

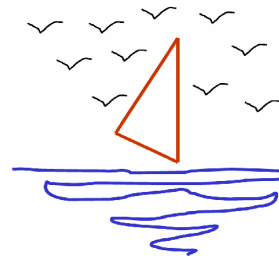
Presentaciones adaptadas al texto del libro:

“Temas de química (I) para alumnos de ITOP e ICCP”

Tema 5.-Termodinámica

y

Equilibrio



ROCÍO LAPUENTE ARAGÓ

Departamento de Ingeniería de la Construcción



UNIVERSIDAD DE ALICANTE

1.-INTRODUCCIÓN.

La Termodinámica estudia los intercambios de energía que se producen en los procesos físico-químicos.

permite estimar la reactividad química,
(CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA REACCIÓN),
a partir de las propiedades de los reactivos y productos de reacción.

En esto último radica gran parte de su aplicabilidad e interés en química.

Uno de los aspectos más importantes de la química es la producción y el flujo de la energía



Comemos
alimentos



Para mantener nuestras funciones
biológicas

Quemamos
combustibles



Para producir energía eléctrica
Para calentar nuestras casas
Para generar potencia en
aviones, trenes, automóviles.

Usamos cubitos
de hielo



Para enfriar bebidas

Usamos calor

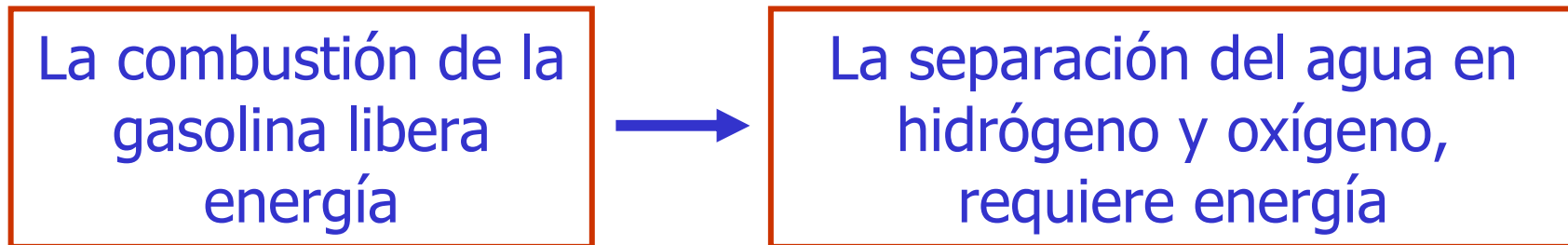


Para convertir masa cruda en
pan horneado



Todos estos ejemplos nos indican que las reacciones químicas tienen algo en común:

Las reacciones químicas implican cambios de energía.



El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce

como TERMO | DINÁMICA

Therme
"calor"

Dynamis
"Potencia"



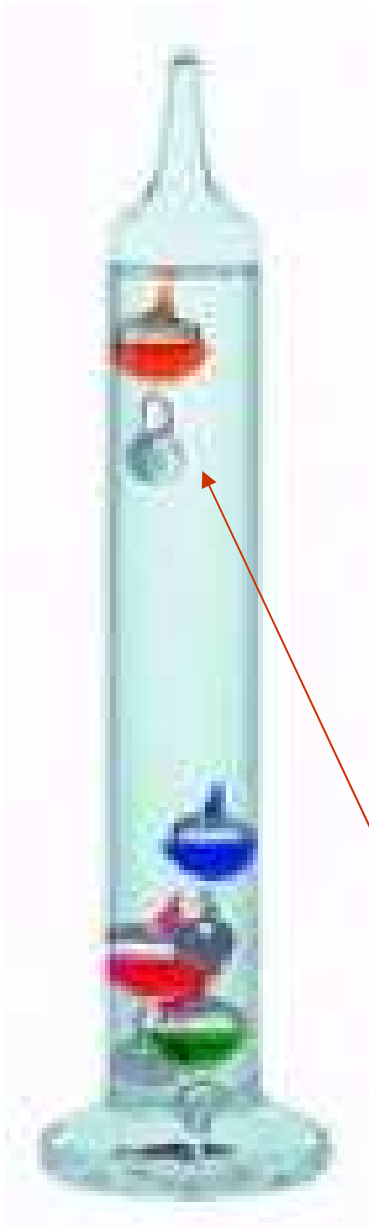
Los orígenes de la Termodinámica como ciencia podrían establecerse en la época de la invención del termómetro, que se atribuye a Galileo

En reacciones que se desarrollan bajo condiciones controladas, la medición de las variaciones de temperatura permite deducir los intercambios de calor (calores de reacción).



La invención del termómetro se atribuye a **Galileo**, aunque el termómetro sellado no apareció hasta 1650.



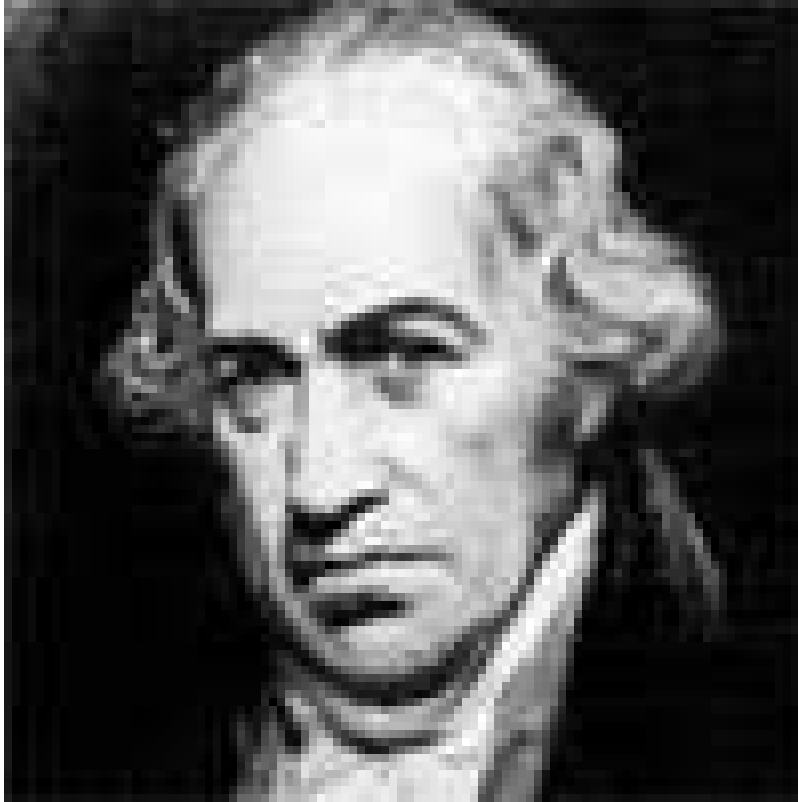


Termómetro de cristal, basado en el principio físico de que la densidad de un líquido cambia según la temperatura, descubierto por Galileo Galilei (1564-1642).

En función de los cambios de temperatura, las bolas de cristal que se encuentran en el interior del termómetro, se desplazan hacia arriba o abajo, generándose dos zonas; una en la parte superior y otra en la parte inferior. Cada bola lleva una placa grabada con la temperatura de correspondencia con la densidad del líquido.

La temperatura ambiente es mostrada por la bola mas baja del conjunto de bolas que se encuentra en la zona superior del termómetro. Rango de 18 a 24°C (de 2 en 2 grados)





Los termómetros modernos de alcohol y mercurio fueron inventados por el físico alemán **Gabriel Fahrenheit**, quien también propuso la primera escala de temperaturas ampliamente adoptada, que lleva su nombre.

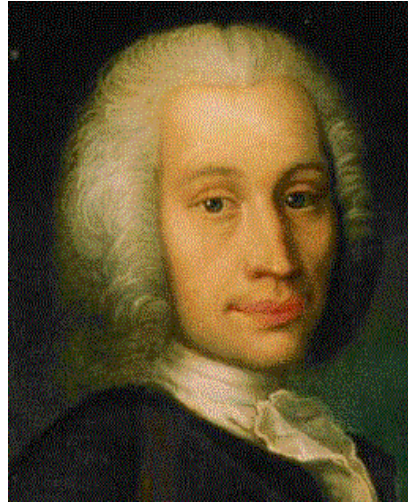
Punto de fusión del hielo 32°F
Punto de ebullición del agua 212°F .

$$212 - 32 = 180$$

(La magnitud del grado Fahrenheit es menor que la del grado centígrado)



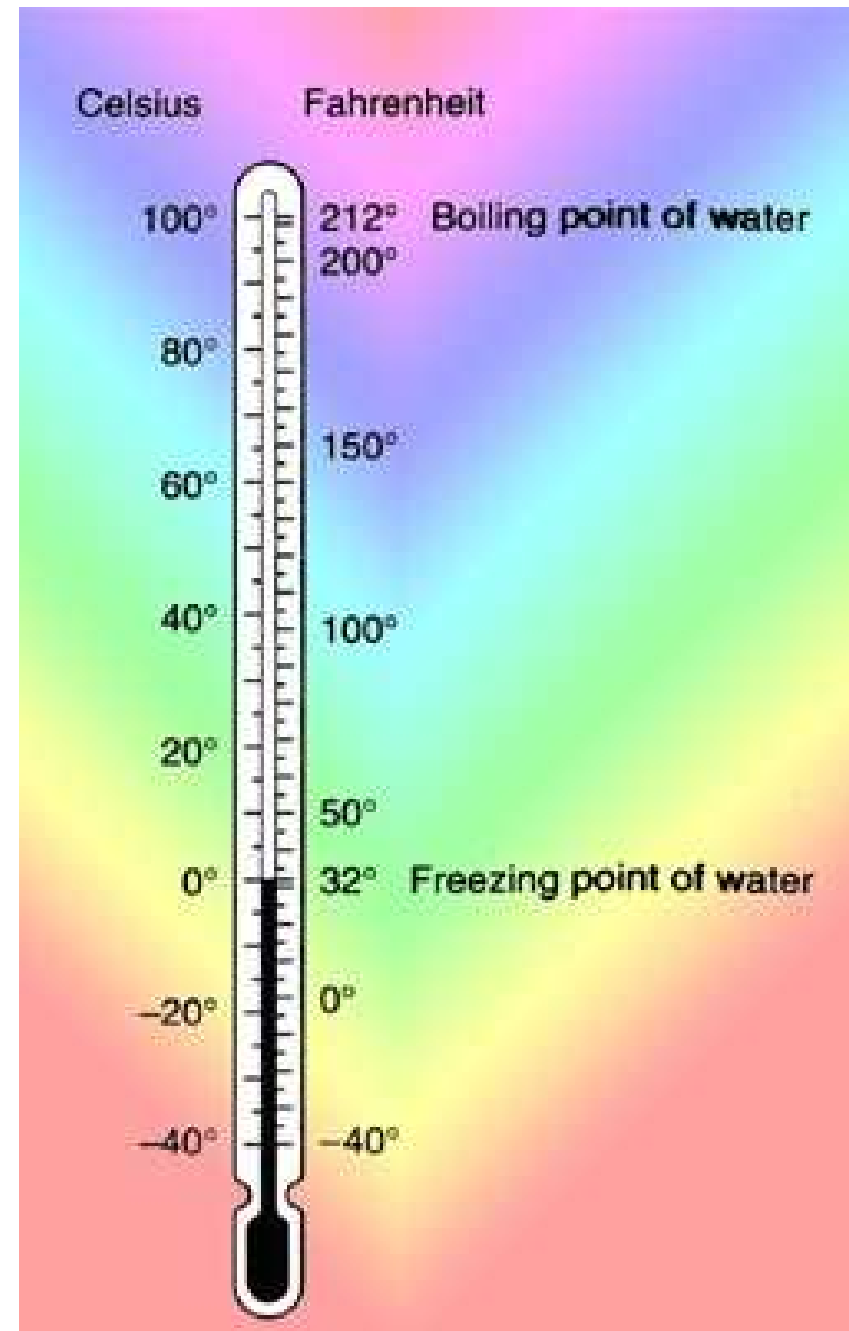
La escala centígrada, o Celsius, fue diseñada por el astrónomo sueco

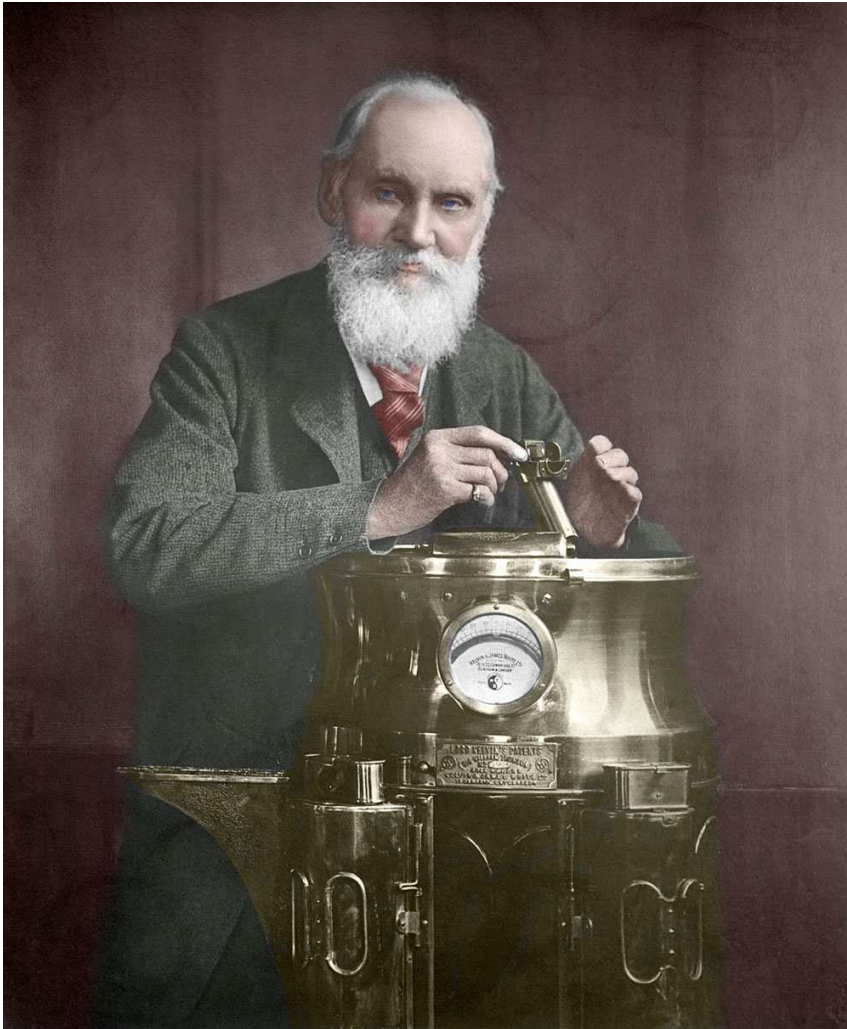


Anders Celsius

Es utilizada en la mayoría de los países.

El punto de congelación es 0 grados ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el punto de ebullición es de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.





Por último

la escala de temperaturas absolutas o escala Kelvin, tiene su cero a una temperatura de -273.15°C ,

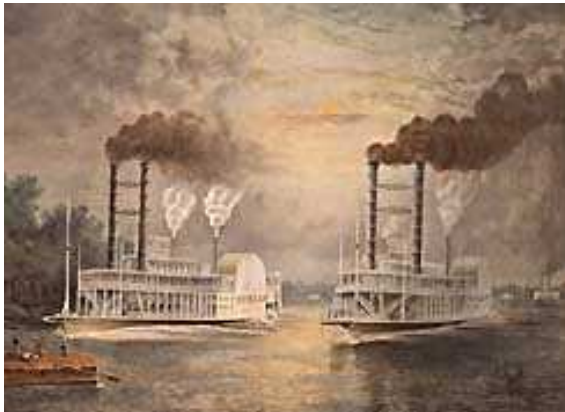
aunque la magnitud del grado Kelvin es igual a la del grado Celsius.

Para convertir una temperatura en la escala Celsius (TC) en su valor en la escala Kelvin (TK), usamos la expresión:

$$\text{TK} = \text{TC} + 273.15$$



Este área de estudio se desarrolló mucho con la revolución industrial



Interesaba conocer las relaciones entre calor, trabajo y el contenido energético de los combustibles.

