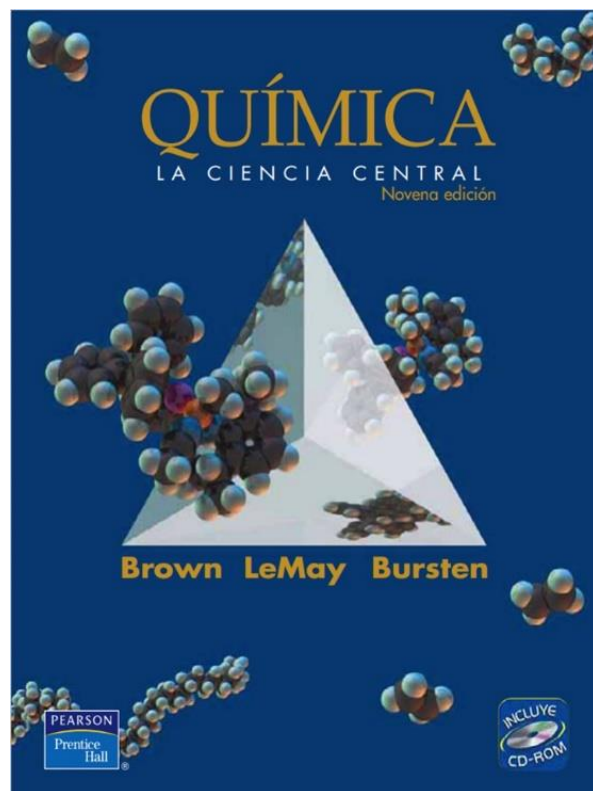


UNIDAD V

ASPECTOS FISICOQUÍMICOS DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

- 5.1 Primera ley de la termodinámica: energía interna y entalpía.
- 5.2 Termoquímica. Cambio de entalpía en reacciones químicas.
Reacciones exotérmicas y endotérmicas.
- 5.3 Segunda ley de la termodinámica: entropía y energía libre de Gibbs.
- 5.4 Cambio de la energía libre de Gibbs en reacciones químicas.
Energía libre y la constante de equilibrio.
- 5.5 Cinética química: concepto de velocidad y orden de reacción.
- 5.6 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Ecuación de Arrhenius.
- 5.7 Teorías de velocidad de reacción.

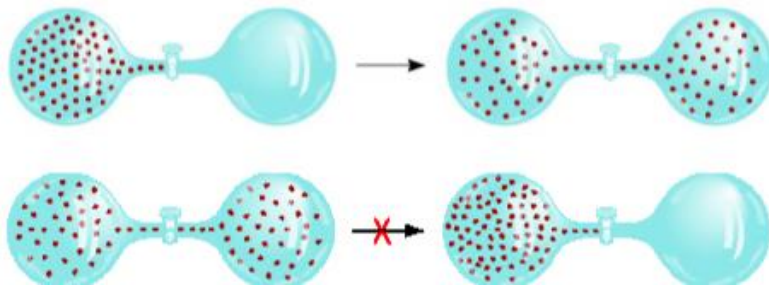


Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

¿Cómo sabremos si una reacción ocurrirá o no?

