

Notas Termodinámica y Equilibrio

Diapositiva 1

Equilibrio químico y Termodinámica.

Diapositiva 2

Los objetivos de esta clase son:

- Definir la energía libre de Gibbs.
- Relacionar la Energía libre de Gibbs con la constante de equilibrio.
- Identificar la variación de la Energía libre de Gibbs en función del avance de la reacción.
- Calcular la dependencia de los equilibrios con la temperatura

Diapositiva 3

Como se había visto en el seminario de Termodinámica, la energía libre de Gibbs (ΔG) se define como la diferencia entre la entalpía (H) y el producto de la temperatura absoluta por la entropía (S). Cuando se aplica a cambios que sufre el sistema, la variación de energía libre de Gibbs se calcula como la variación de entalpía menos el producto de la variación de entropía por la temperatura absoluta. Como la entalpía, la temperatura absoluta y la entropía son todas funciones de estado, la variación de la energía libre de Gibbs también es una función de estado. En contraste con la variación de entropía del universo, variable que no posee restricciones, el uso de la energía libre de Gibbs como criterio de espontaneidad, sólo es válido para el sistema, a presión y temperatura constantes.

Diapositiva 4

También recordemos que la variación de energía libre de Gibbs estándar (ΔG°) se define como el cambio de energía libre que acompaña a la conversión de reactivos, en sus estados estándar, a productos, en sus estados estándar. La variación de energía libre de Gibbs estándar se calcula como la variación de entalpía estándar (ΔH°) menos el producto de la variación de entropía estándar (ΔS°) por la temperatura absoluta. En condiciones que no son del estado estándar, para predecir la dirección de la reacción se debe utilizar ΔG en vez de ΔG° . La relación entre ΔG y ΔG° está dada por una ecuación denominada isoterma de reacción, donde el cambio de energía libre de Gibbs es igual al cambio de energía libre de Gibbs estándar más un término que incluye la constante general de los gases ideales, la temperatura absoluta y el logaritmo natural del cociente de reacción. Esta ecuación indica cuánto un sistema particular, representado por ΔG , se aleja de las condiciones estándar, representado por ΔG° , siendo el factor de corrección entre ambos, el término $RT \ln Q$.

Diapositiva 5

Recuerden también, las convenciones para el estado estándar. El estado estándar se define como el estado cuando todos los componentes de la reacción se encuentran a presión estándar (1 atm). No se especifica la temperatura.

- Para un gas, el estado estándar es el gas a una presión de 1 atm.
- Para una sustancia pura en fase líquida o sólida, el estado estándar es el líquido o sólido puro.
- Para un elemento se define como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma alotrópica estable, a 1 atm y 25°C.
- Para una sustancia en solución, el estado estándar se refiere a una concentración de 1 M.

Diapositiva 6

Como vimos, la variación de energía libre de Gibbs estándar se calcula como la variación de entalpía estándar menos el producto de la variación de entropía estándar por la temperatura absoluta. Además, el cambio de energía libre de Gibbs es igual al cambio de energía libre de Gibbs estándar más un término que resulta del producto entre la constante general de los gases ideales, la temperatura absoluta y el logaritmo natural del cociente de reacción.

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores y que por definición, en el equilibrio, ΔG es igual a 0 y Q es igual a K , se pueden relacionar la energía libre de Gibbs estándar con la constante de equilibrio utilizando la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Esta ecuación permite calcular la constante de equilibrio de una reacción si se conoce el cambio de energía libre estándar. Observen que la constante de equilibrio se relaciona con el cambio de energía libre estándar y no con el cambio de energía libre (ΔG). La energía libre del sistema cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio, en tanto que ΔG° es constante para una reacción en particular a una temperatura dada.

Diapositiva 7

Conociendo el valor de ΔG° se puede calcular el valor de la constante de equilibrio elevando el número de Euler (e) a un exponente igual a menos el cociente entre ΔG° y el producto de la constante ideal de los gases y la temperatura absoluta. A partir de la relación entre ΔG° y K se puede deducir que:

- Si ΔG° es menor a 0, entonces el $\ln K$ es positivo, lo que significa que K es mayor que 1
- Si ΔG° es mayor a 0, entonces el $\ln K$ es negativo, lo que significa que K es menor que 1

Diapositiva 8

En la tabla se resumen las relaciones posibles entre ΔG° y K de acuerdo con la ecuación

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Tengan en cuenta que es el signo de ΔG y no el de ΔG° es el que determina la dirección de la espontaneidad de una reacción. El signo de ΔG° sólo indica las cantidades relativas de productos y reactivos cuando se alcanza el equilibrio.

Las 3 relaciones posibles entre ΔG° y K son:

- Si K es mayor a 1, $\ln K$ resulta mayor a 1 y por tanto ΔG° es negativo, lo que indica que en el equilibrio se ve favorecida la formación de productos.
- Si K es igual a 1, $\ln K$ resulta igual a 0 y por tanto ΔG° es igual a 0, lo que indica que en el equilibrio la formación de reactivos y productos esta igualmente favorecida.
- Si K es menor a 1, $\ln K$ resulta menor a 1 y por tanto ΔG° es positivo, lo que indica que en el equilibrio se ve favorecida la formación de reactivos.