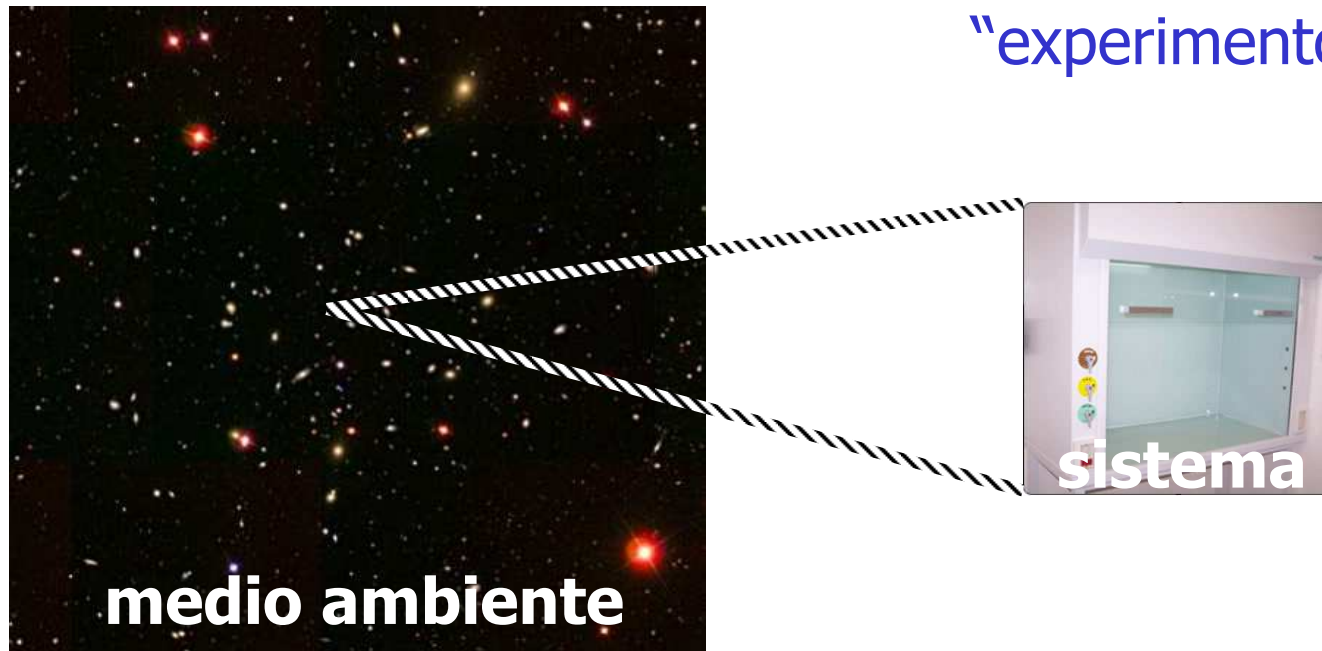


Maximizar el rendimiento de las máquinas de vapor

Científicos que destacaron por la realización de investigaciones y descubrimientos muy relevantes en relación a la Termodinámica fueron, entre otros, Boltzmann, Carnot, Clapeyron, Clausius, Gibbs, Helmholtz, Hess, Joule, Kelvin, Maxwell...



2. Sistema y medio ambiente. Convenio de signos de los intercambios energéticos. Condiciones estándar



Pueden ocurrir intercambios de materia y/o energía entre sistema y medio ambiente, pero éstos deben ser controlados.



El convenio de signos para los intercambios de energía, en forma de calor y trabajo, entre sistema y medio ambiente es el siguiente:

Tanto el calor que se agrega al sistema como el trabajo que se efectúa sobre el sistema

son positivos

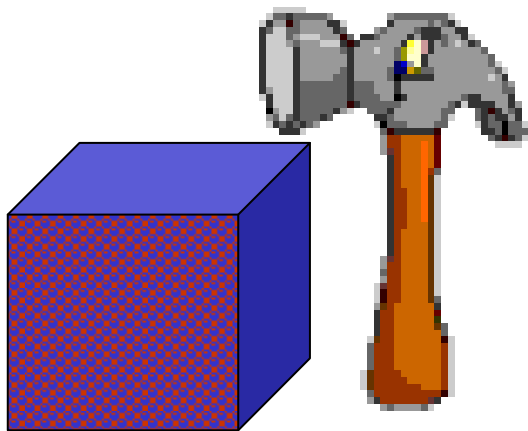
Tanto el calor perdido por el sistema como el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno

son negativos



Tanto el calor que se agrega al sistema como el trabajo que se efectúa sobre el sistema son positivos

aumentan su energía.



$$q > 0$$

$$w > 0$$

Tanto el calor perdido por el sistema como el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno

son negativos;

reducen la energía del sistema.



$$q < 0$$

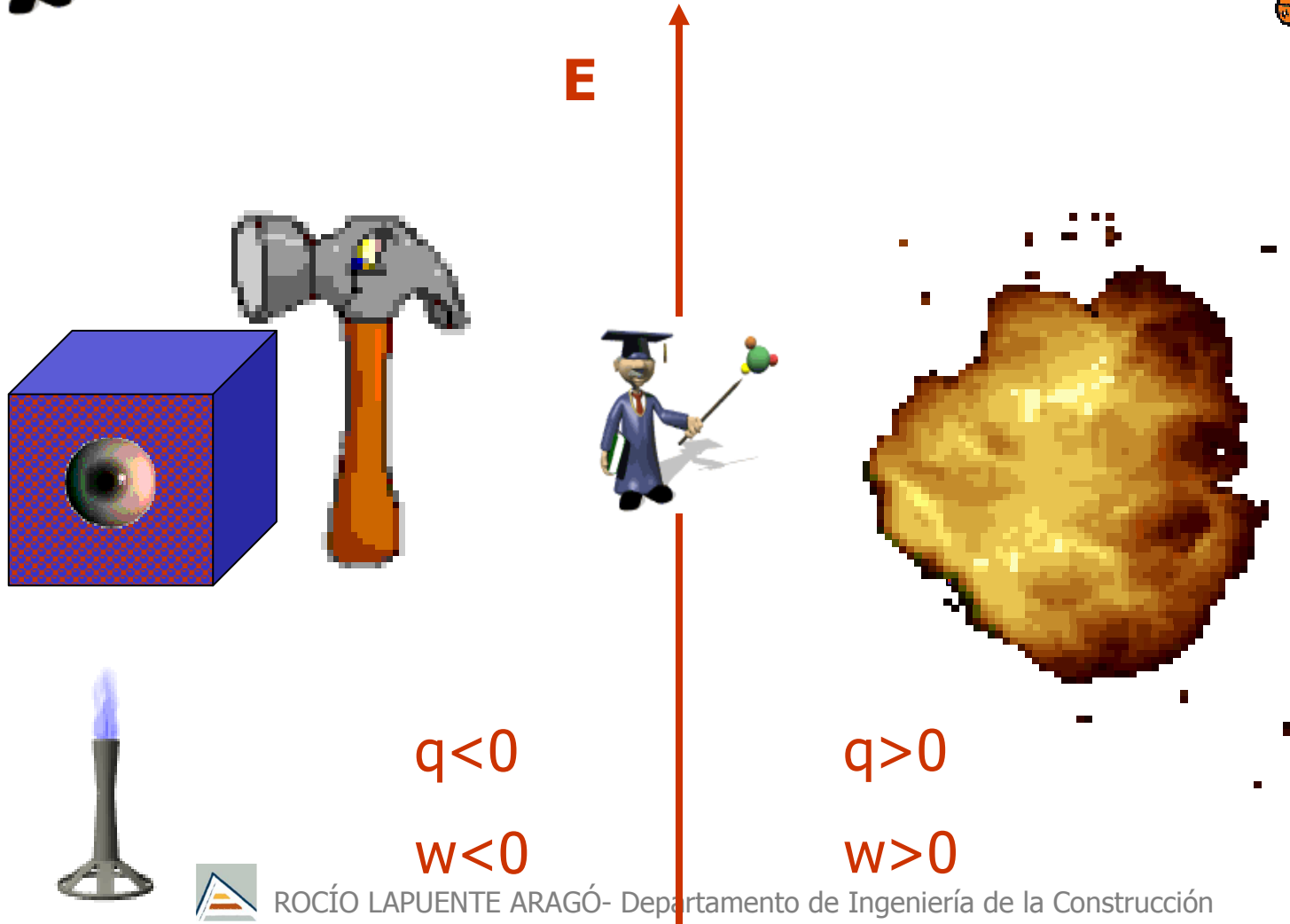
$$w < 0$$

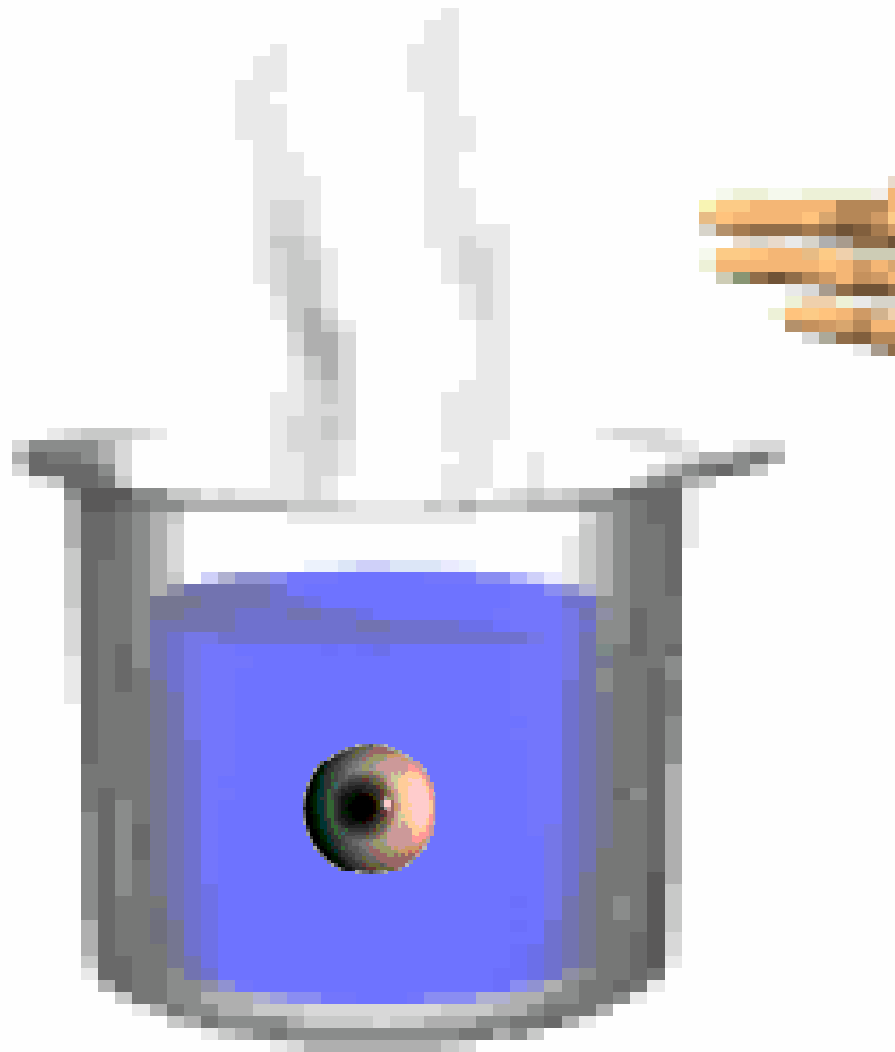


EL QUÍMICO ES EL SISTEMA y lo ve desde dentro



El FÍSICO lo ve desde fuera





El químico ve el sistema desde dentro, como si EL fuese el sistema



La Termodinámica se relaciona con los **estados de equilibrio.**

Un estado de equilibrio es aquél en el que las propiedades macroscópicas del sistema, temperatura, densidad, composición química, etc., están bien definidas y no varían.

Por ejemplo un sistema está en equilibrio térmico con el medio ambiente cuando no hay flujo neto de calor entre ambas partes del universo.



La Termodinámica permite discernir si es posible pasar de un estado de equilibrio a otro, pero no la velocidad de dicha transformación.



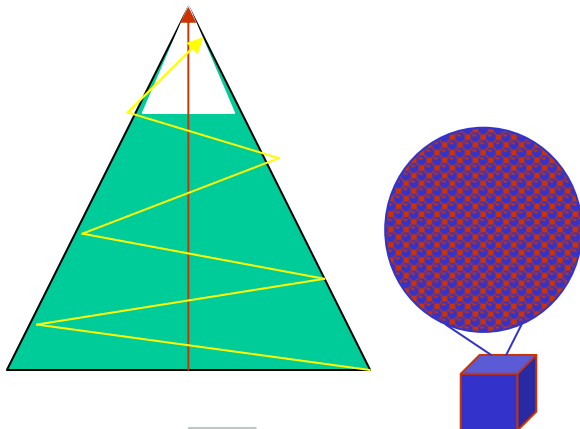
Para descripción de los sistemas termodinámicos se hace obteniendo los valores de ciertas magnitudes llamadas **funciones de estado**

Una función de estado es una propiedad del sistema que tiene cierto valor definido para cada estado y es independiente de la forma en que se alcanza este estado.

Una función de ESTADO:

NO DEPENDE DE LA HISTORIA DEL SISTEMA
SINO DE SU CONDICIÓN ACTUAL

2



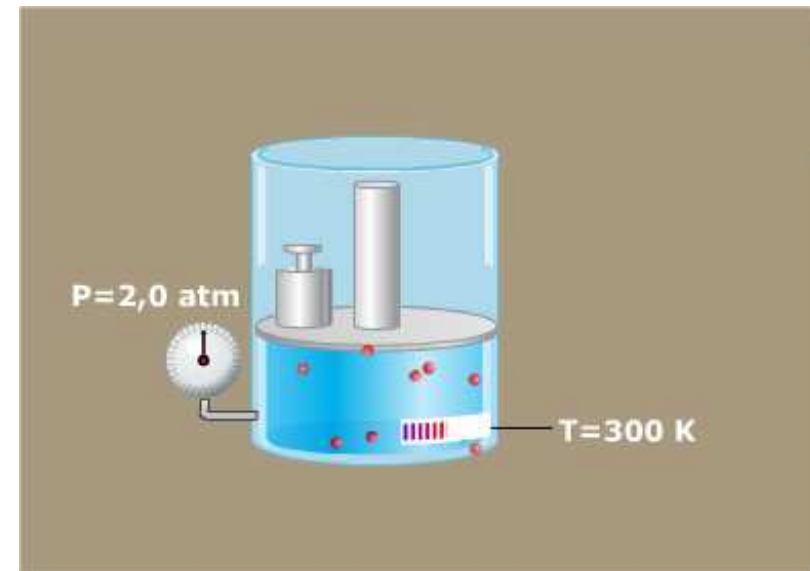
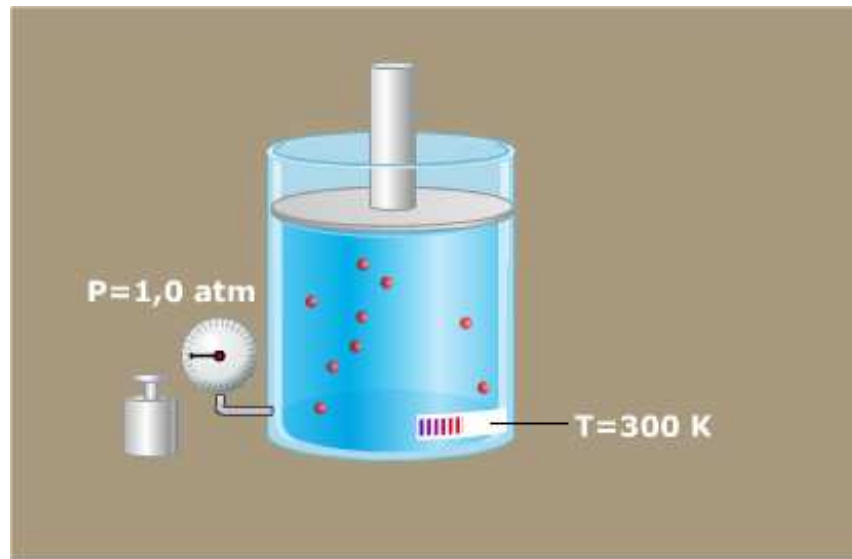
1

Ejemplos de funciones de estado son:

temperatura, presión, volumen, energía interna, entalpía, etc.



Las propiedades termodinámicas de un sistema dependen de las condiciones particulares del mismo.



Ejemplo: para una muestra de gas dependen de la presión.

Por ello se definen unas **condiciones estándar**, que permiten establecer unos estados de referencia.



