

Transformaciones químicas

Andrés Cedillo, AT-250

cedillo@xanum.uam.mx

www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

7. Espontaneidad de una reacción

- 7.1. Procesos espontáneos
- 7.2. Entropía
- 7.3. Energía libre
- 7.4. Energía libre estándar de reacción
- 7.5. Constante de equilibrio
- 7.6. Reacciones acopladas

7.1. Procesos espontáneos

Un proceso es **espontáneo** si ocurre en forma natural. Así, el proceso inverso no puede ocurrir.

Por ejemplo, a 25 °C:



Además, los procesos inversos no ocurren!

7.2. Entropía

- La **entropía** (S) es una propiedad de estado.
 - Normalmente se incrementa si es estado final es más “desordenado”.
 - $\Delta S_{\text{fus}} > 0$, $\Delta S_{\text{vap}} > 0$.
 - Normalmente se incrementa al aumentar la temperatura.
 - Tiene unidades de energía/temperatura, $J K^{-1}$.

7.2. Entropía ...2

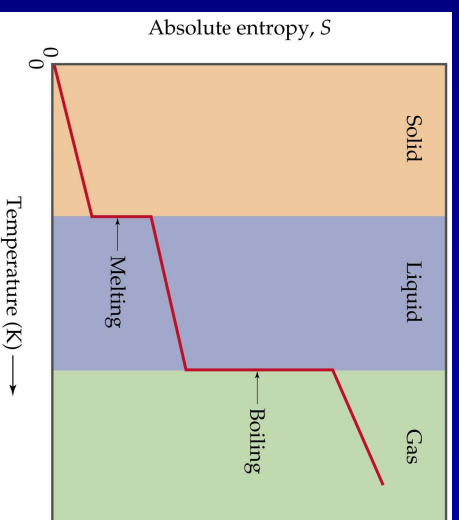
$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Cuando la presión es constante,

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

y para un cambio de fase,

$$\Delta S_{TF} = \frac{\Delta H_{TF}}{T_{TF}}$$



7.2. Entropía ...3

La 2ª ley de la termodinámica establece que, en un proceso espontáneo, la entropía del universo debe de **aumentar**.

$$\Delta S_{univ} > 0$$
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{medio}$$

En un sólido puro, en estado cristalino perfecto, la entropía es cero a $T = 0 \text{ K}$. (3ª ley)

$$\Delta S(0 \text{ K} \rightarrow T) = S(T) - S(0 \text{ K}) = S(T).$$

7.2. Entropía ...4

La **entropía molar estándar** es la entropía de un mol de compuesto a 1 *bar* y temperatura

T, S_T° .

- $S^\circ(\text{elemento}) \neq 0$.
- $S^\circ(\text{compuesto}) \geq 0$.
- $S^\circ(\text{ion})$ puede ser negativa, pues es relativa a $S^\circ(\text{H}^+) = 0$.

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

7.2. Entropía ...5

Ejemplo. Calcule la entropía de reacción de $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= 2 \text{ mol } S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2 \text{ mol } S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - 1 \text{ mol } S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 2 \text{ mol } 69.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \text{ mol } 130.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad - 1 \text{ mol } 205.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -326.4 \text{ J K}^{-1}. \end{aligned}$$

Ejercicio. Calcule la entropía de reacción de las reacciones,

- $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{OH}^-(\text{ac})$,
- la combustión de un mol de metano, $\text{CH}_4(\text{g})$.

	$S^\circ/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	83.4	$\text{O}_2(\text{g})$ 205.0
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	-53.1	$\text{CH}_4(\text{g})$ 186.2
$\text{OH}^-(\text{ac})$	-10.8	$\text{CO}_2(\text{g})$ 213.6
$\text{H}_2(\text{g})$	130.6	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 69.9

7.3. Energía libre

Calcular la entropía del universo es complicado.

La **energía libre**, $G = H - TS$, es una función de estado que, a **T y P cte.**, es un criterio de espontaneidad.

- $\Delta G < 0$, proceso espontáneo;
- $\Delta G > 0$, proceso no espontáneo;
- $\Delta G = 0$, sistema en equilibrio.

7.3. Energía libre ...2

A **T constante**,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

por lo que $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$ favorecen la espontaneidad.

Cuando **T y P son constantes**, $\Delta G < 0$ representa el **trabajo máximo no volumétrico** que se puede extraer de un sistema.

Ejercicio. Para la reacción $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{F}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{HF} (\text{g})$, a 25°C y 1.00 atm , $\Delta H_r = 271.1 \text{ kJ}$ y $\Delta S_r = 7.0 \text{ J K}^{-1}$. Calcule la energía libre de reacción.

7.4. Cambios de energía libre estándar

La condición estándar para una sustancia pura es $P^\circ = 1 \text{ bar}$, mientras que para una disolución $C^\circ = 1 \text{ M}$.

Las tablas termodinámicas reportan propiedades en el estado estándar a 25°C .

Ejercicio. Al disolver sulfato de calcio en agua para formar una disolución en condición estándar, $\Delta H^\circ = -18.0 \text{ kJ}$ y $\Delta S^\circ = -139.7 \text{ J K}^{-1}$. Calcule ΔG° .

Ejercicio. Para el proceso $\text{AgCl (s)} \rightarrow \text{Ag}^+ \text{ (ac)} + \text{Cl}^- \text{ (ac)}$, $\Delta G^\circ = 55.7 \text{ kJ}$. Indique si el proceso es espontáneo.

7.4. Cambios de energía libre estándar ...2

La energía libre de formación es el valor de ΔG para una reacción de formación. Así

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

Ejercicio. Calcule la energía libre de la reacción $\text{CaSO}_4 \text{ (s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{ (ac)} + \text{SO}_4^{2-} \text{ (ac)}$.

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ &= 1 \text{ mol } \Delta G_f^\circ(\text{Ca}^{2+}(\text{ac})) + 1 \text{ mol } \Delta G_f^\circ(\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})) \\ &\quad - 1 \text{ mol } \Delta G_f^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s})) \\ &= 1 \text{ mol }(-553.6 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1 \text{ mol }(-744.5 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - 1 \text{ mol }(-1321.8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 23.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

7.5. Constante de equilibrio

La **constante de equilibrio** (K_{eq}) es el producto de presiones y concentraciones de productos y reactivos, cada uno **elevado a su coeficiente estequiométrico**, que siempre toma el mismo valor para el estado de equilibrio de una reacción. Los **productos aparecen en el numerador** y los **reactivos en el denominador**.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}}$$

7.5. Constante de equilibrio ...2

En la constante de equilibrio:

para un gas aparece su presión parcial,
para un soluto aparece su concentración;
para un sólido o líquido puro, $X = 1$.

Ejercicio. Calcule la constante de equilibrio de la reacción
 $\text{CaSO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} (\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{ac})$.

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \exp (-\Delta G_r^\circ / RT) = 7.0 \times 10^{-5} \\ &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] / X_{\text{CaSO}_4} \\ &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

7.6. Reacciones acopladas

Al igual que con la entalpía, al combinar reacciones, las energías libres de reacción también se combinan.

Ejemplo. Los seres vivos acoplan reacciones espontáneas a procesos no espontáneos para realizar sus procesos vitales.

A 25 °C, la reacción



no es espontánea, pero la oxidación de la glucosa sí lo es,



Así, el proceso de oxidación de la glucosa permite obtener 38 moléculas de ATP por cada molécula de glucosa consumida,

