre las energías libres molares de los productos y de los reactivos en sus estados estándares teniendo en cuenta sus coeficientes estequiométricos

$$\Delta G^\circ_r = \sum \nu G^\circ_m(\text{productos}) - \sum \nu G^\circ_m(\text{reactivos})$$

Al igual que con la entalpía, no podemos conocer las energías libres molares absolutas de las sustancias. Podemos utilizar la misma técnica que para el cálculo de la entalpía de reacción estándar, donde a cada compuesto se le asignó una entalpía de formación estándar, ΔH°_f (necesitamos tomar una referencia: **los elementos puros en su estado mas estable**)

Energía de Gibbs estándar de formación ΔG_f°

La energía de Gibbs estándar de formación de una sustancia es la energía de Gibbs estándar de reacción para la formación de un mol de dicha sustancia a partir de sus elementos en su forma mas estable.

Recordar!!, al igual que con la entalpía estándar de formación, la ΔG_f° de un elemento en su estado estable a esa temperatura es cero.

$$\Delta G_f^\circ(H_2, g) = 0 \quad T=25^\circ\text{C}$$

La ΔG_f° a una dada temperatura, indica la estabilidad relativa de los elementos y del compuesto bajo condiciones estándar.

Si $\Delta G_f^\circ < 0$, el compuesto tiene una energía libre mas baja que las de sus elementos puros por lo que decimos que el **compuesto es termodinámicamente mas estable que sus elementos**

El universo tiende a minimizar G

Tabla de datos termodinámicos a 298K y 1 bar

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K mol)
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$	64.39	64.98	99.7
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-155.2	127.2	43.5
$\text{CuO}(\text{s})$	-166.69	-146.36	100.8
$\text{CuCl}(\text{s})$	-134.7	-118.8	91.6
$\text{CuCl}_2(\text{s})$	-205.85	?	?
$\text{CuS}(\text{s})$	-48.5	-49.0	66.5
$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-768.86	-661.9	113.38
$\text{F}_2(\text{g})$	0	0	203.34
$\text{F}^-(\text{ac})$	-329.1	-276.48	-9.6
$\text{HF}(\text{g})$	-271.6	-270.7	173.5
$\text{Fe}(\text{s})$	0	0	27.2
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	-87.86	-84.9	-113.38
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$	-47.7	-10.5	-293.3
$\text{FeO}(\text{s})$	-272.0	-255.2	60.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-822.2	-741.0	90
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$	-568.19	-483.55	79.5
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-824.25	?	?
$\text{H}(\text{g})$	218.2	203.2	114.6
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0	131.0
$\text{H}^+(\text{ac})$	0	0	0

Podemos calcular la ΔG_f° de un compuesto a partir de la entalpía estándar de formación de dicho compuesto ΔH_f° y de la variación de entropía estándar para la reacción de formación del compuesto ΔS_r°

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

Cálculo de la energía de Gibbs estándar de reacción ΔG°_r

1) A partir de ΔG°_f

Podemos calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción a partir de las energías libres de Gibbs estándar de formación de los productos menos los reactivos las entropías, multiplicados por los coeficientes estequiométricos.

$$\Delta G^\circ_r = \sum \nu \Delta G^\circ_f(\text{productos}) - \sum \nu \Delta G^\circ_f(\text{reactivos})$$

2) A partir de ΔH°_r y ΔS°_r

Podemos calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción a partir de las entropías y entalpías estándar de reacción

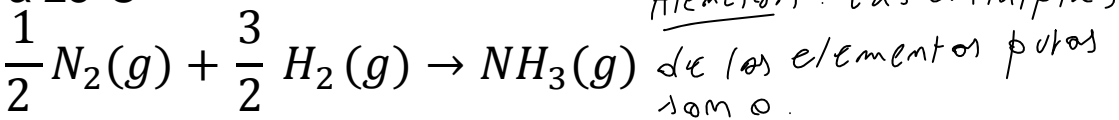
$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r$$

$$\Delta H^\circ_r = \sum \nu H^\circ_f(\text{prod}) - \sum \nu H^\circ_f(\text{react})$$

$$\Delta S^\circ_r = \sum \nu S^\circ_m(\text{prod}) - \sum \nu S^\circ_m(\text{react})$$

Ejemplo:

Calcular la energía libre de Gibbs estándar de reacción para la síntesis de amoníaco gaseoso en condiciones estándar a 25°C