Dichas **condiciones estándar**, son las siguientes:

- Para gases puros o en una mezcla de gases, la presión parcial de 105 Pa, suponiendo comportamiento ideal. El valor de 105 Pa es ligeramente menor que 1 atmósfera.
- Para sustancias disueltas la concentración 1 molal (aproximadamente igual a 1 molar), suponiendo comportamiento ideal.
- Para sólidos y líquidos puros su forma más estable bajo la presión de 1 atmósfera.

Las condiciones estándar pueden darse para cualquier temperatura.

No obstante las tablas de propiedades termodinámicas en condiciones estándar suelen recoger datos correspondientes a 25°C.



La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas en inglés) publicó en su página web un glosario revisado en el 2000, en la cual se definen los términos "Condiciones Normales" (Normal Conditions), "Estándar" (Standard) y "Condiciones Estándares para los gases" (Standard Conditions for Gases).

Estándar: Es un valor exacto o un concepto establecido por autoridad o por acuerdo, que sirve como modelo o regla en la medición de una cantidad o en el establecimiento de una práctica o procedimiento, en el análisis de la contaminación del aire, o el uso de los gases, líquidos y sólidos de referencia estándar para calibrar equipos.

Condiciones Estándares para Gases: A veces se indica con la abreviación STP. Temperatura: 273,15 K (0°C). Presión: 10^5 pascales. La IUPAC recomienda descontinuar el uso inicial de la presión de 1 atm (equivalente a $1,01325 \times 10^5$ Pa) como presión estándar.



Condiciones Normales: Es un término cualitativo que depende de la preferencia del investigador; a menudo implica la presión del ambiente y la temperatura del lugar. Es preferible que estas variables de temperatura y presión sean fijadas como valores representativos de las condiciones actuales (o rango de condiciones) empleadas en el estudio.

CONCLUSIÓN

Para fines prácticos no hay una diferencia significativa entre $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ y 10^5 Pa . Podemos seguir empleando la presión de 1 atm para cálculos que no requieran un rigor científico.

De acuerdo a las definiciones anteriores, podemos resumir lo siguiente:

Condiciones Estándares: 1 atm y 0°C .

Condiciones Normales: Presión y Temperatura del lugar. Depende de las condiciones a las cuales se esté haciendo el experimento, estudio o medición; comúnmente para la presión es 1 atm, y la temperatura: 15°C , 20°C , 25°C ó 27°C .



3. Energía interna, calor y trabajo

La energía interna de un sistema, E , puede definirse como la suma de todas las energías de las partículas, (átomos o moléculas), que constituyen dicho sistema.

A causa de la gran variedad de tipos de movimientos e interacciones, no es posible determinar la energía exacta de ningún sistema de interés práctico.

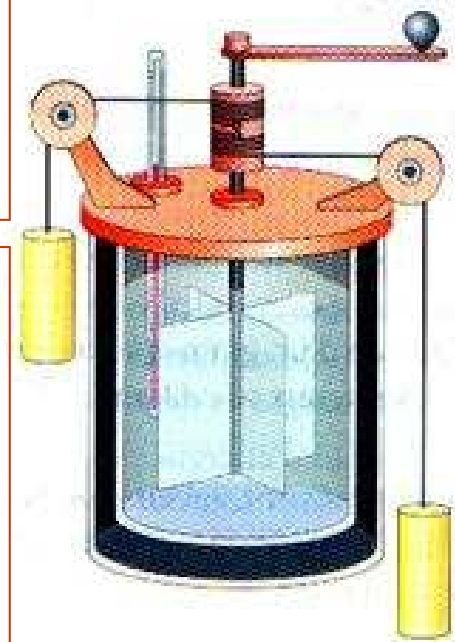


Normalmente estamos más interesados en determinar las variaciones de E en un proceso dado.
Estas variaciones se producen por intercambios de calor y/o trabajo.



Joule comprobó en un experimento célebre que se podía obtener el mismo incremento de temperatura de una masa de agua calentando (aportando calor al sistema), o bien agitando dicha masa de agua mediante unas paletas, pero sin calentar (es decir realizando trabajo sin aportar calor).

Ello demuestra que se puede modificar la energía interna de un sistema, (pasar de un estado E_1 a un estado E_2), mediante intercambios de calor y/o intercambios de trabajo.



Por tanto la energía interna es una función de estado del sistema (su valor sólo depende de los estados inicial y final),

el calor y el trabajo intercambiados en un proceso no son funciones de estado (su valor depende de la forma en que se realice el proceso).

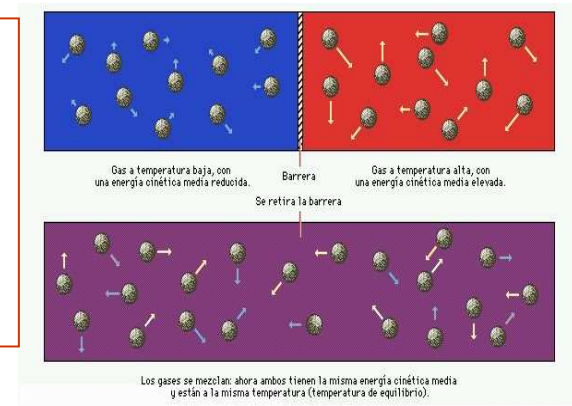


El calor y el trabajo sólo son formas de intercambio de energía.



4. Intercambios de calor

Se define la CAPACIDAD CALORÍFICA de una sustancia como la cantidad de calor a aportar para elevar en un grado Kelvin la temperatura de **un mol** de dicha sustancia.



UTILIZAREMOS LA CAPACIDAD CALORÍFICA PARA PROCESOS QUE OCURREN A PRESIÓN CONSTANTE, C_p .

Sus unidades en el Sistema Internacional de unidades (SI) son $J/(mol K)$. Las capacidades caloríficas se supondrán invariantes con la temperatura, aunque en rigor son dependientes de T .

La cantidad de calor intercambiado para pasar una cierta cantidad de materia de una temperatura T_1 a otra T_2 será pues:

$$Q = n C_p (T_2 - T_1)$$

Donde n es el número de moles de la muestra.



También se suele utilizar el calor específico (CE) en los cálculos de intercambios de calor.

CE se define como la cantidad de calor necesaria para elevar en un grado Kelvin la temperatura de **un gramo** de una determinada sustancia.

Por ejemplo el calor específico del agua es de 1 caloria/(g °K) o 4.18 J/(g °K).

Cuando se utiliza CE el cálculo del calor intercambiado se realiza mediante la expresión:

$$Q = m \text{ CE } (T_2 - T_1)$$

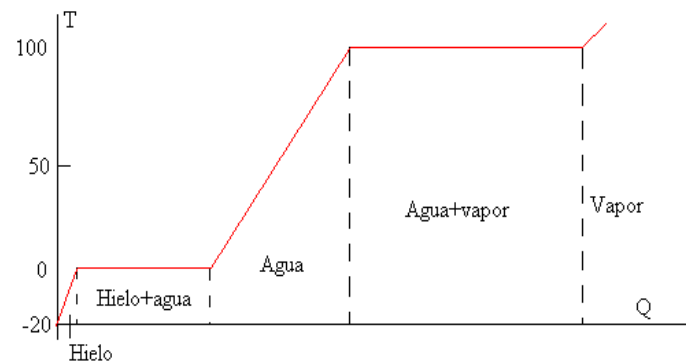
Donde m es la masa de la muestra.



Durante los cambios de fase, (vaporización, fusión, etc.), se intercambia calor sin variación de temperatura.



Estos intercambios se cuantifican a partir de los calores latentes de cambio de estado.

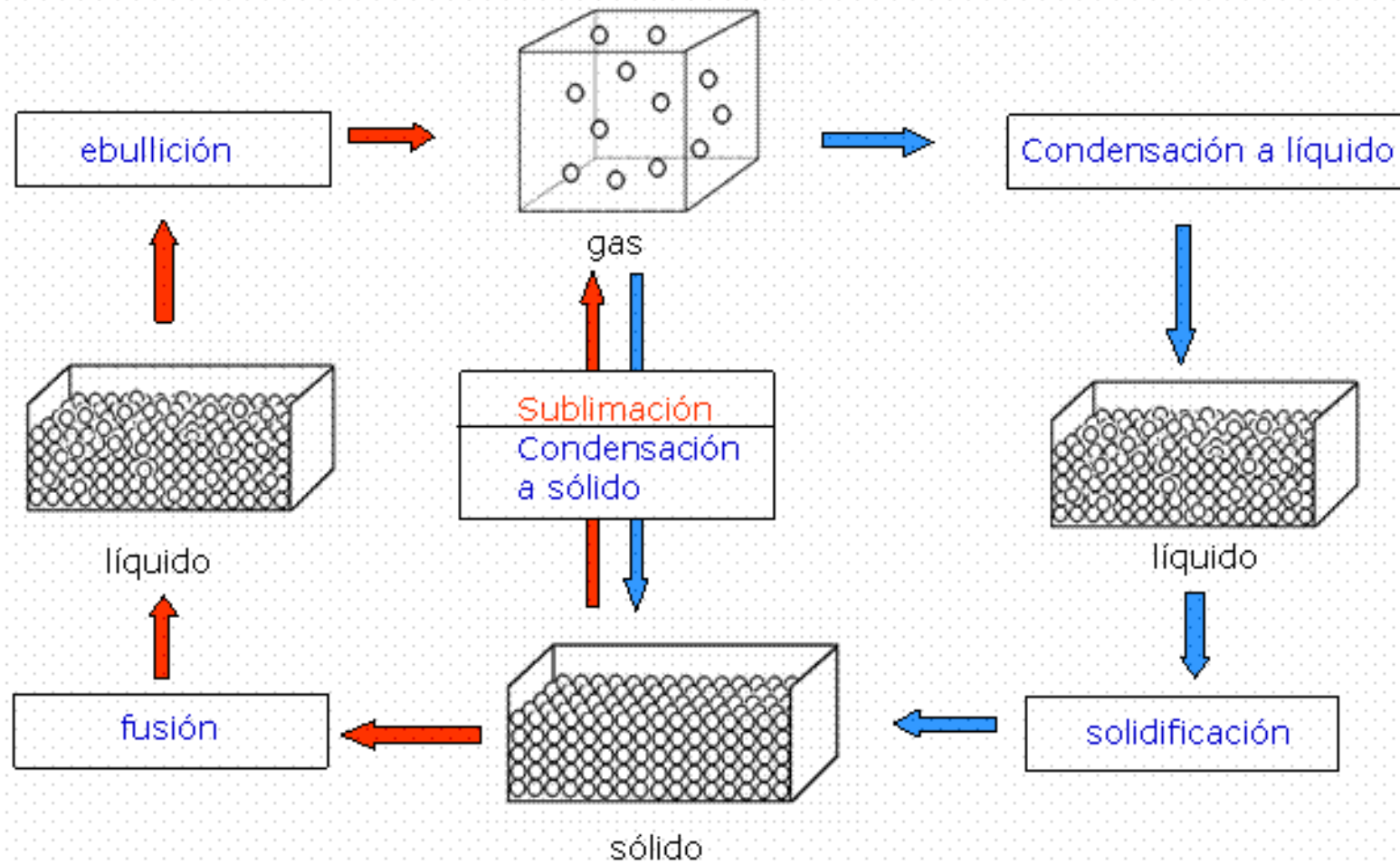


Por ejemplo Q_{vap} , expresado en J/mol, representaría la cantidad de calor necesaria para vaporizar un mol de una sustancia.

$$Q = n Q_{cambio\ estado}$$



Los cambios de estado



→ Debe aportarse energía → La sustancia cede energía.



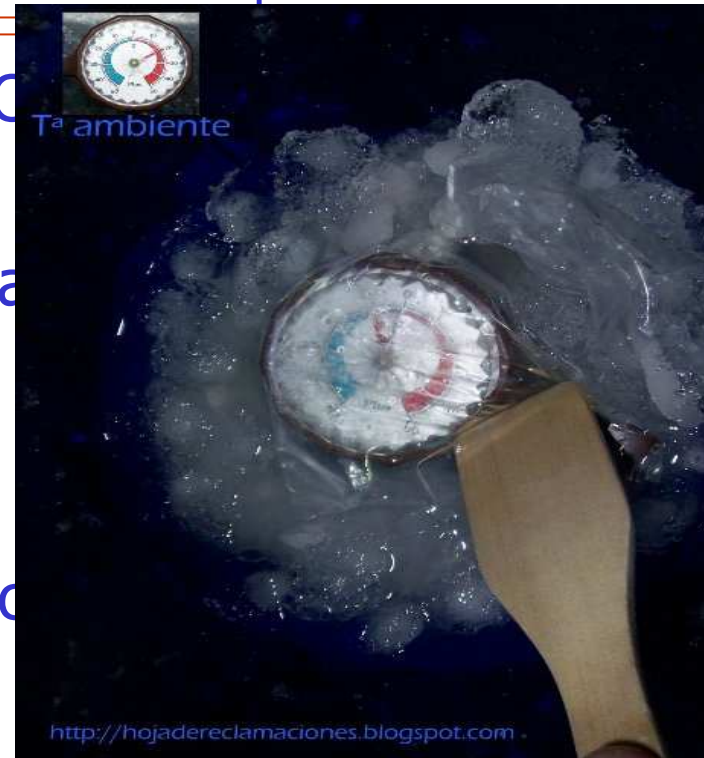
5. Medida de los intercambios de calor en las reacciones químicas

vamos a ver la forma en que se puede medir experimentalmente el calor intercambiado en algunas reacciones químicas

Ciertas reacciones químicas



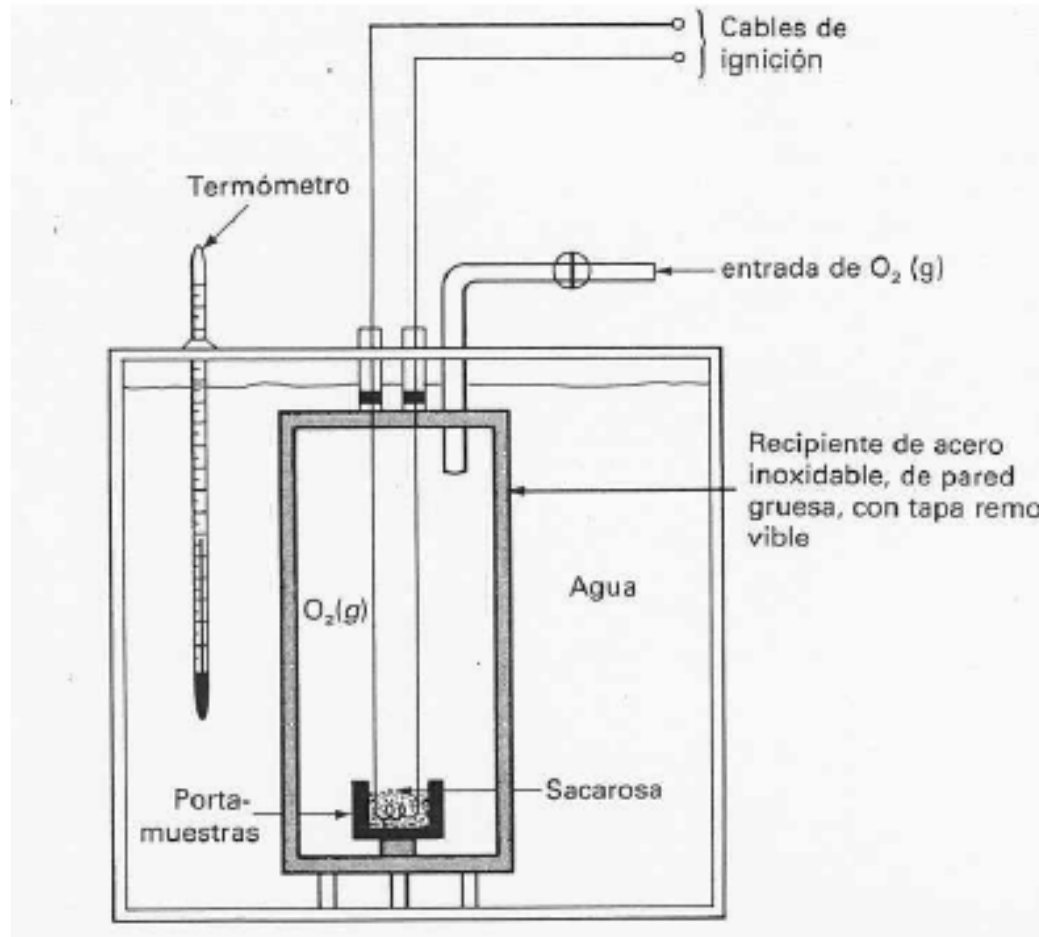
reacciones exotérmicas



reacciones endotérmicas.



Para la medida de los calores de reacción se utilizan los calorímetros.