Diapositiva 9

En el gráfico se puede observar la variación de la energía libre de Gibbs en función de la presión tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) y monóxido de dinitrógeno (NO_2) para la reacción donde el N_2O_4 se descompone para dar NO_2 . La reacción avanza espontáneamente hasta alcanzar un mínimo de energía que corresponde al equilibrio. Para un sistema en equilibrio cualquier cambio, ya sea mediante la reacción directa o la inversa, conduce a un aumento de la energía libre de Gibbs. En este gráfico se puede observar que el mínimo de energía se encuentra muy próximo a los reactivos puros lo que indica que en el equilibrio hay mayor cantidad de reactivos que de productos.

Diapositiva 10

A continuación se analizarán los gráficos de energía libre en función del grado de avance para dos tipos de reacciones.

La energía libre cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio. El valor de la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, en cambio, es constante para una reacción en particular a una temperatura dada.

Analicemos primero el gráfico donde se observa que G° de los reactivos resulta menor que G° de los productos. En este caso, ΔG° es mayor a 0, lo que indica que en el equilibrio habrá mayor cantidad de reactivos que de productos. La reacción neta hacia el equilibrio es de izquierda a derecha, es decir de reactivos a productos si Q es menor que K y de derecha a izquierda, es decir de productos a reactivos, si Q es mayor a K . En el equilibrio Q es igual a K y ΔG es igual a 0.

Diapositiva 11

Analicemos ahora el gráfico de la variación de energía libre de Gibbs en función de la avance de la reacción, donde la diferencia de lo visto en la diapositiva 10, G° de los reactivos es mayor que G° de los productos y, por tanto, ΔG° resulta menor a 0. En este caso, en el equilibrio habrá mayor cantidad de productos que de reactivos.

Diapositiva 12

Como ya vimos en la presentación (diapositiva 6) se puede calcular la constante de equilibrio de una reacción si se conoce el cambio de energía libre estándar y viceversa. Para reacciones con constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeñas, por lo general es muy difícil, conocer los valores de K midiendo las concentraciones de todas las especies reactivas. En estos casos, es mejor obtener la constante de equilibrio a partir de ΔG° . Recordemos además que, como hemos visto, ΔG° puede calcularse a partir de los valores de ΔH° y de ΔS° , por tanto resulta posible calcular K conociendo los valores de ΔS° y de ΔH° . Cuanto mayor sea ΔS° y más negativo ΔH° , mayor será el valor de K.

Diapositiva 13

La constante de equilibrio depende de la temperatura. Ya estudiamos desde un punto de vista cualitativo como se modificaba la constante de equilibrio con la variación de la temperatura. Si se quiere analizar desde un punto de vista cuantitativo como se modifica el valor de la constante de equilibrio con la temperatura, hay que tener en cuenta que, ΔG° es igual a menos el producto del logaritmo natural de la constante de equilibrio por la temperatura absoluta y la constante de los gases, y que ΔG° se puede calcular como la diferencia entre ΔH° y el producto de la Temperatura absoluta y ΔS° . Combinando ambas ecuaciones se lleva a la ecuación:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Esta ecuación permite calcular la constante de equilibrio a una temperatura determinada conociendo los valores de ΔH° y ΔS° .

Diapositiva 14

Teniendo en cuenta la ecuación vista en la diapositiva anterior, si se grafica $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura se obtiene una recta cuya pendiente será positiva o negativa dependiendo de si la reacción resulta endotérmica o exotérmica. Si la reacción es endotérmica, es decir ΔH° es positivo, la pendiente (calculada como $-\Delta H^\circ/R$) es negativa por tanto el valor de K se incrementa con el aumento de la temperatura. Si por el contrario, ΔH° es negativo, la pendiente es positiva por tanto el valor de K disminuye con el incremento de la temperatura.

Diapositiva 15

Como la constante de equilibrio depende de la temperatura, a dos temperaturas diferentes los valores de las constantes de equilibrio son diferentes.

Si se trabaja a 2 temperaturas diferentes (T_1 y T_2), haciendo la diferencia entre las ecuaciones que relacionan el $\ln K$ con la inversa de la temperatura a cada una de las temperaturas, se llega a una expresión matemática final que es la ecuación de van't Hoff.

Ecuación de van't Hoff $\ln K_2/K_1 = -\Delta H^\circ/R (1/T_2 - 1/T_1)$

De acuerdo con esta ecuación el cociente entre las constantes de equilibrio a 2 temperaturas diferentes se calcula como menos el producto de la diferencia entre las inversas de las temperaturas y el cociente entre la variación de entalpía estándar y la constante de los gases.

Esta ecuación permite calcular la constante de equilibrio a una temperatura determinada si se conoce la constante de equilibrio a otra temperatura y la variación de entalpía estándar para una reacción determinada.

Si T_2 es mayor a T_1 y la reacción es endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), K_2 resultará mayor que K_1 . Si en cambio T_2 es mayor a T_1 pero la reacción es exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), K_2 será menor que K_1 .