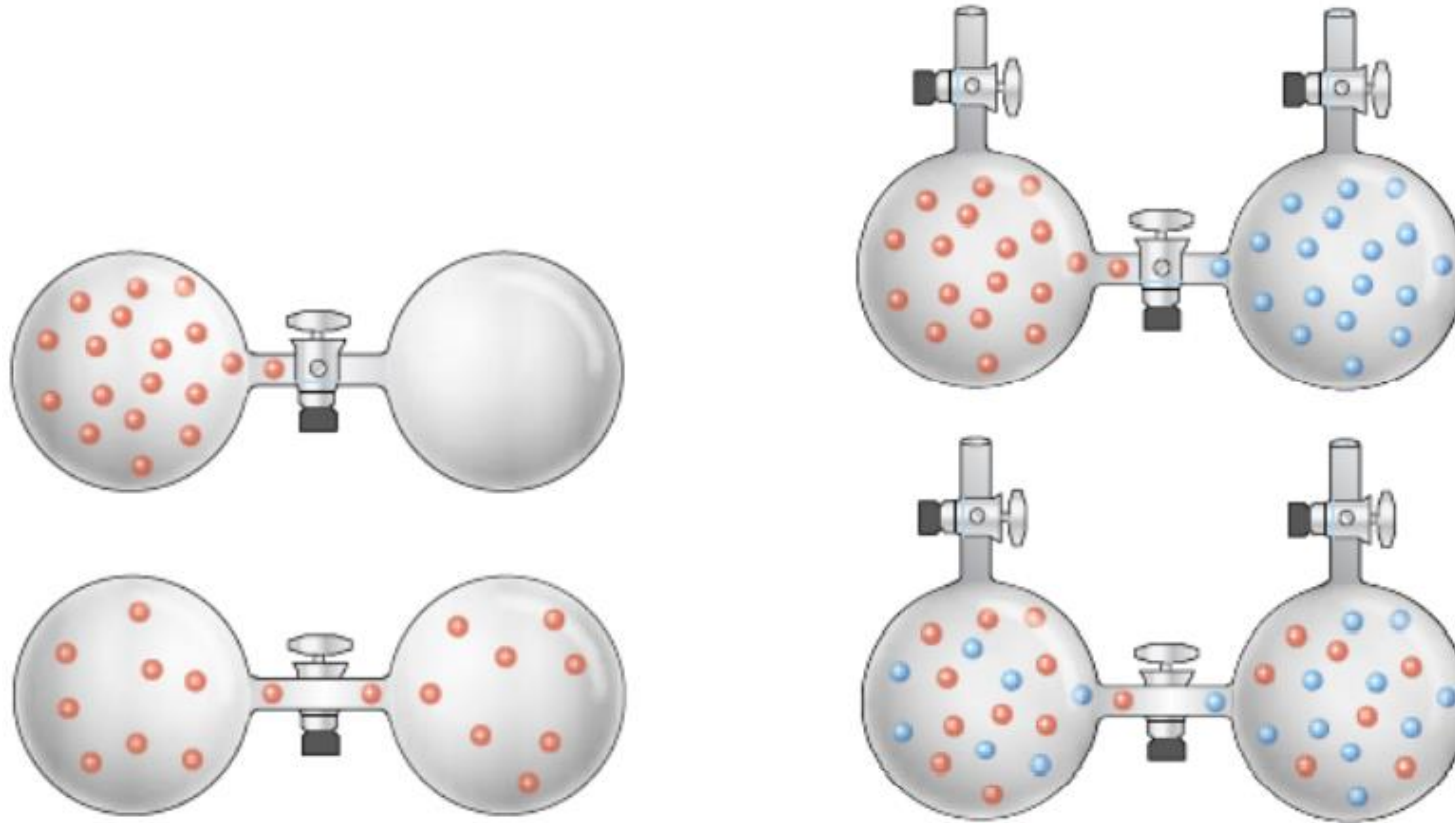
En la naturaleza hay **procesos espontáneos**:

- ✓ El agua fluye hacia abajo.
- ✓ El calor fluye de un objeto caliente hacia uno frío.
- ✓ Un gas se expande en el vacío.
- ✓ El azúcar se disuelve en la leche.
- ✓ El hierro en el agua se oxida.



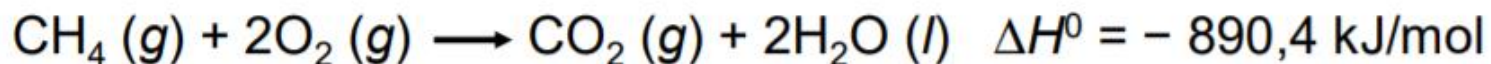
Procesos No espontáneos:
Sin aporte de energía, nunca suceden espontáneamente.

Segundo Principio de la Termodinámica. Entropía

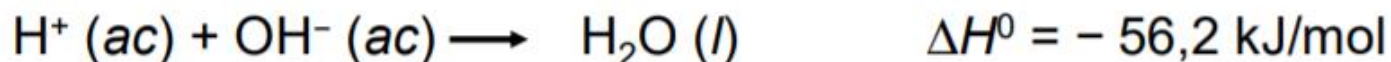


En la naturaleza se dan reacciones químicas espontáneamente:

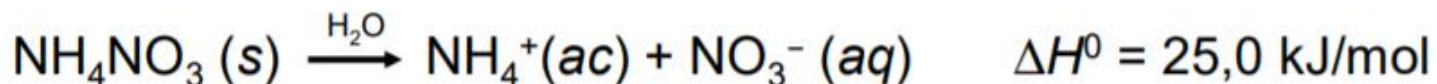
■ **Combustión:**



■ **Neutralización ácido-base:**



■ **Disociación:**



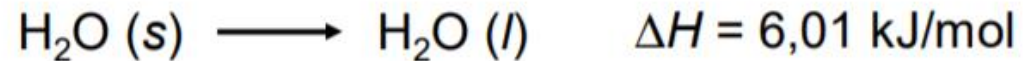
■ **Cambio de estado:**



Espontaneidad

- Hemos relacionado diferentes tipos de energía: Energía interna, entalpía de reacción, energías en tránsito como calor y trabajo.
- **¿Y qué pasa con la espontaneidad?**
- Generalmente cuando $\Delta H < 0$ suelen ser espontáneas, pero no siempre.
- El paso de hielo a agua, es espontáneo y sin embargo es endotérmico.