En el caso de las reacciones de combustión se utiliza una bomba calorimétrica.

consta de un recipiente de acero que se puede cerrar herméticamente, sumergido en una masa de agua ma que está aislada del exterior (por ejemplo mediante una pared de aire) para evitar pérdidas de calor. La masa del recipiente de acero la denominaremos masa del calorímetro (mc).

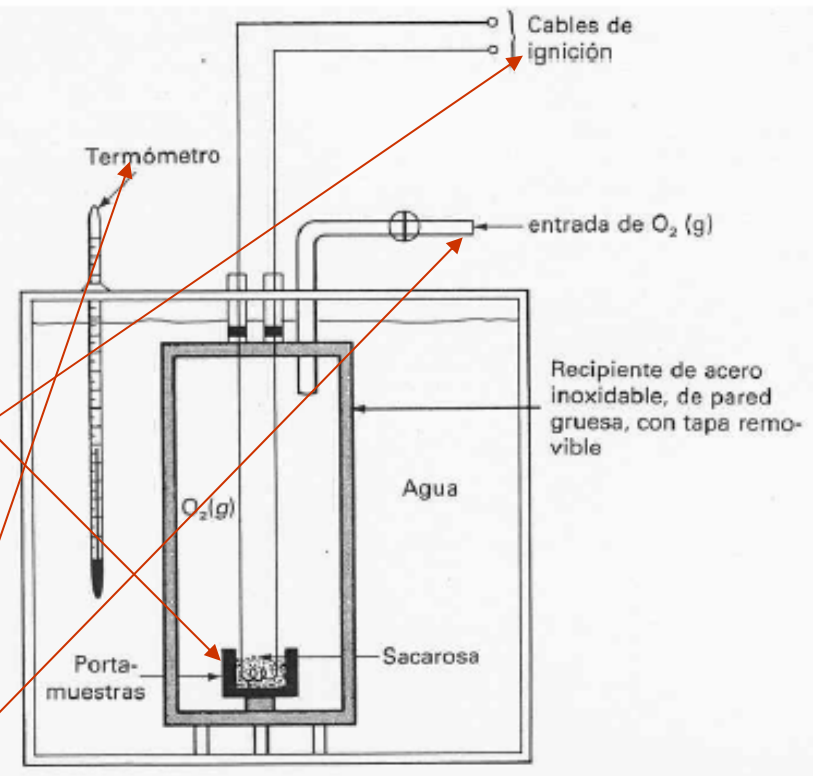


El recipiente de acero va provisto de un portamuestras donde colocamos la sustancia que va a experimentar la combustión

una resistencia eléctrica realiza la ignición de la muestra

una entrada de gas oxígeno en exceso para la combustión

Se utiliza un termómetro para medir la variación que experimenta la temperatura del agua y el calorímetro a consecuencia del calor intercambiado por la reacción química.



si la reacción química libera calor éste será absorbido en su totalidad por el agua y el calorímetro, aumentando su temperatura desde un valor inicial T_1 a un valor final T_2 .

Si conocemos los calores específicos del agua (C_a) y del acero del calorímetro (C_c) podremos calcular el calor intercambiado por la reacción.

DEBEMOS TENER EN CUENTA

un sistema es la reacción

para una reacción exotérmica ($Q_{\text{reacción}} < 0$)

otro sistema: el conjunto de agua y calorímetro

aumentarán su temperatura ya que absorben calor, siendo dicho calor positivo



Entonces se cumple:

Q liberado por la reacción

=

- Q absorbido por el agua y calorímetro

$$Q_{\text{reacción}} = - (m_a C_a + m_c C_c) (T_2 - T_1)$$

En ocasiones para simplificar, el producto $m_c C_c$ se expresa como la constante del calorímetro (k_c), cuyas unidades son $J/^\circ K$ quedando la expresión como:

$$Q_{\text{reacción}} = - (m_a C_a + k_c) (T_2 - T_1)$$

LAS REACCIONES QUE OCURREN EN LA BOMBA CALORIMÉTRICA SE PRODUCEN A VOLUMEN CONSTANTE
(no hay expansión de gases)



Otros tipos de calorímetros útiles para otros tipos de reacciones de disolución o de neutralización entre un ácido y una base.



Se puede utilizar el calorímetro en una variante simplificada

consistente en dos vasos de espuma de poliestireno, anidados uno dentro del otro, en el más interno se realiza la reacción y la cámara de aire entre ambos evita las pérdidas de calor.

En este tipo de calorímetros el cierre no es hermético, por lo que la reacción se produce a presión constante.



6. Trabajo producido por las reacciones químicas

ES POSIBLE OBTENER TRABAJO A PARTIR DE LAS REACCIONES QUÍMICAS



Por ejemplo para la expansión de un gas en un émbolo bajo presión externa constante, (es el caso de la máquina térmica de vapor), el trabajo realizado por el sistema sobre el medio ambiente será:

$$W = - P \Delta V$$

Donde P es la presión externa e ΔV es la expansión de volumen experimentada por el émbolo.



7. Primer principio de la Termodinámica

El primer principio de la Termodinámica es la ley de conservación de la energía.

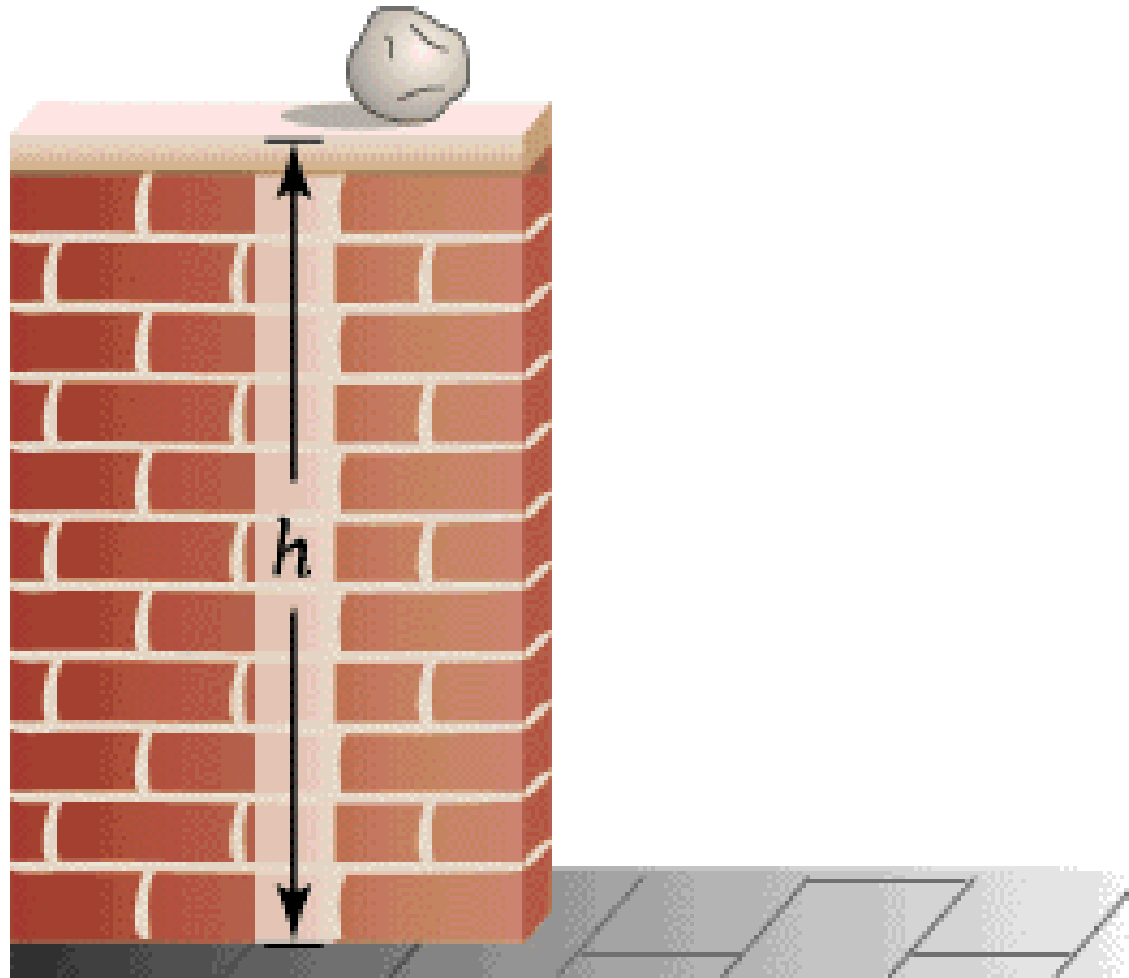
La energía no se crea ni se destruye, sólo se intercambia bajo las formas de calor o trabajo.

Establece que para un sistema de masa constante la variación de energía interna al pasar de un estado a otro es igual a la suma de los intercambios de energía en forma de calor y trabajo.

$$\square E = Q + W$$



PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.



$$E = mgh$$



$$E = \frac{1}{2} mv^2$$



$E = \text{aplasta}$
+
 calor



En general, la energía se puede convertir de una forma a otra.



- La energía potencial se puede convertir en energía cinética
- La energía cinética puede servir para efectuar trabajo y generar calor.



Una de las observaciones más importantes en la ciencia es que la energía no se crea ni se destruye:
la energía se conserva.

También puede denominarse **ley de la conservación de la energía.**



Esta observación tan importante y fundamental se conoce como **primer principio de la termodinámica**



Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno, y viceversa.



8. Entalpía y calores de reacción.

Las reacciones químicas pueden producirse en dos tipos de condiciones:

a volumen constante, cuando ocurren en

calorímetro de bomba calorimétrica (por ejemplo, calorímetro de bomba calorimétrica)



a presión constante, cuando ocurren en

calorímetro de Berthelot (por ejemplo, calorímetro de Berthelot)



Calorímetro de Berthelot



Cuando la reacción ocurre a volumen constante, el trabajo producido es cero

YA QUE NO PUEDE HABER EXPANSIONES NI CONTRACCIONES DE GAS AL NO PODER VARIAR EL VOLUMEN

Entonces el calor producido en la reacción es igual a la variación de energía interna.

$$\Delta E = Q_v$$

Para la descripción de los intercambios térmicos de las reacciones que ocurren a presión constante es conveniente utilizar otra función de estado, llamada entalpía

H, se define de la siguiente manera:

$$H = E + P V$$



Para una reacción
a presión constante



sí pueden producirse
variaciones de
volumen del sistema
reaccionante

puede haber un trabajo de expansión:
$$\Delta E = Q_p - P \Delta V$$

Y se puede deducir que:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = Q_p - P\Delta V + P\Delta V$$
$$\Delta H = Q_p$$

Es decir, cuando la reacción se produce a presión constante (recipiente abierto) el calor de reacción es igual a la variación de entalpía.



Los calores de reacción pueden medirse experimentalmente, utilizando calorímetros

Suelen expresarse referidos a una cantidad de 1 mol de sustancia que participa en la reacción, por ejemplo en J/mol.

Los calores de reacción también pueden calcularse a partir de Tablas extensivas de propiedades termodinámicas.

Para dichos cálculos se utilizan las **entalpías de formación**
 H_f

H_f se definen como el calor que se intercambia a presión constante en la reacción de formación de un mol de una sustancia química a partir de sus elementos.



para el $\text{CO}_2(\text{g})$, H_f sería el calor intercambiado en la reacción:



Normalmente las tablas termodinámicas contienen los valores de las entalpías de formación en condiciones estándar,

$$\Delta H_f^\circ$$

que pueden suponerse invariantes con la temperatura en primera en aproximación.

Dada la definición de ΔH_f° es evidente que dicha magnitud será cero para cualquier elemento químico en estado estándar.



Toda reacción química puede considerarse como la suma de una etapa de descomposición (rotura de enlaces para liberar los elementos constituyentes) y una etapa de recombinación (formación de nuevos enlaces entre los átomos de los elementos constituyentes).

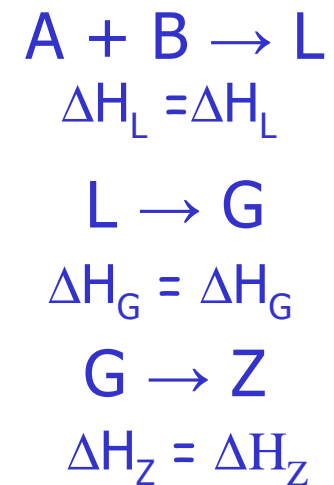
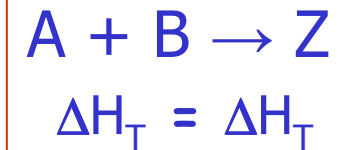
Teniendo en cuenta esto y el carácter de función de estado de la entalpía, se puede demostrar que la entalpía de una reacción se puede calcular a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos de la misma:

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma \Delta H^{\circ} \text{PRODUCTOS} - \Sigma \Delta H^{\circ} \text{REACTIVOS}$$



9. Ley de Hess

“Si una reacción química, que conduce desde unos determinados reactivos hasta unos productos de reacción, se verifica una vez directamente, y otra pasando por productos intermedios, el calor de reacción de la reacción directa es igual a la suma de los calores de reacción de los productos sucesivos.”



$$\Delta H_L + \Delta H_G + \Delta H_Z = \Delta H_T$$



Veamos un ejemplo:

Tratemos de hallar el ΔH de la siguiente reacción:



Esta es una reacción difícil de lograr en el laboratorio por lo que para hallar el ΔH_r aplicaremos la ley de Hess.

Para ello acudamos a tablas en las que hallaremos calculadas una cantidad muy importante de calores de reacción.

Usaremos:



¿Qué podemos hacer con estas reacciones?



De acuerdo a la ley de Hess podemos sumar la reacción a) y la reacción b) a la inversa



Como se ve, hay especies en cantidades iguales a ambos lados como el $\text{CO}_2(\text{g})$ por lo que se pueden simplificar.

Por otro lado hay 1 mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la izquierda y $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la derecha por lo que balanceando queda $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a la izquierda.



La ecuación final será la que debíamos obtener:



¿Y el ΔH°_r ?.

Para su cálculo se procede de idéntica manera que la realizada arriba con las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_a - \Delta H^\circ_b &= \\ = -393,75 \text{ kJ/mol} - (-282,98 \text{ kJ/mol}) &= -463,01 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ_r = -463,01 \text{ kJ/mol}$$

EXOTÉRMICA



Otro ejemplo de la Ley de Hess

La reacción de síntesis del acetileno, C_2H_2 , es :



Calcula su variación de entalpía a partir de las siguientes ecuaciones:



Necesitamos obtener una ecuación que contenga sólo C y H₂ en el primer miembro y C₂H₂ en el segundo, por lo que es preciso eliminar O₂, CO₂ y H₂O.

Dicha ecuación puede obtenerse a partir del algoritmo:

$$2 \cdot a + b - 1/2 \cdot c$$

Llevamos a cabo las operaciones indicadas y sumamos las ecuaciones intermedias:



Simplificando:





y sumamos las entalpías:

$$\text{Reacción} = 2 \cdot a + b - 1/2 \cdot c$$

$$\Delta H^\circ_r = 2 \Delta H^\circ_a + \Delta H^\circ_b - 1/2 \Delta H^\circ_c$$

$$\Delta H^\circ_r = 2 (-393,5 \text{ kJ}) + (-285,8 \text{ kJ}) - 1/2(-2598,8 \text{ kJ})$$

$$\Delta H^\circ_r = 226,6 \text{ kJ}$$

ENDOTÉRMICA



Zero absoluto

<http://www.maloka.org/f2000/bec/temperature.html>



10. Relación entre ΔE y H

Como la definición de entalpía es

$$H = E + PV$$

se puede decir que

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV)$$

y por tanto

$$\Delta H = \Delta E + P_2V_2 - P_1V_1$$

Si reacción química que se produce a T constante

las variaciones del
producto (PV)

se deben a la formación
o consumo de gases



Si suponemos que dichos gases se comportan como ideales, entonces:

$$(PV) = n R T$$

donde Δn es la variación en el número de moles de gas a consecuencia de la reacción.

Por ejemplo para la reacción:



Se forma un mol de gas CO_2 , por tanto el incremento del número de moles de gas es $\Delta n = 1$.