A partir de la energía libre de Gibbs de formación:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f (NH_3, g) - \left[\frac{1}{2} \Delta G^\circ_f (N_2, g) + \frac{3}{2} \Delta G^\circ_f (H_2, g) \right] = -16,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [0 + 0] = -16,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Las entropías de los elementos puros NO

Podemos concluir que amoníaco gaseoso es estable en relación con sus elementos a 25°C y en condiciones estándar. La reacción de formación del amoníaco es espontánea a 25°C bajo las condiciones estándar.

$$\Delta G^\circ_r < 0$$

A partir de la entalpia de reacción y la entropía de reacción:

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f (NH_3, g) - \left[\frac{1}{2} \Delta H^\circ_f (N_2, g) + \frac{3}{2} \Delta H^\circ_f (H_2, g) \right]$$

$$\Delta H^\circ_r = -46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [0 + 0] = -46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_r = \Delta S^\circ_m (NH_3, g) - \left[\frac{1}{2} \Delta S^\circ_m (N_2, g) + \frac{3}{2} \Delta S^\circ_m (H_2, g) \right]$$

$$\Delta S^\circ_r = 0,19245 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} - \left[\frac{1}{2} 0,19161 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} + \frac{3}{2} 0,13068 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1} \right] = -0,09936 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r = -46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,09936 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}) = -16,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

M.A. Ureña *Nota: Los gases tienen entropías de formación altas (más altas q' los sólidos o líquidos)*

Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

$$\Delta G^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_r - T\Delta S^{\circ}_r$$

→ Igualar a cero para encontrar la temperatura a la cual la reacción es espontánea

$\Delta G^{\circ}_r < 0$ espontánea

Los valores de ΔH°_r y ΔS°_r no cambian mucho con la temperatura, dado que las entalpías y las entropías de los reactivos y de los productos son afectadas por la elevación de la temperatura y la diferencia entre ellas apenas cambia, sin embargo ΔG°_r depende de la temperatura y podría cambiar de signo cuando la temperatura cambia.

ΔH	ΔS	ΔG	Características de la reacción	Ejemplo
-	+	Siempre negativo	La reacción es espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa nunca es espontánea	$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$
+	-	Siempre positivo	La reacción es no espontánea a cualquier temperatura; la reacción inversa es siempre espontánea	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
-	-	Negativo a temperaturas bajas, positivo a temperaturas altas	La reacción es espontánea a temperaturas bajas pero se hace no espontánea a temperaturas altas	$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$
+	+	Positivo a temperaturas bajas, negativo a temperaturas altas	La reacción es no espontánea a temperaturas bajas pero se hace espontánea a temperaturas altas	$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

Casos interesantes

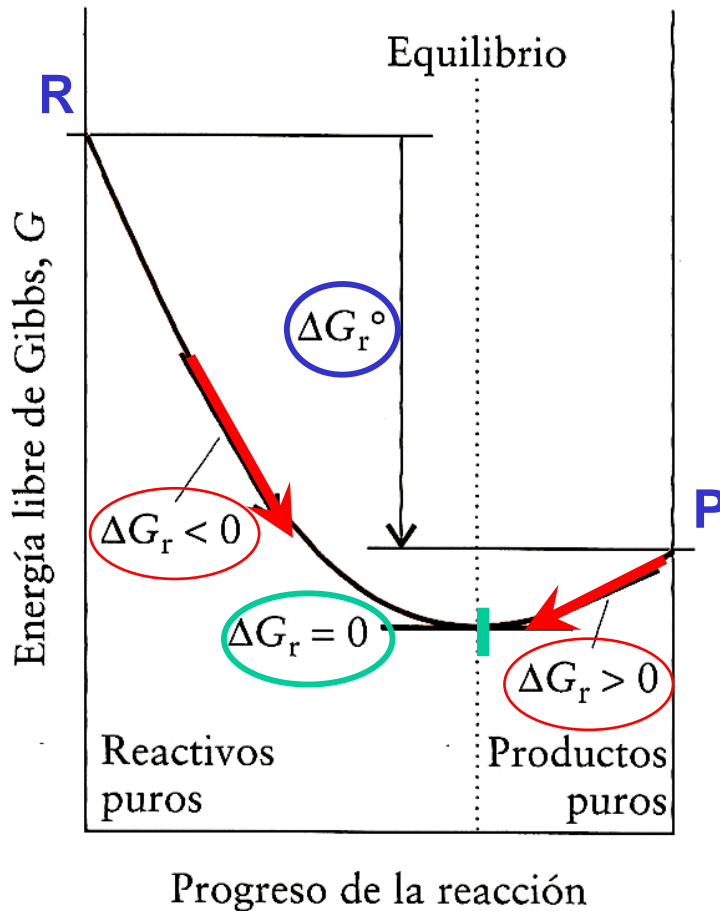
Energía libre de Gibbs de reacción y el equilibrio

El primeros estudios de los equilibrios químicos y la ley de acción de masas fueron empíricos, sin embargo esta ley es una consecuencia del papel que juega la energía libre en la determinación de un cambio espontáneo.