$\Delta H > 0$ reacción endotérmica, $q_r > 0$



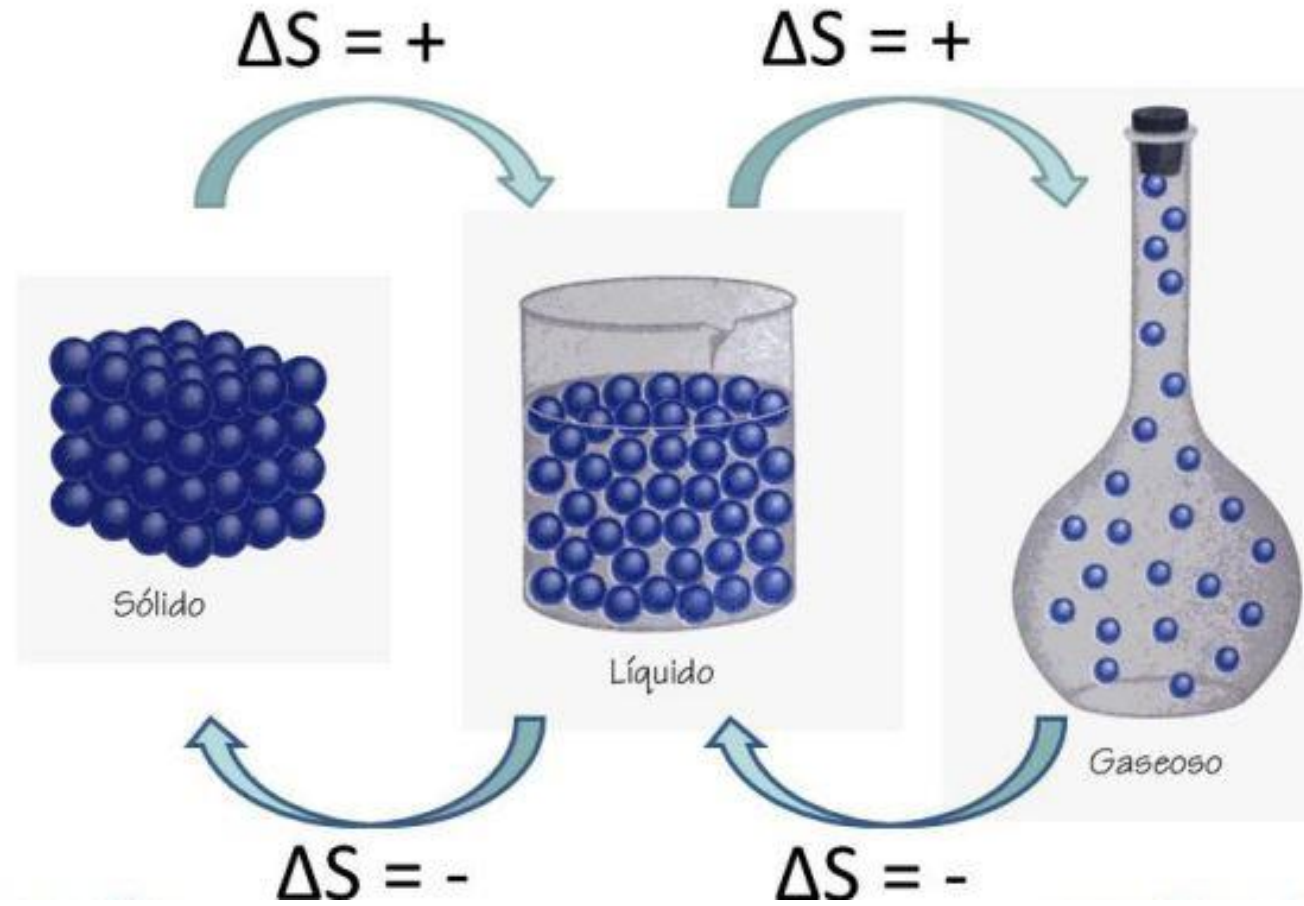
- ✓ El carácter exotérmico favorece la espontaneidad, pero no la garantiza.
- ✓ No se puede predecir la espontaneidad de una reacción si sólo se consideran los cambios de energía.