11. Relación entre variables macroscópicas y microscópicas. Teoría cinética de gases.

Hasta aquí hemos visto que la Termodinámica

sólo se ocupa de variables
macroscópicas

que corresponden a la
totalidad de una
muestra de materia

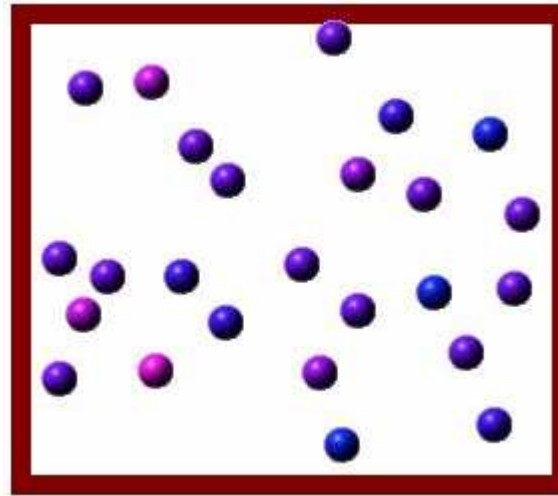
NO considera las
propiedades microscópicas

que sólo afectan a cada
una de las moléculas o
átomos de la muestra de
materia.



En el caso de un gas contenido en un recipiente :

son variables
macroscópicas:
la temperatura (T)
el volumen (V)
la presión (P)
el número de moles (n)

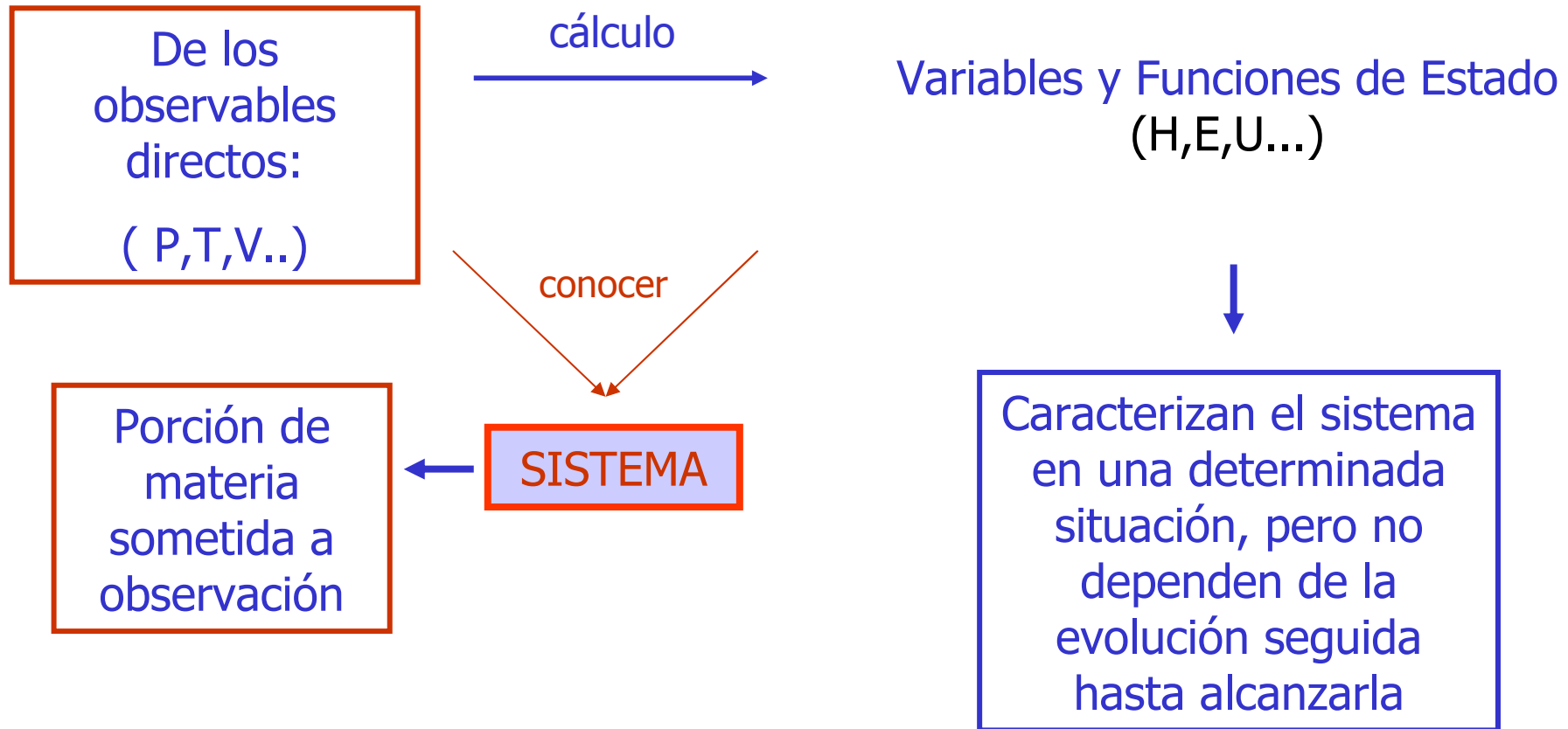


son variables
microscópicas
las coordenadas
velocidades y
energías cinéticas

Sin embargo existe una relación entre variables macro y microscópicas.

Esta relación se pone de manifiesto en la Teoría cinética de gases, cuyos fundamentos describiremos brevemente.

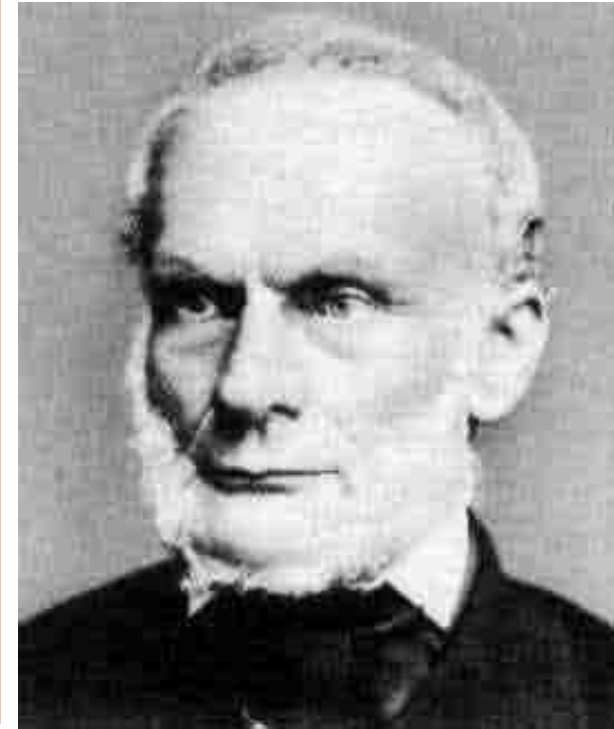




Ese es el fundamento de la **teoría cinético-molecular**



La teoría cinética-molecular, fué desarrollada a lo largo de un periodo de unos 100 años, que culminó en 1857 cuando Rudolf Clausius (1822-1888) publicó una forma completa y satisfactoria.



La **teoría cinético-molecular** nos ayuda a visualizar lo que sucede con las partículas del gas cuando cambian las condiciones experimentales como la presión y la temperatura.



La ecuación del gas ideal describe cómo se comportan los gases, pero no explica por qué se comportan como lo hacen.

-¿Por qué se expande un gas cuando se calienta a presión constante?

-¿Por qué aumenta su presión cuando el gas se comprime a temperatura constante?

<http://www.maloka.org/f2000/bec/temperature.html>

<http://platea.pntic.mec.es/cpalacio/GasesIdeales2.htm>



La teoría cinética-molecular (la teoría de las moléculas en movimiento) se resume con los enunciados siguientes:

1. Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que están en continuo movimiento aleatorio.
2. El volumen de todas las moléculas del gas es insignificante en comparación con el volumen total en el que está contenido el gas.
3. Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes.
4. Se puede transferir energía entre las moléculas durante los choques, pero la energía cinética media de las moléculas no cambia con el tiempo, en tanto la temperatura del gas permanece constante.

Dicho de otro modo, los choques son perfectamente elásticos.

5. La energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquier temperatura dada, las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética media.



A partir de estos postulados y mediante consideraciones físico-matemáticas
(cuyo desarrollo corresponde a otros cursos de química)
se puede demostrar la validez
de la ley de Boyle

Es decir :que para una muestra de gas el producto (PV) es constante mientras no varíe la T

También se puede demostrar que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas sólo depende de la T, según la expresión:

$$E_{\text{cinética de las moléculas de un mol de gas}} = \frac{3}{2} R T$$



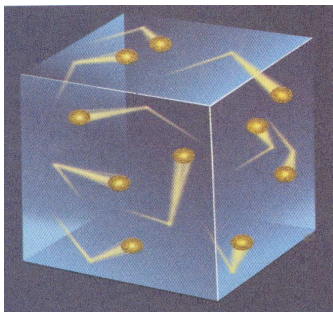
La teoría cinética-molecular nos permite entender en un nivel molecular:

La Presión y La Temperatura

La presión de un gas

es causada por los choques de las moléculas contra las paredes del recipiente.

La magnitud de la presión depende tanto de la frecuencia como de la fuerza con que las moléculas chocan con las paredes.



La temperatura absoluta

de un gas es una medida de la energía cinética media de sus moléculas.

Si dos gases distintos están a la misma temperatura, sus moléculas tienen la misma energía cinética media.

Si la temperatura de un gas se duplica (digamos de 200° a 400° K), la energía cinética media de sus moléculas se duplica.

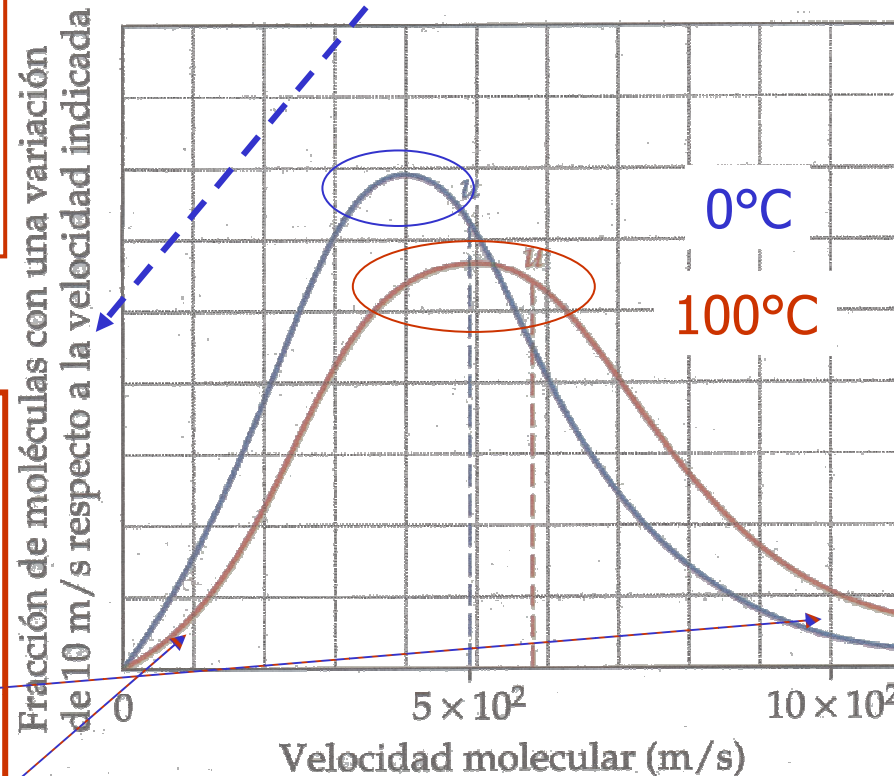
El movimiento molecular se incrementa al elevar la temperatura



Distribución de las velocidades moleculares para el nitrógeno gaseoso a 0°C (línea azul) y a 100°C (roja).

La curva indica la fracción de las moléculas que se mueven a cada velocidad.

A temperaturas más altas una fracción más grande de las moléculas se está moviendo a velocidades más altas.

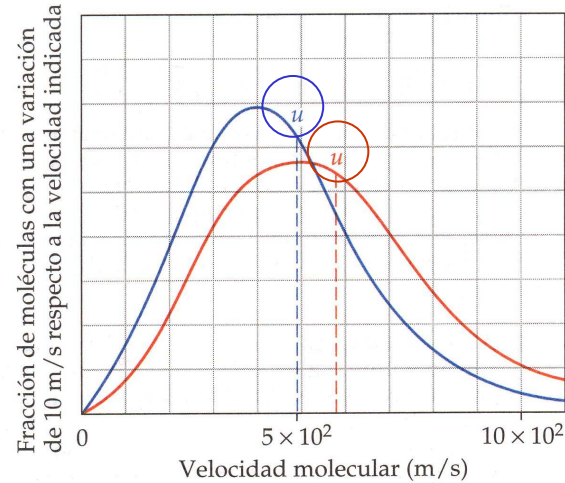


En cualquier instante, algunas de ellas se mueven rápidamente, y otras lo hacen más lentamente

La curva de distribución se desplaza hacia velocidades más altas y por tanto hacia una energía cinética media más alta a mayor temperatura.



En la imagen también se muestra el valor de la velocidad cuadrática media (vcm o rms, por sus siglas en inglés), u , de las moléculas a cada temperatura.



A través de u
Se puede deducir

$$u = \sqrt{3RT/M}$$

interesante

de una medida
macroscópica sencilla
de obtener
la temperatura

obtenemos

información
microscópica
la velocidad media de
las partículas
(moléculas) de un gas.



12. Espontaneidad, reversibilidad y desorden

La energía se puede transferir entre el sistema y sus alrededores o se puede convertir de una forma en otra, pero la energía total permanece constante.

Expresamos la primera ley matemáticamente como

$$\Delta E = q + w$$

donde ΔE es el cambio de energía interna de un sistema, q es el calor que el sistema absorbe de los alrededores y w es el trabajo que hacen los alrededores sobre el sistema.



Un proceso espontáneo tiene un sentido inherente, aun cuando la energía se conserva.

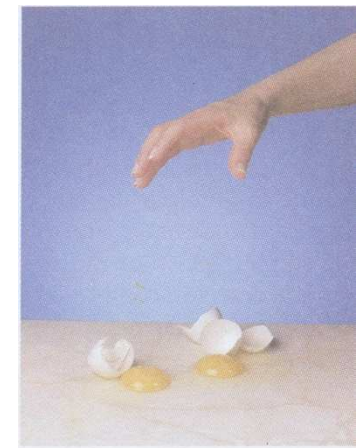
Por ejemplo, imaginemos una secuencia en la cual un huevo cae y se rompe.

Es algo espontáneo.

Imaginemos una secuencia en la cual un huevo roto parece elevarse del suelo, volver a integrarse por sí mismo y terminar en la mano de alguien.

El proceso inverso no es espontáneo.

Años de observar la naturaleza nos han inculcado una regla sencilla : un proceso que es espontáneo en un sentido no lo es en el sentido inverso.

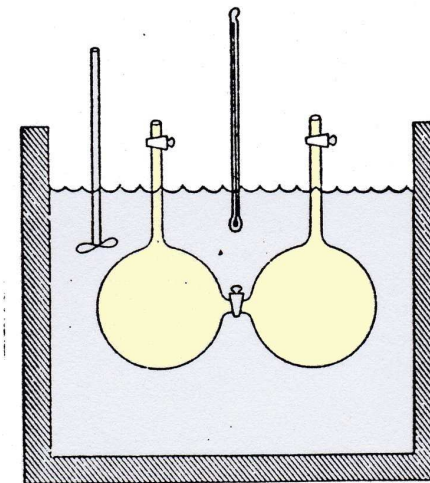


Esto nos lleva a establecer las siguientes definiciones:

Proceso espontáneo: es aquel proceso que se produce de forma natural en determinadas condiciones

Proceso no espontáneo: es aquel proceso que no se produce de forma natural en determinadas condiciones.

Otro ejemplo interesante es el de la expansión de un gas en el vacío, la cual es espontánea, mientras que el proceso inverso es no espontáneo.



El sentido en el cual un proceso es espontáneo puede depender en gran medida de la temperatura del sistema.

Consideremos el proceso de fundir hielo a la presión atmosférica (endotérmico)

Cuando $T > 0^{\circ}\text{C}$

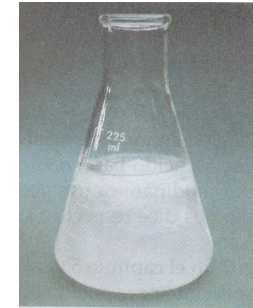
el hielo funde espontáneamente

La conversión de agua en hielo, no es espontáneo a estas temperaturas.