- Toda reacción química tiene tendencia espontánea hacia el equilibrio.
- Para la reacción a temperatura y presión constante, $\Delta G_r < 0$ en la dirección del cambio espontaneo.
- En el equilibrio, $\Delta G_r = 0$, no hay tendencia espontánea en ninguna dirección
- **La energía libre de reacción cambia a medida que lo hacen las proporciones de reactivos y productos**

Energía libre de Gibbs de reacción y el equilibrio

*El FOCKING Gradiente
descendente*



Toda reacción química tiene una tendencia espontánea hacia el equilibrio

Reactivos → Productos

ΔG_r^0 es la diferencia entre las energías molares estándar de los **productos puros** y los **reactivos puros**.

Una mezcla de reacción tiende espontáneamente a cambiar en la dirección de disminuir la energía libre

ΔG_r es la **pendiente de la curva en cada composición**, cambia a medida que lo hacen las proporciones de reactivos y productos

$$\Delta G^\circ_r = \sum \nu G^\circ_m(\text{productos}) - \sum \nu G^\circ_m(\text{reactivos})$$

Con reactivos y productos en sus estados estándar

$$\Delta G_r = \sum \nu G_m(\text{productos}) - \sum \nu G_m(\text{reactivos})$$

A las concentraciones presentes en una etapa específica de la reacción

Tenemos que encontrar como cambia ΔG_r con la composición, por eso tenemos que ver como cambia la energía libre molar de cada sustancia con ya sea con su presión parcial, si es un gas, o con la concentración si es un soluto.

La energía libre molar de un **gas ideal** J se relaciona con su presión parcial P_J por:

$$G_m(J) = G^\circ_m(J) + RT \ln(P_J) \rightarrow \text{Elegit check } \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

Cuando la presión parcial del gas P_J es 1 bar, $G_m(J) = G^\circ_m(J) \propto \frac{V}{n}$

A partir de argumentos termodinámicos se puede llegar a una expresión similar para solutos en solución y sustancias puras, en cada caso podemos decir que:

$$G_m(J) = G^\circ_m(J) + RT \ln(a_J)$$

a_J es la actividad, que representa una presión parcial efectiva o una concentración relativa a un valor estándar (gases ideales $P=1\text{bar}$, solutos en solución ideal $c^\circ=1\text{M}$).

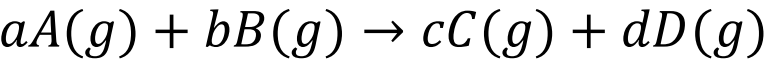
Para un **gas ideal**: $a_J = \frac{P_J}{P^\circ_J}$ simplificada en las ecuaciones $a_J = P_J$

Para un **solute** en una solución ideal: $a_J = \frac{[J]}{c^\circ}$ simplificada $a_J = [J]$

Para un **sólido o un líquido puro** $a_J = 1$

$G_m(J) = G^\circ_m(J)$ cuando la $P_J = 1\text{bar}$, $[J] = 1\text{M}$ y siempre cuando se trata de un sólido o líquido puro

Supongamos la reacción genérica:



$$\Delta G_r = \sum \nu G_m(\text{productos}) - \sum \nu G_m(\text{reactivos})$$

Reemplazando en la energía libre de Gibbs de reacción por las expresiones anteriores:

$$G_m(J) = G^\circ_m(J) + RT \ln(P_J)$$

$$\Delta G_r = [c. (G^\circ_m(C) + RT \ln(P_C)) + d. (G^\circ_m(D) + RT \ln(P_D))] - [a. (G^\circ_m(A) + RT \ln(P_A)) + b. (G^\circ_m(B) + RT \ln(P_B))] =$$

$$\Delta G_r = [(c. G^\circ_m(C) + d. G^\circ_m(D)) - (a. G^\circ_m(A) + b. G^\circ_m(B))] + RT [(c. \ln(P_C) + d. \ln(P_D)) - (a. \ln(P_A) + b. \ln(P_B))] =$$