Entropía (S)

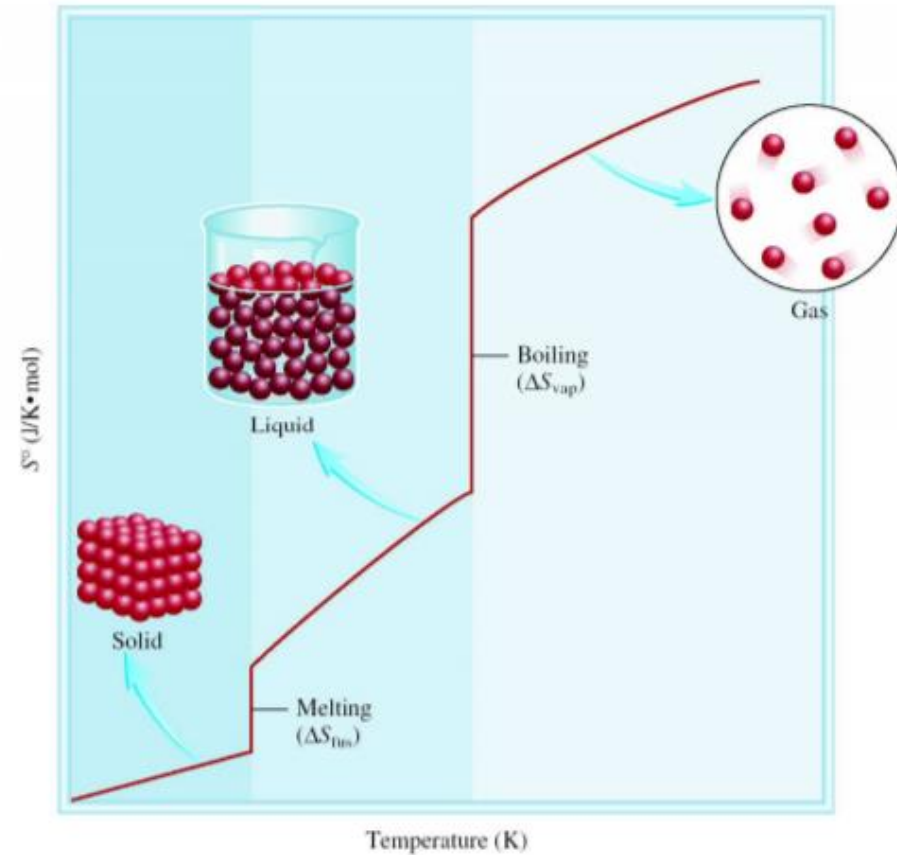
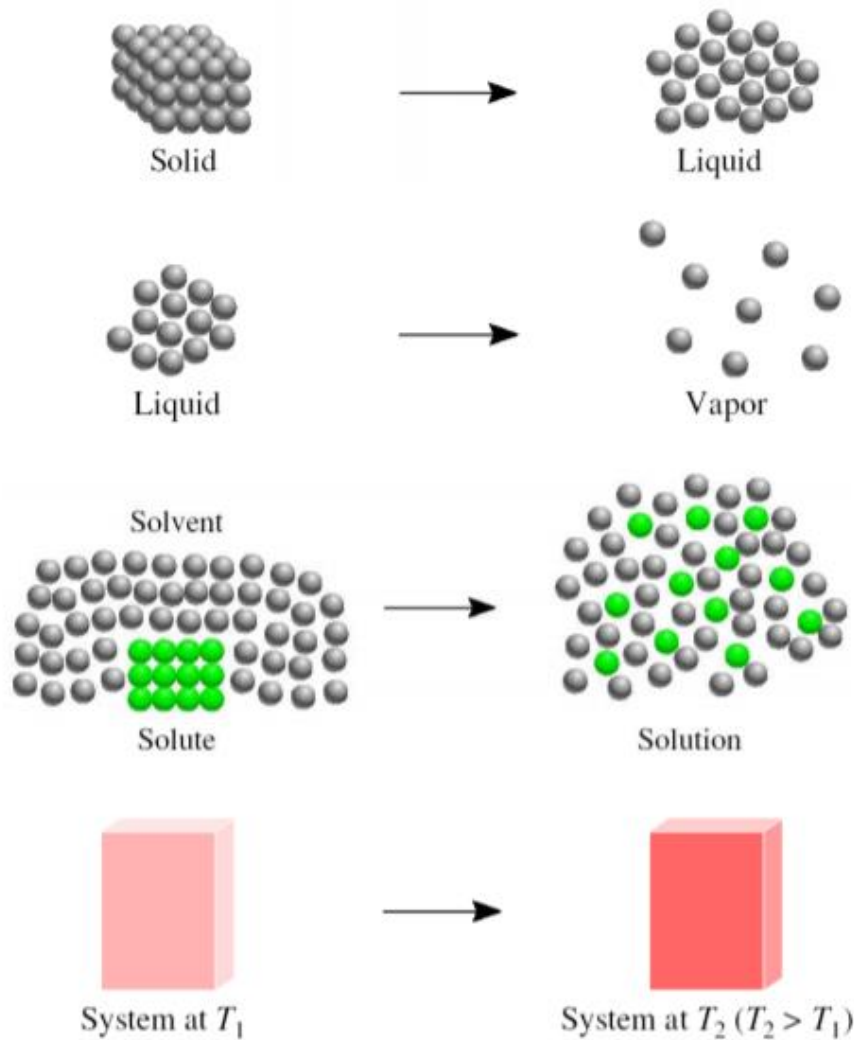
- ✓ Es una medida del grado de desorden del sistema.
- ✓ La entropía es una función de estado.