Cuando $T < 0^{\circ}\text{C}$

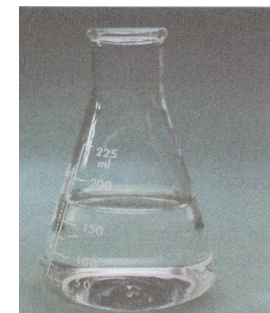
El agua líquida se convierte en hielo espontáneamente

y la conversión de hielo en agua no es espontánea.



↓ Espontáneo para $T > 0^{\circ}\text{C}$

↑ Espontáneo para $T < 0^{\circ}\text{C}$



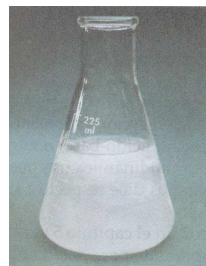
En general,

SI UN PROCESO ES ESPONTÁNEO, EL PROCESO INVERSO NO LO ES

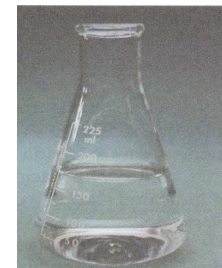
Un proceso que no es espontáneo en determinadas condiciones puede serlo si se cambian las condiciones.

También definimos los procesos reversibles e irreversibles de la siguiente manera:

Proceso reversible: es aquel proceso que es espontáneo tanto en sentido directo como en sentido inverso.



Proceso reversible a 0°C



Proceso irreversible: es aquel proceso que sólo es espontáneo en sentido directo.

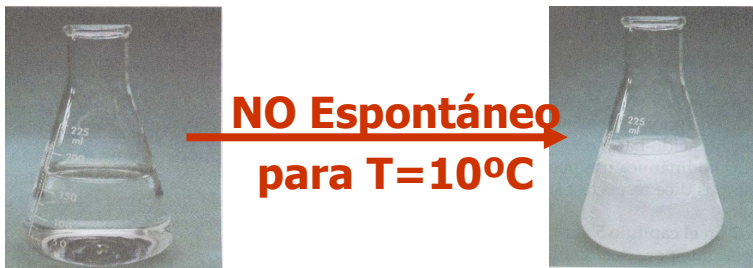
Son los más habituales.

Por ejemplo:

A $T=10^{\circ}\text{C}$



A $T= -10^{\circ}\text{C}$



Los procesos irreversibles los representamos con una flecha de sentido único.



Es importante destacar que el primer principio
de la termodinámica

$$(E = Q + W)$$

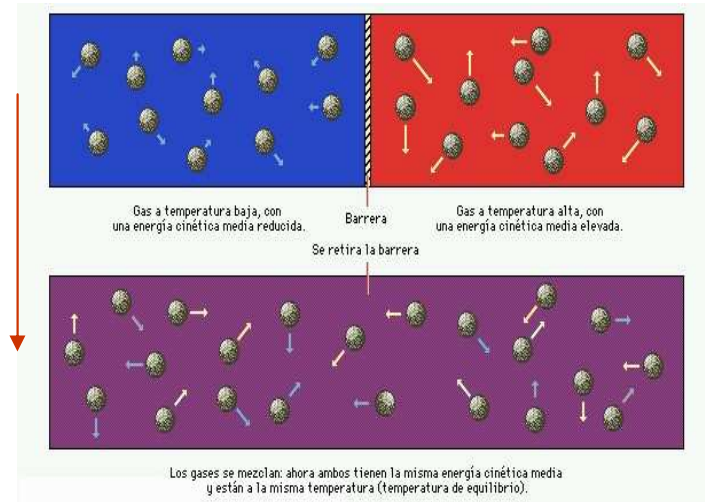
no prohíbe los procesos no espontáneos.



Consideremos dos cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura.

El proceso inverso, que no se producirá porque es no espontáneo

un proceso espontáneo e irreversible



ES COMPATIBLE CON EL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Si el cuerpo frío cediese calor al cuerpo caliente, enfriándose el primero y calentándose el segundo, la energía se seguiría conservando, por lo que el primer principio de la termodinámica se cumpliría.

necesitamos otro criterio termodinámico distinto para saber cuando un proceso será espontáneo y cuando no lo será



Sabemos que los sistemas tienden a minimizar la energía

en principio podríamos pensar en la entalpía como criterio de espontaneidad

¿Serán espontáneos los procesos que ceden calor exotérmicos) y no espontáneos los que ganan calor (endotérmicos)?.

$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico \rightarrow ¿Espontáneo?

$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico \rightarrow ¿No espontáneo?

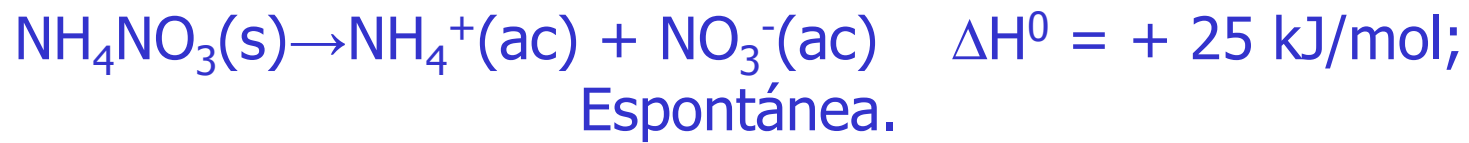
La observación muestra que muchos procesos exotérmicos son espontáneos y muchos procesos endotérmicos son no espontáneos, pero no siempre es así.



Procesos químicos endotérmicos que ocurren de manera espontánea:

*Las sales como el $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ y el $\text{KCl}(\text{s})$ se disuelven fácilmente en $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,

pese a que $\Delta H_{\text{soln}} > 0$



*El hielo se funde espontáneamente a temperaturas superiores a su punto de fusión,

aunque se trata de un proceso endotérmico



el carácter exotérmico de una reacción favorece la espontaneidad, pero no la garantiza.



Además de la entalpía
debemos considerar otro factor que determina cuando un
proceso es espontáneo y cuando no lo es.

Se trata del desorden.

Todos los sistemas tienden a evolucionar hacia el desorden.

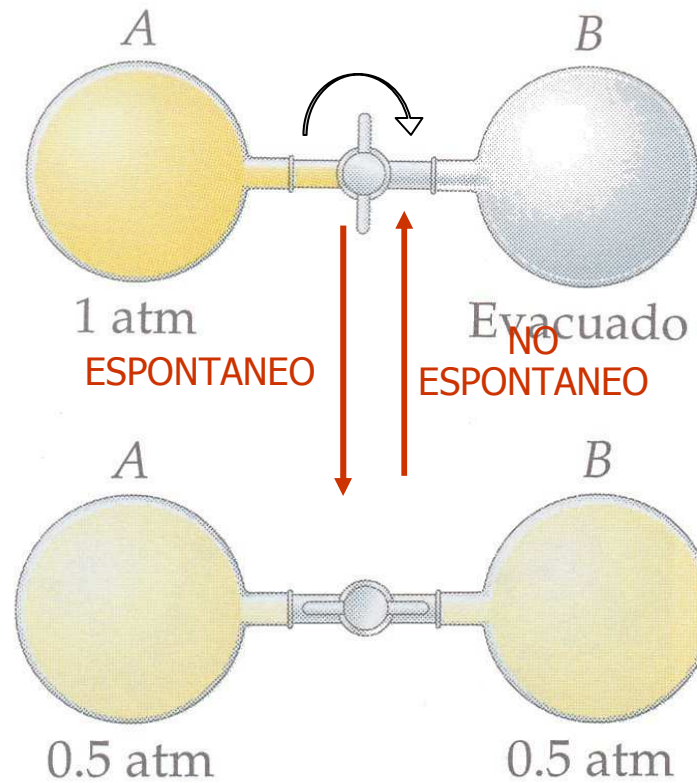
Los sistemas tienden hacia el desorden porque la probabilidad
de encontrar al sistema en un estado desordenado es mayor
que la de encontrarlo en un estado ordenado.



Department of Entropy



Durante esta expansión a temperatura constante en el vacío,
($w = 0$)
y
($q = 0$).



No obstante, el proceso es espontáneo

El proceso inverso es inconcebible.

Tampoco se transferiría calor ni se haría trabajo

Está claro que algún factor distinto al calor o el trabajo es importante para hacer que la expansión del gas sea espontánea.



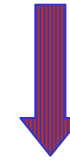
¿Por qué se disuelve el nitrato amónico en agua?

En el NH_4NO_3 sólido los iones NH_4^+ y NO_3^- están en un estado cristalino muy ordenado.



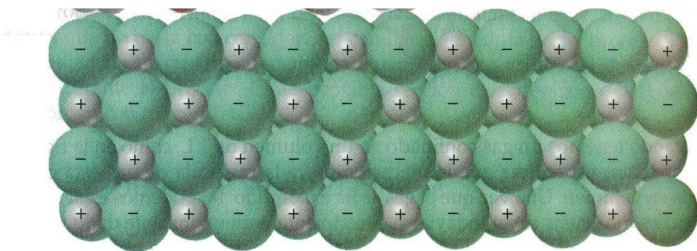
Cuando se disuelve, los iones están mucho más desordenados que antes.

Pero las moléculas de agua se encuentran en un estado más ordenado que antes como agua de hidratación.



La disolución de una sal implica procesos tanto de ordenamiento como de desorganización.

Los procesos de **desorganización** son por lo común **dominantes** el efecto global es un aumento en **el desorden** cuando se disuelve casi cualquier sal en agua.



13. Entropía, segunda y tercera leyes de la termodinámica

La magnitud termodinámica que utilizamos para cuantificar el desorden de un sistema es la **ENTROPÍA**.



La Entropía se representa con el símbolo **S**.

La entropía es una magnitud extensiva cuyas unidades son J/K.

La entropía es una función de estado y por tanto:

- se le puede asignar un valor de entropía a cada estado
- su variación al pasar de un estado a otro es independiente del camino seguido para ir desde el estado inicial al estado final.



Para procesos reversibles la variación de entropía del sistema al pasar del estado 1 al estado 2 se puede calcular mediante la fórmula:

$$\Delta S = \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Donde Q_{rev} es el calor cedido o ganado durante el proceso y T es la temperatura.

El subíndice rev se añade para destacar que esta fórmula sólo es válida para procesos reversibles.

Para procesos irreversibles también existe una variación de entropía, ya que esta es una función de estado, sin embargo, no podemos utilizar esta fórmula para calcularla.



CUANTO MAYOR ES LA ENTROPÍA DE UN SISTEMA, MAYOR ES SU DESORDEN.



El signo de ΔS durante un proceso nos indica si el sistema aumenta o disminuye su desorden:

$\Delta S < 0 \rightarrow$ El desorden del sistema disminuye.

$\Delta S = 0 \rightarrow$ El desorden del sistema permanece constante.

$\Delta S > 0 \rightarrow$ El desorden del sistema aumenta.

El segundo principio de la termodinámica establece que:

la variación de entropía en un sistema aislado es positiva si el proceso es irreversible y nula si el proceso es reversible.



El desorden de un sistema aislado siempre aumenta o no varía, pero nunca disminuye.

SISTEMA AISLADO

Si el sistema no está aislado si que puede disminuir su desorden (entropía).

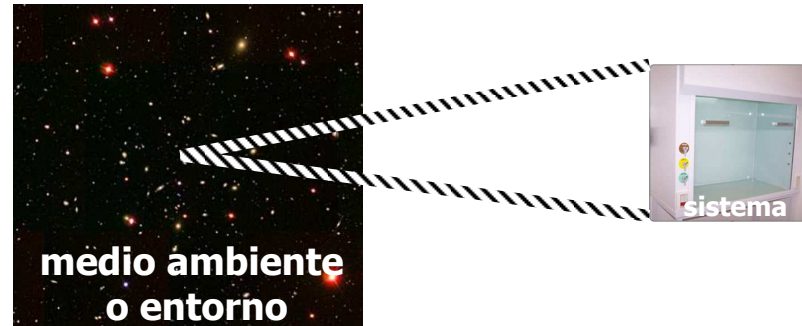
Ejemplo, durante la congelación del agua a -10°C (proceso irreversible) se produce una disminución del desorden



Sin embargo, el agua no constituye un sistema aislado porque la congelación es exotérmica y se cede calor al entorno.



Al "sistema compuesto" formado por el sistema y su entorno se le conoce como "universo".



La entropía del universo es igual a la suma de las entropías de las partes que lo componen, por lo que podemos escribir: \square

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

El universo constituye un sistema aislado, ya que no posee entorno con el que intercambiar calor, trabajo o materia.



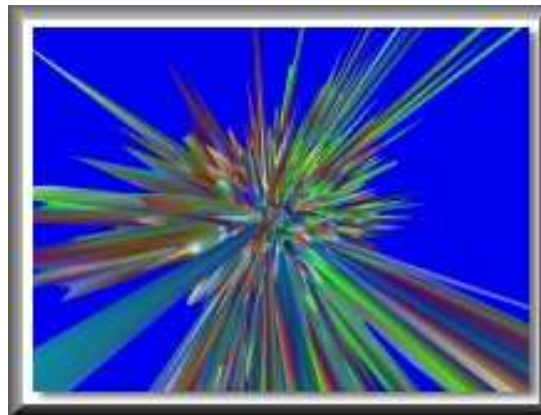
Por tanto podemos enunciar el segundo principio de la termodinámica como:

EL DESORDEN DEL UNIVERSO NUNCA DISMINUYE

Como el universo es un sistema aislado, el segundo principio implica que $\Delta S_{\text{univ}} \geq 0$:

$$\Delta S_{\text{sist}} > -\Delta S_{\text{ent}}$$
$$\Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{ent}}$$

Para procesos irreversibles
Para procesos reversibles



Una reacción química representa un proceso en el que los reactivos constituyen el estado inicial y los productos el estado final.

Así, podemos calcular una variación de entropía de la reacción $\Delta S_{\text{reacción}}$.



$$\Delta S^{\circ}_r = cS^{\circ}_c + dS^{\circ}_d - aS^{\circ}_a - bS^{\circ}_b =$$

$$\Delta S^{\circ}_r = \sum_{i=\text{productos}} \nu_i S^{\circ}_i - \sum_{j=\text{reactivos}} \nu_j S^{\circ}_j$$

Donde ν_i representa el coeficiente estequiométrico de la sustancia i y S°_i es la entropía estándar de la sustancia i . Los valores de S°_i para cada sustancia se pueden encontrar en las tablas termodinámicas.



$$\Delta S^{\circ}_r = \sum_{i=\text{productos}} \nu_i S^{\circ}_i - \sum_{j=\text{reactivos}} \nu_j S^{\circ}_j$$

Estas expresiones son similares

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H^{\circ} \text{PRODUCTOS} - \sum \Delta H^{\circ} \text{REACTIVOS}$$

En este caso las entropías estándar S°_i juegan el mismo papel que las entalpías estándar de formación de los compuestos ΔH°_f .

Obsérvese

que hacemos referencia a entropías absolutas de los compuestos y no a variaciones de entropía de formación del compuesto.



Para las funciones de estado, como la entalpía H , energía interna E o energía libre de Gibbs G , no es posible calcular valores absolutos, tan sólo se puede calcular variaciones en un proceso.

Sin embargo, para la entropía S si que es posible calcular valores absolutos para cada compuesto.

Esto es posible gracias el tercer principio de la termodinámica, que establece que:
la entropía de una sustancia cristalina pura es cero a la temperatura del cero absoluto.



Para determinar S°_A nos basamos en el siguiente proceso:
 $A (T = 0^{\circ}\text{K}) \rightarrow A$ (condiciones estándar)

Podemos determinar la variación de entropía de este proceso, que será igual a la entropía estándar del compuesto A, ya que:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} = S^{\circ}_A - S_A (T=0\text{K}) = S^{\circ}_A - 0 \rightarrow \Delta S = S^{\circ}_A$$



Ejemplo: calcular la variación de entropía estándar para la formación de dos moles de amoníaco a partir de sus elementos:



$$S^\circ (\text{J}/(\text{mol K})) \quad 192 \quad 131 \quad 193$$

$$\Delta S^\circ_r = 2\text{mol } S^\circ_{\text{NH}_3(\text{g})} - 1 \text{ mol } S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} - 3 \text{ mol } S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})}$$

$$= 2\text{mol} \times 193 \text{ J}/(\text{mol K}) - 1 \text{ mol} \times 192 \text{ J}/(\text{mol K}) - 3 \text{ mol} \times 131 \text{ J}/(\text{mol K})$$

$$= - 199 \text{ J/K}$$

Es interesante observar en este ejemplo que

$$S^\circ_{\text{NH}_3} \neq \Delta S^\circ_f [\text{NH}_3] \quad \square$$

Esto es cierto para cualquier compuesto.



Atendiendo a este resultado,
¿será espontánea la reacción?