$$\Delta G_r = [(c. G^\circ_m(C) + d. G^\circ_m(D)) - (a. G^\circ_m(A) + b. G^\circ_m(B))] + RT \left[(\ln(P_C^c) + \ln(P_D^d)) - (\ln(P_A^a) + \ln(P_B^b)) \right] =$$

$$\Delta G_r = \underbrace{[(c. G^\circ_m(C) + d. G^\circ_m(D)) - (a. G^\circ_m(A) + b. G^\circ_m(B))]}_{\Delta G^\circ_r} + RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)$$

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = Q \quad Q \text{ cociente de reacción}$$

temperatura a la cual
→ se define ΔG_r°

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln(Q)$$

Q : cociente de reacción es el producto de las presiones parciales (en bar) (o concentraciones molares) de los productos de una reacción elevados a sus coeficientes estequiométricos dividida por el producto de las presiones parciales (en bar) (o concentraciones molares) de los reactivos de una reacción elevados a sus coef. estequiométricos **para un determinado momento en la reacción**

TAL CUAL

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln(Q)$$

En el equilibrio:

$\Delta G_r = 0$ y las concentraciones o presiones parciales tienen sus valores propios del equilibrio y $Q=K$

$$0 = \Delta G^\circ_r + RT \ln(K) \quad \text{ESTO Va}$$

$$\Delta G^\circ_r = -RT \ln(K) \quad \text{a Volver cuando}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ_r}{RT}}$$

veamos electro-
química

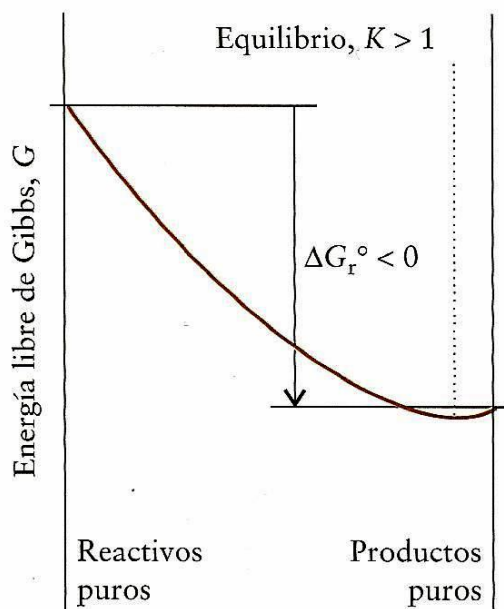
mucha producto, poco reactivo

$\Rightarrow k$ mayor a 1

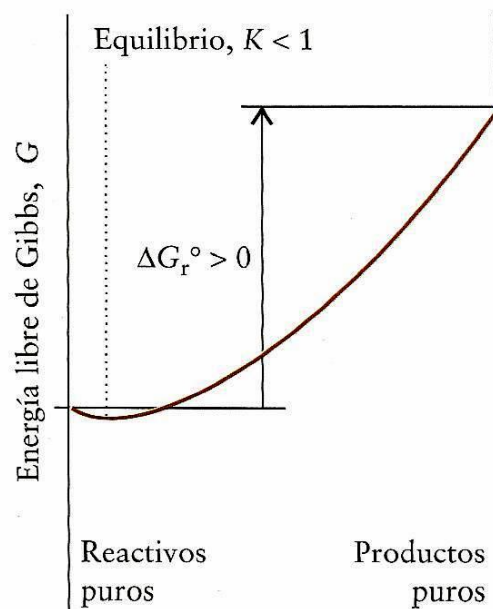
Reacción
desplazada a
productos

poco producto, mucho reactivo

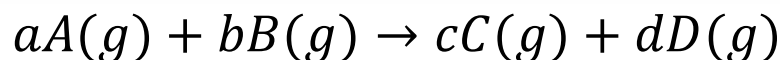
Reacción
desplazada a
reactivos $\Rightarrow k < 1$



(a) Progreso de la reacción



(b) Progreso de la reacción



$$\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$

Reactivos \rightarrow Productos

Bibliografía:

- ❑ **Principios de la Química. Los caminos del descubrimiento.**
Atkins. Jones. 3era Edición.
- ❑ **Atkins. Química Física.**
Atkins. De Paula. 8ava Edición.

JAJA imaginate leer para esta materia