$$\Delta S_{\text{sistema}} = q / T$$

¿Mayor o menor entropía?



Procesos que aumentan la entropía (**desorden**)



Segunda Ley de la Termodinámica:

La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio.

La entropía del universo tiende a aumentar con el tiempo.

✓ **Proceso Espontáneo:** $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$

✓ **Proceso en Equilibrio:** $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

- ✓ La entropía es una función de estado.
- ✓ Se puede calcular la entropía absoluta con métodos calorimétricos.
- ✓ 3ª Ley de la Termodinámica:
La entropía de un cristal de un compuesto puro a 0 K es 0.
- ✓ Se define la entropía estándar (S°) a 1 atm y 25°C.

Substance	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH ₄ (methane)	186.2
C ₂ H ₆ (ethane)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

Se define la entropía estándar (ΔS_r°) de una reacción a 1 atm y 25°C



$$\Delta S_r^\circ = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)]$$

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos})$$

Si la reacción implica....

- Aumento de moléculas de gas $\Rightarrow \Delta S_r^\circ > 0$
- Disminución de moléculas de gas $\Rightarrow \Delta S_r^\circ < 0$
- Cantidad de moléculas de gas constante $\Rightarrow \Delta S_r^\circ \approx 0$
- Sólidos y líquidos $\Rightarrow \Delta S_r^\circ \approx 0$

✓ Si hay disminución de moléculas de gas, $\Delta S_r^0 < 0$:



$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot S^0(\text{CO}_2) - [2 \cdot S^0(\text{CO}) + S^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S_r^0 = 427,2 - [395,8 + 205,0] = -173,6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

✓ Si hay aumento de moléculas de gas, $\Delta S_r^0 > 0$:



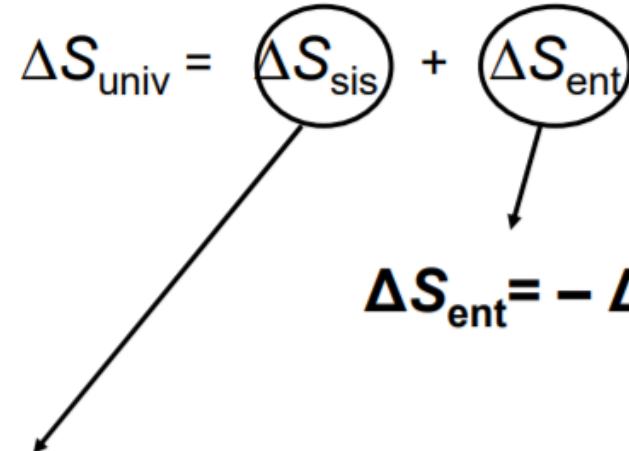
$$\Delta S_r^0 = [S^0(\text{CO}_2) + S^0(\text{CaO})] - S^0(\text{CaCO}_3)$$

$$\Delta S_r^0 = [39,8 + 213,6] - 92,9 = 160,5 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Paralelismo entre entalpía (H) y entropía (S)