No lo podemos asegurar

porque el sistema no está
aislado, y por tanto
no podemos aplicar el criterio
de la segunda ley de la
termodinámica.

En general,
trabajaremos con sistemas que no están aislados,
por lo que el criterio de la segunda ley nos es poco útil.

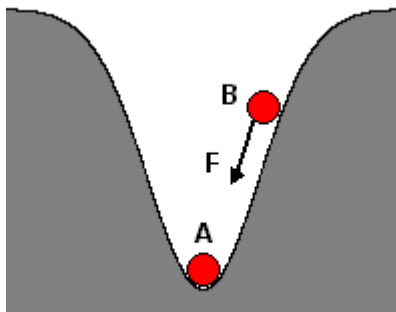
Debemos buscar otro criterio termodinámico que sea
válido para sistemas no aislados.



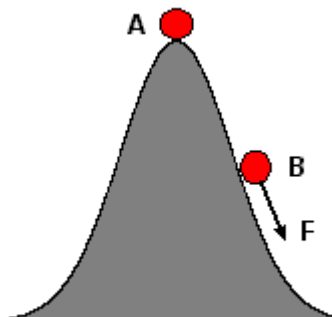
14. Equilibrio desde el punto de vista energético

Cuando un sistema se encuentra en una situación de equilibrio pierde la capacidad de evolucionar espontáneamente "se acomoda" en esa situación, no existe desnivel.

El sistema alcanza un mínimo de energía y no evoluciona espontáneamente



EQUILIBRIO ESTABLE



EQUILIBRIO INESTABLE



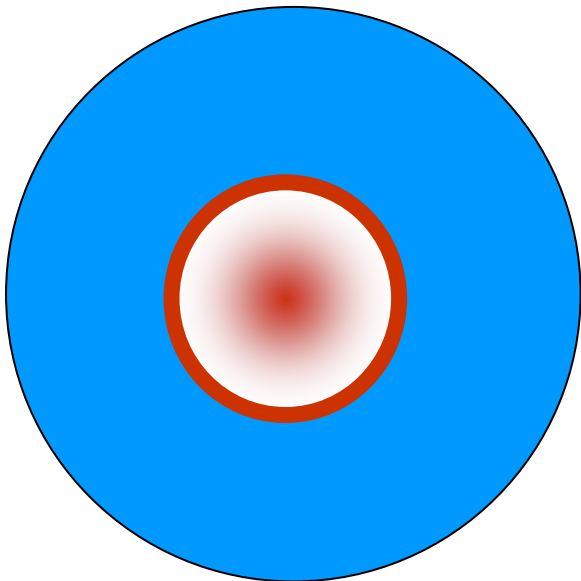
EQUILIBRIO INDIFERENTE



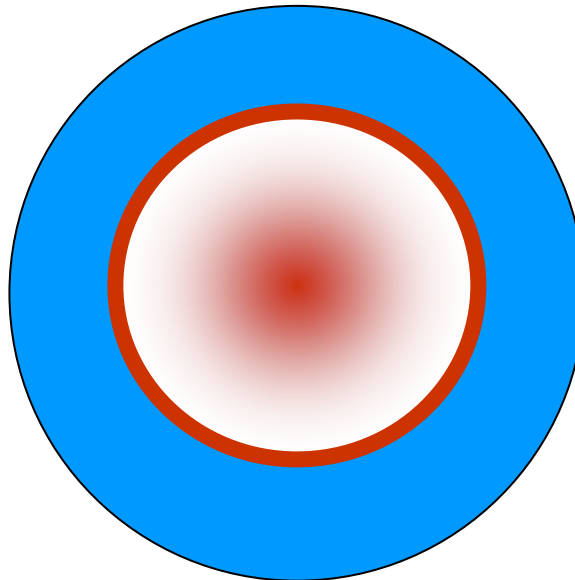
Ej: - Masa de agua que presenta desniveles, puede servir para aprovechar el paso de un nivel más alto a uno más bajo y realizar un trabajo útil.

- O Una masa de gas comprimida

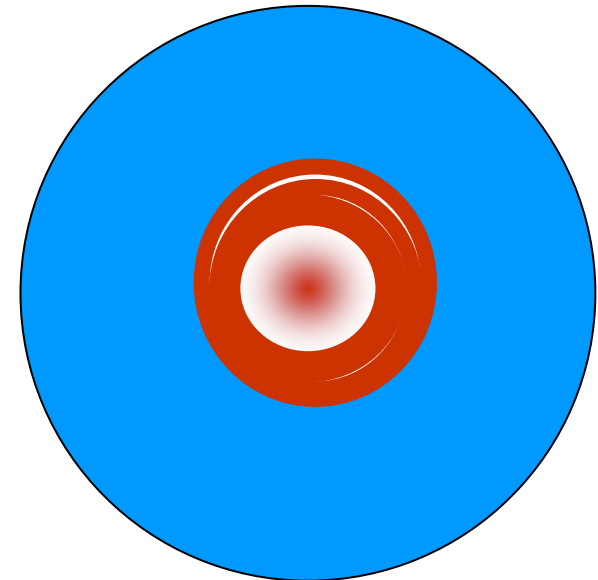
$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$



$$P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$$



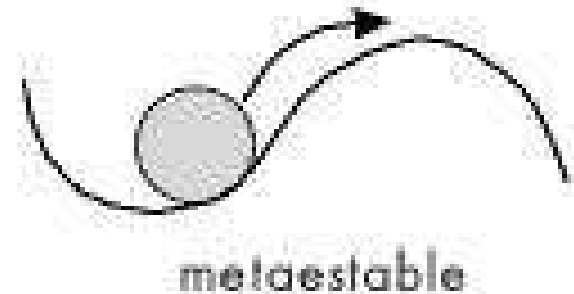
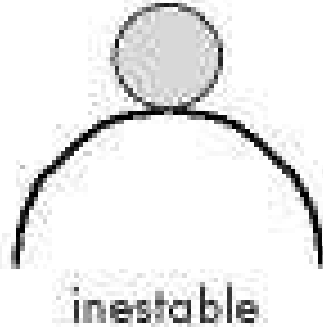
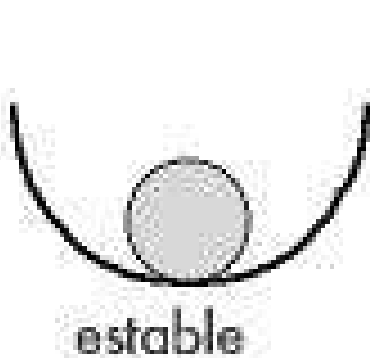
$$P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$$



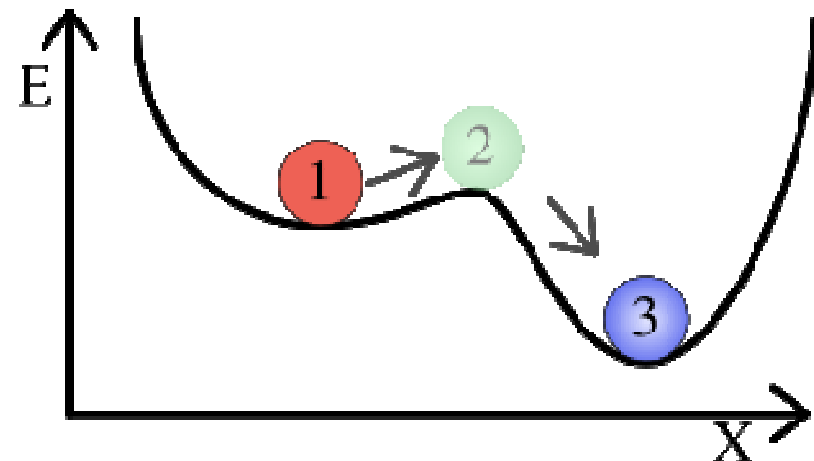
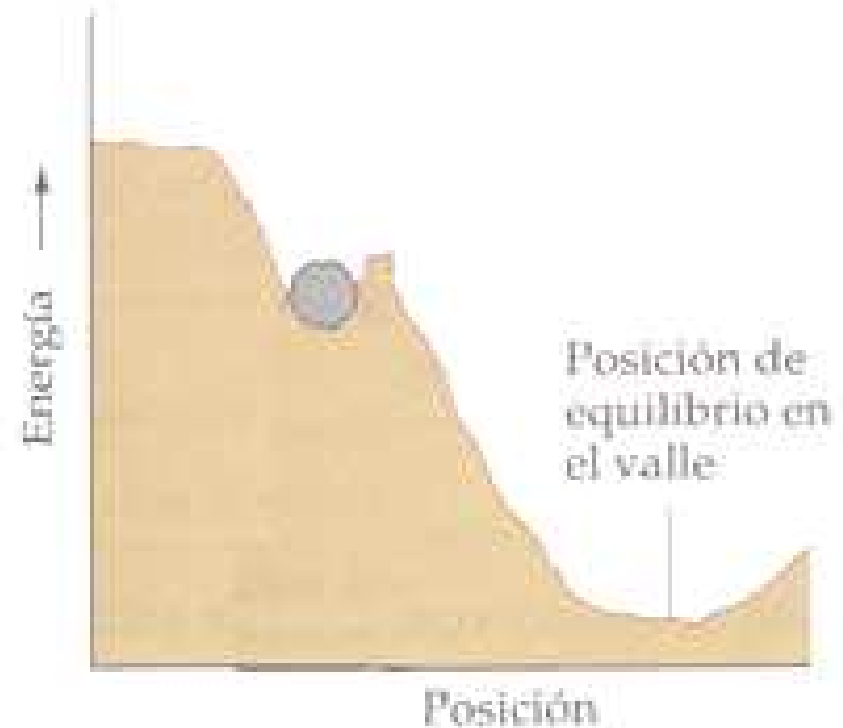
Conviene diferenciar la situación de equilibrio (o equilibrio estable) de la de metaequilibrio (o equilibrio metaestable) .

Una situación de equilibrio se alcanza en el punto en el que el sistema alcanza el valor mínimo de energía.

Una situación de metaequilibrio se alcanza en el punto en el que el sistema alcanza el valor mínimo de energía relativo a los puntos contiguos con su entorno.



La situación de equilibrio metaestable se alterará cuando el sistema reciba un "extra" de energía suficiente para, saltando las barreras con su entorno, esto le permita evolucionar a situaciones de mínimo energético absoluto.



15. Espontaneidad en sistemas no aislados

El criterio de espontaneidad para sistemas aislados

se basa en el uso de la función de estado entropía S

Para sistemas no aislados

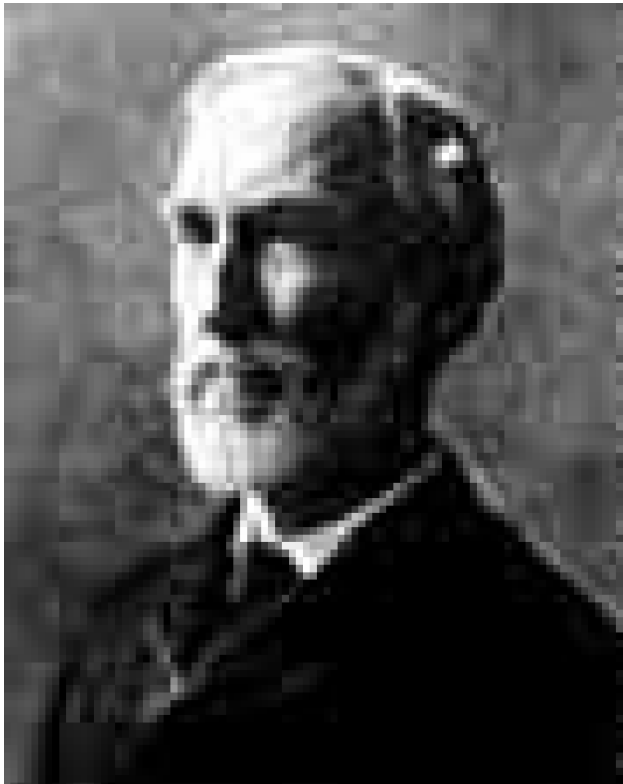
introducimos otras dos funciones de estado:
la energía libre de Gibbs G
y
la energía libre de Helmholtz A



Se definen respectivamente como:

La energía libre de Gibbs

$$G = H - TS$$



La energía libre de Helmholtz

$$A = E - TS$$



A partir del segundo principio de la termodinámica se demuestra que

La energía libre de Gibbs G se puede utilizar como criterio de espontaneidad en sistemas a presión y temperatura constantes,

La energía libre de Helmholtz A se utiliza como criterio de espontaneidad en sistemas a volumen y temperatura constantes.

A presión y temperatura constantes son espontáneos los procesos para los que $\Delta G < 0$.

A volumen y temperatura constantes son espontáneos los procesos para los que $\Delta A < 0$.



La siguiente tabla resume los criterios de espontaneidad:

Proceso	Sistema		
	Aislado	P y T constante	V y T constante

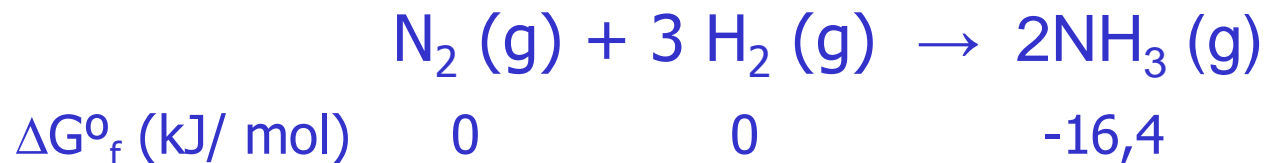
La energía libre de Gibbs es la que más nos interesa, ya que normalmente estudiaremos procesos que se dan a presión y temperatura constantes.



Los valores de variación de energía libre de una reacción se pueden calcular de forma análoga a como se calcularon las entalpías de reacción.

Para eso hacemos uso de los valores tabulados de energías libres estándar de formación de los compuestos químicos
 $\rightarrow \Delta G^{\circ}_f$

Ejemplo: calcular la variación de energía libre estándar de Gibbs para la formación de dos moles de amoníaco a partir de sus elementos:



$$\Delta G^{\circ}_r = 2\text{mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{NH}_3(\text{g})] - 1\text{ mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{N}_2(\text{g})] - 3\text{ mol } \Delta G^{\circ}_f [\text{H}_2(\text{g})]$$

$$= 2\text{mol} \times (-16,4) \text{ kJ/mol} - 1\text{ mol} \times 0 \text{ kJ/mol} - 3\text{ mol} \times 0 \text{ kJ/mol}$$

$$= - 32,8 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_r^0 = - 32,8 \text{ kJ}$$

Es decir, la formación del amoníaco a partir de sus elementos en condiciones estándar y a presión y temperatura constantes es un proceso espontáneo.

RECORDEMOS QUE:

La energía libre de Gibbs depende de la temperatura

$$(G = H - TS)$$

por lo que la espontaneidad de las reacciones también depende de la temperatura.



La variación de energía libre estándar de un proceso se puede expresar en función de las variaciones estándar de entalpía y entropía de la siguiente manera
(téngase en cuenta que la temperatura permanece constante):

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

ΔH° y ΔS°

□ varían poco con la temperatura, por lo que se pueden considerar constantes

se deduce que

$$\Delta G^{\circ} < 0$$

cuando

$$T\Delta S^{\circ} > \Delta H^{\circ}$$

un proceso espontáneo



Ejemplo: Calcular el punto de ebullición del bromo, es decir la temperatura a la cual este proceso es reversible.

	Br_2 (l)	\longleftrightarrow	Br_2 (g)
ΔH°_f (kJ/ mol)	0		30,9
S° (J/(mol K))	152,2		245,4

Teniendo en cuenta los criterios de espontaneidad expuestos, este proceso será reversible a la temperatura a la cual la variación de energía libre de la reacción sea nula, por lo que calculamos el punto de ebullición de la siguiente manera:

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f [\text{Br}_2(\text{g})] - \Delta H^\circ_f [\text{Br}_2(\text{l})] = 30,9 - 0 = 30,9 \text{ kJ/ mol}$$

$$\Delta S^\circ_r = S^\circ [\text{Br}_2(\text{g})] - S^\circ [\text{Br}_2(\text{l})] = 245,4 - 152,2 = 93,2 \text{ J/(mol K)}$$

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

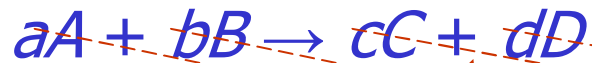
$$\Delta G^\circ_r = 0 \quad \Delta H^\circ_r = T\Delta S^\circ_r \quad T = \frac{30900 \text{ J/mol}}{93,2 \text{ J/(mol K)}} = 331,5 \text{ K} = 58,5^\circ\text{C}$$



Existe otra relación termodinámica importante que relaciona la energía libre de una reacción ΔG_r con la composición del sistema.