- ✓ En los procesos a P constante: $Q_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}}$
- ✓ Procesos exotérmicos: $\Delta H_{\text{sist}} < 0$ $\Delta S_{\text{ent}} > 0$
- ✓ Procesos endotérmicos: $\Delta H_{\text{sist}} > 0$ $\Delta S_{\text{ent}} < 0$
- ✓ Luego, ΔS_{ent} es proporcional a $-\Delta H_{\text{sist}}$ (influye T^a_{ent}).
- ✓ El calor liberado por un proceso exotérmico varía poco la T^a_{ent} cuando ésta es alta.
- ✓ La misma cantidad de calor liberado en un entorno con T^a_{ent} baja variará más dicha T^a .

$$\Delta S_{\text{ent}} = -\Delta H_{\text{sist}} / T$$

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


$$\Delta S_{\text{ent}} = -\Delta H_{\text{sist}} / T$$

$$\Delta S_r^\circ = \sum n S^\circ (\text{productos}) - \sum m S^\circ (\text{reactivos})$$

Proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

Proceso en equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

Espontaneidad. Energía libre de Gibbs

Para un proceso espontáneo:

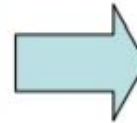
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}} / T > 0$$

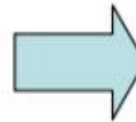
$$T \Delta S_{\text{univ}} = T \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}} > 0$$

$$- T \Delta S_{\text{univ}} = - T \Delta S_{\text{sis}} + \Delta H_{\text{sis}} > 0$$

$$\underbrace{- T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}}_{< 0}$$



Para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y a una determinada temperatura, si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}} < 0$, el proceso debe ser espontáneo



$$G = H - TS$$

Energía libre de Gibbs, G

- Contempla las tres variables de estado

$$-T \Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}$$

$$G = H - TS$$


$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T \Delta S_{\text{sis}}$$

ΔG (sentido físico): Es la energía disponible para realizar trabajo.

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química.

$\Delta G = 0$ El sistema está en equilibrio.

$\Delta G > 0$ La reacción es no espontánea. Será espontánea en la dirección opuesta.

Se define la Energía libre estándar de reacción, ΔG_r° :



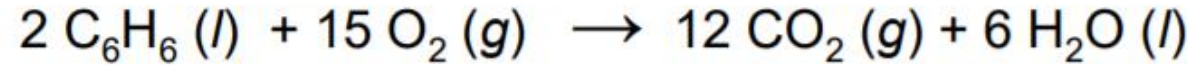
$$\Delta G_r^\circ = [c\Delta G_f^\circ C + d\Delta G_f^\circ D] - [a\Delta G_f^\circ A + b\Delta G_f^\circ B]$$

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n\Delta G_f^\circ (\text{productos}) - \Sigma m\Delta G_f^\circ (\text{reactivos})$$

ΔG_r° es el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, es decir, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar.

ΔG_f° es el cambio de energía libre resultante de la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar.

Ejemplo:



$$\Delta G_r^\circ = \sum n G_f^\circ (\text{productos}) - \sum m G_f^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \Delta G_r^\circ \text{CO}_2 + 6 \Delta G_r^\circ \text{H}_2\text{O}] - [2 \Delta G_r^\circ \text{C}_6\text{H}_6 + 15 \Delta G_r^\circ \text{O}_2]$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 (-394,4) + 6 (-237,2)] - [2 (124,5) + 15 (0)]$$

$$\Delta G_r^\circ = - 6405 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G_r^\circ < 0$ La reacción es espontánea

Ejemplo: Determinación de la variación de energía libre de Gibbs para la reacción:



Solución: Para ello utilizaremos la relación:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \\ &= -114,1 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-146,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -70,4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG
------------	------------	------------

+	+	
---	---	--

+	+	
---	---	--

+	+	La reacción es espontánea a altas T^a . A baja T^a la reacción es espontánea en sentido inverso.
---	---	--

+	-	
---	---	--

+	-	
---	---	--

+	-	ΔG es positivo. La reacción no es espontánea a ninguna T^a . Es espontánea en sentido inverso a cualquier temperatura.
---	---	--

-	+	
---	---	--

-	+	
---	---	--

-	+	ΔG es negativo. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
---	---	--

-	-	
---	---	--

-	-	
---	---	--

-	-	La reacción es espontánea a bajas T^a . A alta T^a la reacción es espontánea en sentido inverso.
---	---	--

Criterios de espontaneidad

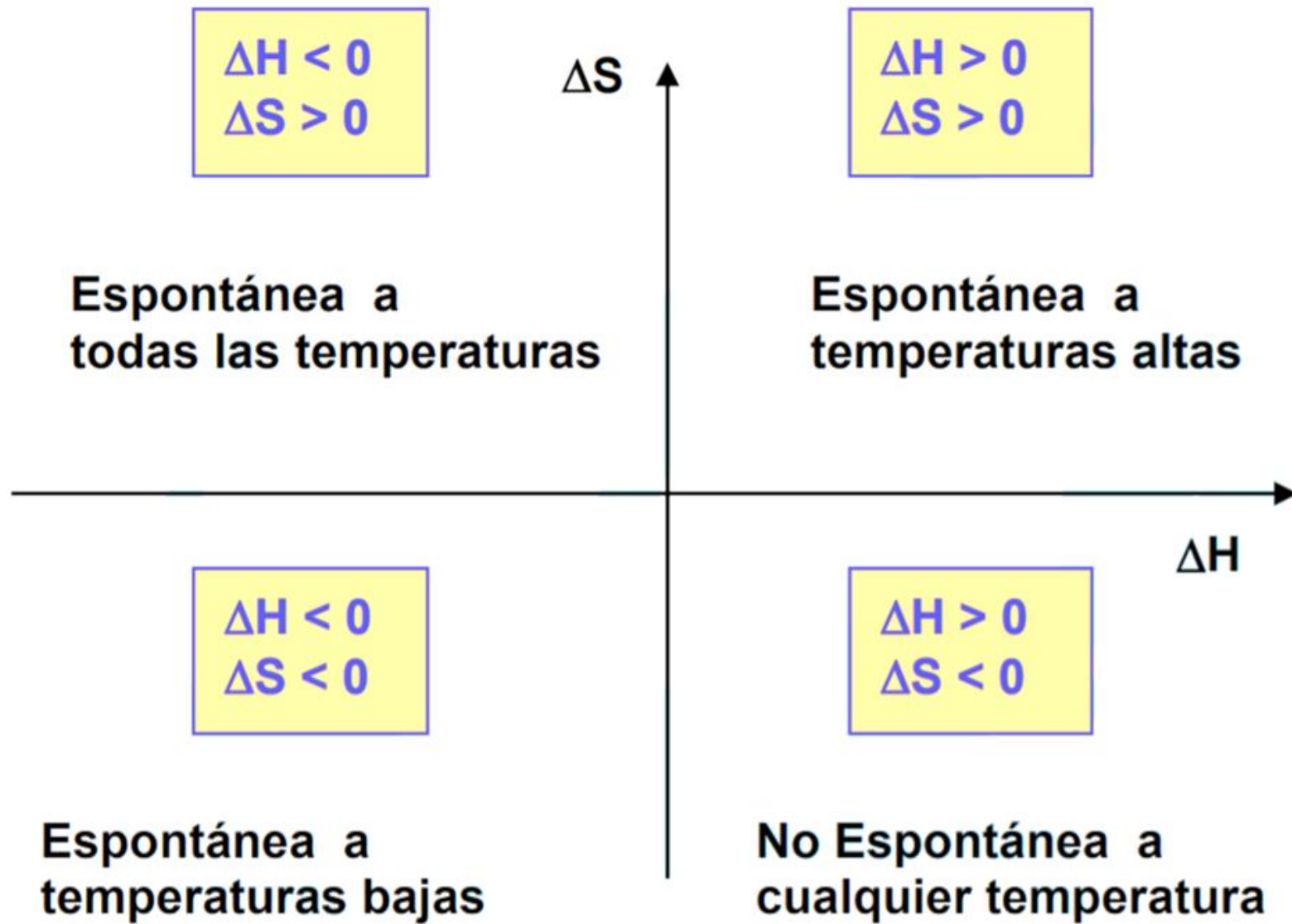
Evaluación de la espontaneidad de un proceso: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$\Delta G < 0$ Proceso espontáneo

$\Delta G = 0$ Sistema en equilibrio

$\Delta G > 0$ Proceso no espontáneo en el sentido escrito.

Entalpía	Entropía	Energía libre
$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico	$\Delta S > 0$ Aumenta el desorden	$\Delta G < 0$ siempre espontáneo
$\Delta H < 0$ Proceso exotérmico	$\Delta S < 0$ Aumenta el orden	depende de la T ★ si $ \Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$ ★ si $ \Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$
$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico	$\Delta S > 0$ Aumenta el desorden	depende de la T ★ si $ \Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$ ★ si $ \Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$
$\Delta H > 0$ Proceso endotérmico	$\Delta S < 0$ Aumenta el orden	$\Delta G > 0$ Nunca espontáneo



Concepto de repaso: Espontaneidad de los procesos químicos (II)

14. Dada la reacción: $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{SO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{S} (\text{s})$ $\Delta H = -233,54 \text{ kJ}$

- a) Calcule la entropía de esta reacción a 25 °C, en condiciones estándar.
- b) A esta temperatura, calcula el valor de la energía libre de Gibbs y si es espontánea.
- c) Determina la temperatura a la cual el proceso estará en equilibrio.