Esta relación se establece a través del cociente de reacción Q .

Para una reacción general



Se define el cociente de reacción Q como

el cociente de

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

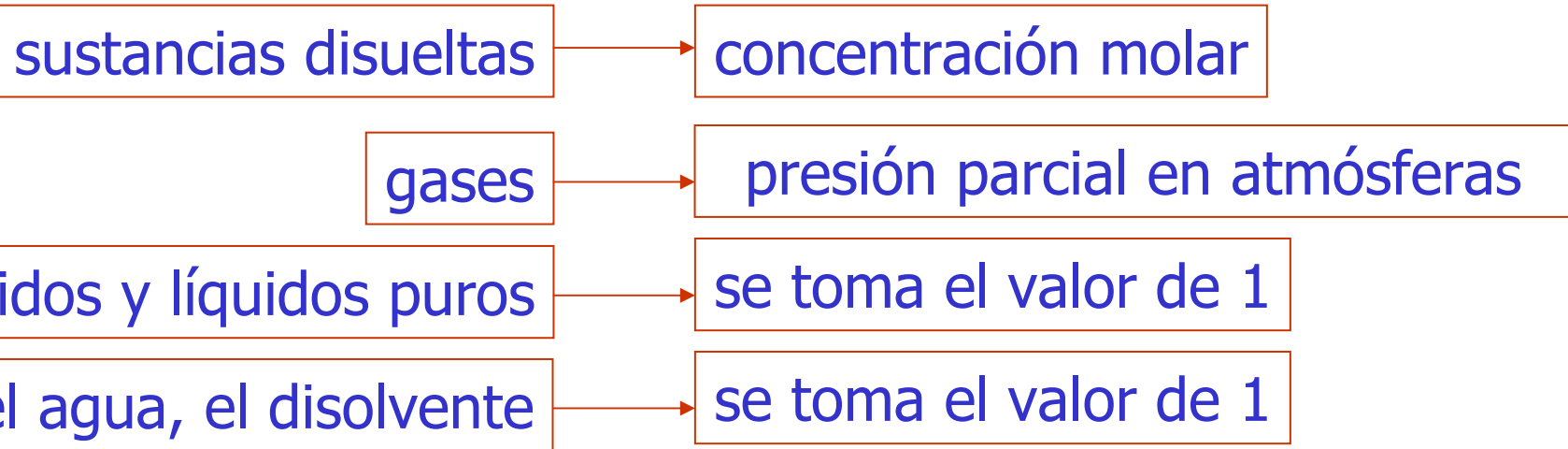
el producto de las concentraciones de los productos

el producto de las concentraciones de los reactivos

elevadas todas las concentraciones a su coeficiente estequiométrico



Existe un convenio para expresar las concentraciones de las sustancias dependiendo de cual sea su estado de agregación.



La relación existente entre ΔG_r y Q es la siguiente:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q$$

ESTA ECUACIÓN TIENE UNA GRAN IMPORTANCIA EN EL EQUILIBRIO QUÍMICO





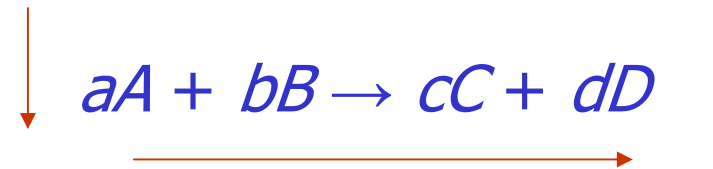
16. Equilibrio y espontaneidad



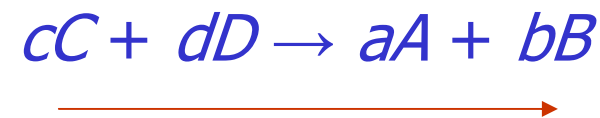
16.1.-Equilibrio Químico y Constante de Equilibrio

Las reacciones químicas son,
generalmente, procesos reversibles.

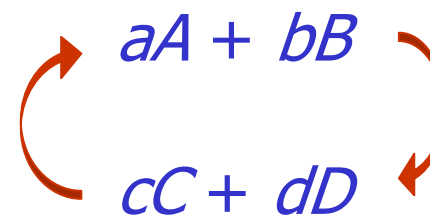
inicialmente



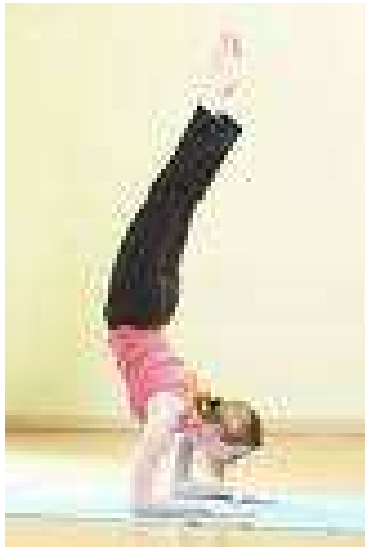
cuando aparecen C y D



equilibrio químico



El equilibrio es dinámico
las concentraciones netas no varían
porque
se están dando simultáneamente los procesos directo e inverso



En el equilibrio químico las concentraciones de todas
las sustancias permanecen constantes



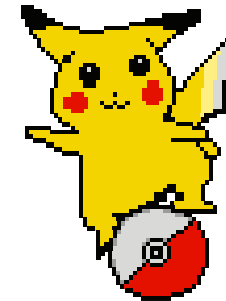
Representamos el equilibrio químico con una flecha de doble sentido:



Si añadimos más reactivo A,

la reacción “se desplazará hacia la derecha”

Al aumentar la concentración de A,
la velocidad del proceso directo aumenta,
consumiéndose A y B y generándose C y D.



Con el tiempo se alcanzará un nuevo equilibrio en el que las concentraciones permanecerán constantes aunque de distinto valor del que tenían inicialmente.



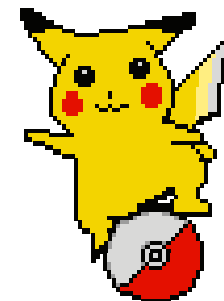
Cuando una reacción se encuentra en equilibrio la relación que existe entre las concentraciones de los productos y de los reactivos (se ha observado experimentalmente) que viene dada por la ley de acción de masas

“En un equilibrio químico el cociente de reacción es una constante”

Esta constante depende sólo de la temperatura y se conoce como constante de equilibrio K.

La ley de acción de masas la representamos así:

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



Conocer la constante de equilibrio nos permite predecir en qué sentido se producirá una reacción química.

Comparando el cociente de reacción Q
con la constante de equilibrio K .

Q

se calcula a partir de las
concentraciones existentes de
reactivos y productos

K

es un dato conocido.



Consideremos la reacción general:



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

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

			Condición	Desplazamiento del equilibrio



Pero:

¿cuánto vale la constante de equilibrio K ?

- se puede determinar experimentalmente

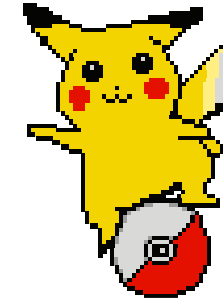
- se puede calcular a partir de datos termodinámicos

A través de la ecuación que relaciona la energía libre de Gibbs con el cociente de reacción:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$



¿Qué sucede en el equilibrio?.



el cociente de reacción
será igual
a la constante de equilibrio

$$Q = K$$

la existencia de equilibrio en
un proceso reversible
implica que la variación de
energía libre es nula

$$\Delta G_r = 0$$

Por tanto:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G_r = 0 \\ Q = K \end{array} \right\} \longrightarrow 0 = \Delta G_r^o + RT \ln K$$



$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln K$$

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT} \right)$$

nos permite calcular la constante de equilibrio a partir de datos termodinámicos,

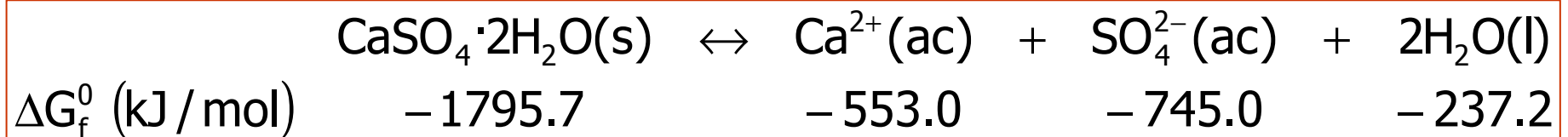
nos permite realizar cálculos de equilibrio

Ejemplo: Calcular, a partir de datos termodinámicos, la solubilidad del yeso a 25°C expresada en g/l.



Ejemplo: Calcular, a partir de datos termodinámicos, la solubilidad del yeso a 25°C expresada en g/l.

El yeso es el sulfato cálcico dihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ y su equilibrio de solubilidad es el que se indica.



En primer lugar calculamos el valor de la constante de equilibrio:

$$\Delta G_r^0 = -553.0 + (-745.0) + 2 \cdot (-237.2) - (-1795.7) = 23.3 \text{ kJ/mol}$$

$$K = \exp\left(-\frac{23300 \text{ J/mol}}{8.31 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \cdot 298 \text{ K}}\right) = 8.2 \cdot 10^{-5}$$

$$K = 8.2 \cdot 10^{-5}$$



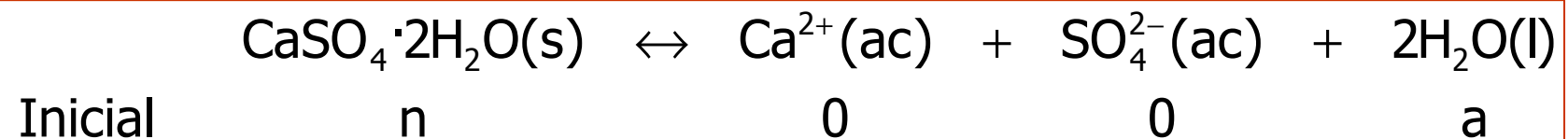
$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 8.2 \cdot 10^{-5}$$

Ya que:
 $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 1$

La solubilidad de un sólido son los gramos de este que se disuelven en un litro de disolución.

Para calcular la solubilidad tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción

Suponemos que tenemos un litro de disolución y calculamos los moles de cada sustancia inicialmente y una vez alcanzado el equilibrio:



Los moles del sólido que se disuelven son s :

LA SOLUBILIDAD

y es por tanto este valor el que debemos determinar.

n y a son desconocidas pero

no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio

no es necesario conocer su valor.

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 \quad \rightarrow \quad s = \sqrt{K}$$

$$s = \sqrt{8.2 \cdot 10^{-5}} = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$s = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$



Para expresar esta solubilidad en g/l
se multiplica la molaridad por el peso molecular del sólido

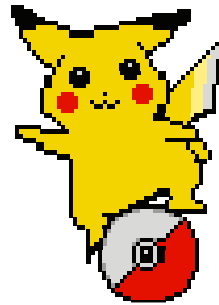


$$\text{SOLUBILIDAD} = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 172.18 \text{ g/mol} = 1.56 \text{ g/l}$$



16.2.-Desplazamiento del equilibrio. Efecto de las concentraciones y de la temperatura

Si se modifican las concentraciones de un sistema en equilibrio, este se desplazará de forma que el cociente de reacción se iguale a la constante de equilibrio K .



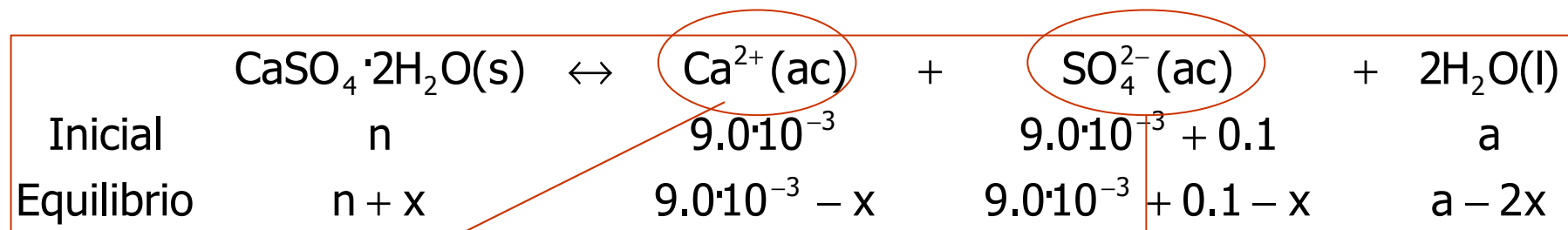
Ejemplo.

En el apartado anterior se ha calculado la solubilidad del yeso en agua pura = 1.56 g/l



Supongamos que tenemos una disolución saturada (en equilibrio) de yeso y que le añadimos sulfato sódico $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ en concentración 0.1M. ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones de equilibrio?. Compararlas con las que teníamos antes de añadir el Na_2SO_4 .

En este caso el planteamiento del equilibrio que debemos hacer es el siguiente:



disolución saturada de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

disolución saturada de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + procedente del Na_2SO_4

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{inicial}} > [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

$$Q > K$$



Calculamos x mediante la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$
$$8.2 \cdot 10^{-5} = (9.0 \cdot 10^{-3} - x)(0.109 - x)$$
$$x = 8.19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

A partir de x calculamos las concentraciones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} y las comparamos con las del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua pura:

	Concentraciones (mol/l)	
	En agua pura	En Na_2SO_4 0.1M
Ca^{2+}	0.0090	0.0008
SO_4^{2-}	0.0090	0.1008
Na^+	0.0000	0.2000



La constante de equilibrio K depende de la temperatura

Fórmula que relaciona la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

En el equilibrio

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

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

Como

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

$$\Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT}$$



$$\left. \begin{aligned} \ln K(T_1) &= \frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT_1} \\ \ln K(T_2) &= \frac{\Delta S_r^0}{R} - \frac{\Delta H_r^0}{RT_2} \end{aligned} \right\} \rightarrow \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

despejar el valor de la constante de equilibrio a la temperatura T_2 en función del valor de la constante de equilibrio a la temperatura T_1 :

$$K(T_2) = K(T_1) \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$



$$K(T_2) = K(T_1) \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$\Delta H_r^0 = H_{\text{pro}}^0 - H_{\text{reac}}^0$$

De esta ecuación se deduce que

para procesos endotérmicos ($\Delta H_r^0 > 0$)

la constante de equilibrio aumenta con la temperatura

para procesos exotérmicos ($\Delta H_r^0 < 0$) la constante de equilibrio disminuye con la temperatura.



$$K(T_2) = K(T_1) \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Proceso	Desplazamiento del equilibrio si...	
	T disminuye	T aumenta



ENDOTERMICO



+T



-T



EXOTERMICO



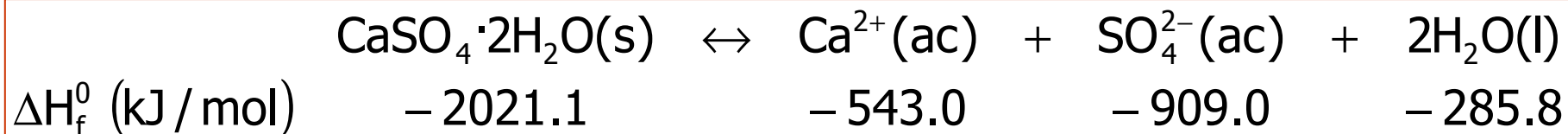
+T



-T



Ejemplo: Calculemos la solubilidad del yeso a 80°C y comparémosla con su solubilidad a 25°C previamente calculada.



$$\Delta H_r^0 = -543.0 + (-909.0) + 2 \cdot (-285.8) - (-2021.1) = -3.5 \text{ kJ / mol}$$

El proceso es exotérmico
aumento de la temperatura
desplazamiento en sentido inverso

solubilidad a 80°C
será menor
solubilidad a 25°C.



El valor de la constante de equilibrio a 80°C será:

$$K(T_2) = K(T_1) \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

$$K(80^\circ C) = 8.2 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left[\frac{-3500 J / mol}{8.31 J / (mol \cdot K)} \left(\frac{1}{298 K} - \frac{1}{353 K}\right)\right] = 6.6 \cdot 10^{-5}$$

La solubilidad será:

$$s = \sqrt{K} = \sqrt{6.6 \cdot 10^{-5}} = 8.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

$$\text{SOLUBILIDAD} = 8.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l} \cdot 172.18 \text{ g / mol} = 1.40 \text{ g / l}$$