Datos: $S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 205'8$; $\text{SO}_2(\text{g}) = 248'2$; $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = 69'9$; $\text{S} (\text{s}) = 31'8$

a) Calculamos ΔS a partir de las entropías molares de cada compuesto:

$$\Delta S = \sum n \cdot S^\circ (\text{productos}) - \sum n \cdot S^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta S = (2 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{S}) - (2 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{H}_2\text{S} + 1 \text{ mol} \cdot S^\circ \text{SO}_2)$$

$$\Delta S = (2 \cdot 69,9 + 3 \cdot 31,8) - (2 \cdot 205'8 + 1 \cdot 248'2) = -424,6 \text{ J/ k} = -0,4246 \text{ kJ/ K}$$

Ojo! Si no pasas ΔS de J/ k a kJ/ K estará mal ya que ΔH está en kJ

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

$$\Delta G = -233,54 \text{ kJ} - [(298 \text{ K} \cdot (-0,4246 \text{ kJ/ K}))]$$

$\Delta G = -107 \text{ kJ}$ $\Rightarrow$ Como ΔG es negativo, el proceso es espontáneo a 25°C

c) La temperatura de equilibrio (o inversión) es la temperatura en la que el proceso está en equilibrio ($\Delta G=0$). Por lo tanto, despejando la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|} = \frac{|233,54 \text{ kJ}|}{|0,4246 \text{ kJ/K}|} = 550,02 \text{ K}$$

Es decir, 550,02 K es la temperatura que marca el cambio de espontaneidad. A esta temperatura el proceso se encuentra en equilibrio. Por debajo de esta temperatura (como el ejemplo de los 25°C) es espontánea mientras que por encima pasa a ser no espontánea.

10. Resumen

- 1- **Energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existen muchas formas de energía que se interconvierten entre sí. La ley de la conservación de la energía establece que es constante la cantidad de energía del universo.**
- 2- **Un proceso que libera calor hacia los alrededores es exotérmico. Un proceso que absorbe calor de los alrededores es endotérmico.**
- 3- **El estado de un sistema está definido por propiedades como composición, volumen, temperatura y presión. Estas propiedades se denominan funciones de estado.**
- 4- **El cambio de una función de estado de un sistema depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de la trayectoria por la que transcurrió dicho cambio. La energía es una función de estado. El trabajo y el calor no son funciones de estado.**
- 5- **La energía puede convertirse de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir (1ª Ley de la Termodinámica). La química se interesa principalmente en la energía térmica, eléctrica y mecánica, que por lo general están relacionadas con el trabajo a presión constante.**

10. Resumen

- 6- La entalpía es una función de estado. Un cambio en la entalpía ΔH es igual a $\Delta E + P \Delta V$ para un proceso a presión constante.
- 7- El cambio de entalpía es una medida del calor de reacción a presión constante.
- 8- Los calorímetros a volumen y presión constante se utilizan para medir los cambios de calor que ocurren en los procesos físicos y químicos.
- 9- La ley de Hess establece que el cambio total de entalpía en una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía en los pasos individuales que conducen a la reacción total.
- 10- La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos.
- 11- La entalpía de una reacción de combustión se conoce como Calor de combustión. Dicho calor se conoce como Poder Calorífico Absoluto (o Máximo) si en la combustión se obtiene H_2O en fase líquida, y Poder Calorífico Útil (o Mínimo) si se obtiene H_2O en fase gaseosa.

10. Resumen

- 12- La entropía se describe como una medida de las diferentes formas en que un sistema puede dispersar su energía. Cualquier proceso espontáneo debe generar un incremento neto en la entropía del universo (Segunda Ley de la Termodinámica).
- 13- La entropía estándar de una reacción química se puede calcular a partir de las entropías absolutas de los reactivos y de los productos.
- 14- La Tercera Ley de la Termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
- 15- Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
- 16- En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es < 0 para un proceso espontáneo y > 0 para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio $\Delta G = 0$.
- 17- El cambio de energía libre estándar para una reacción ΔG_r° , se obtiene a partir de las energía libre estándar de formación de los reactivos y los productos.