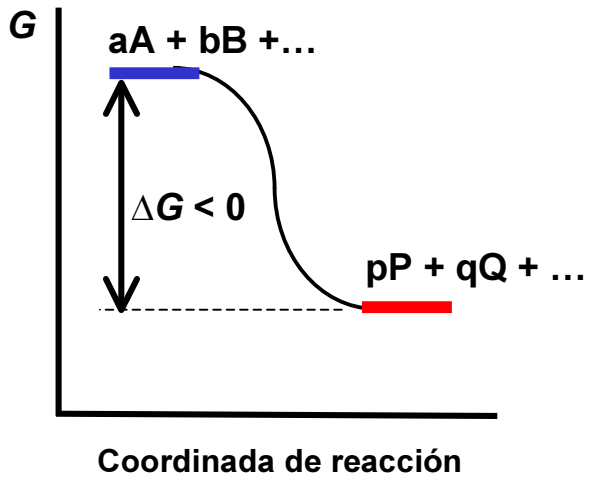
Reacciones químicas espontáneas

La segunda ley de la termodinámica establece que la dirección un cambio espontáneo en el sistema a *T* y *p* constantes es aquel que produce una disminución de la **energía libre del sistema: $\Delta G < 0$**.

Esto también es aplicable a **reacciones químicas espontáneas irreversible:**



$aA + bB + \ldots\ldots \rightarrow pP + qQ + \ldots\ldots \qquad \Delta G_r < 0$

Reacciones con $\Delta G_r < 0$ son denominadas **exergónicas.**

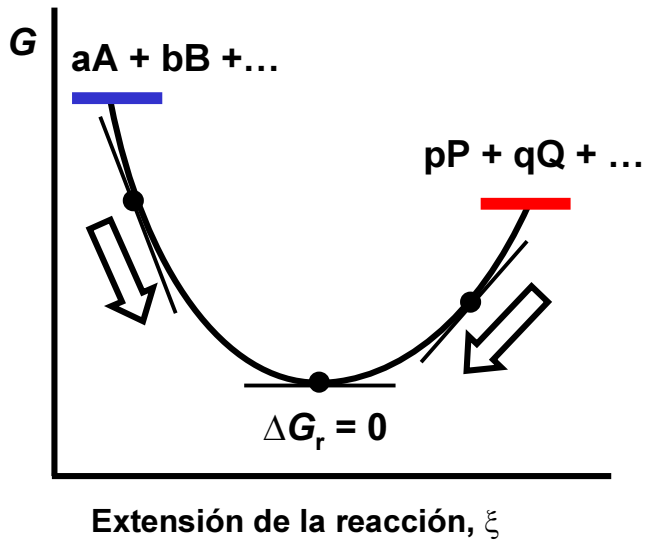
En cambio, la reacción inversa es denominada **endergónica ($\Delta G_r > 0$) :**

$pP + qQ + \ldots\ldots \rightarrow aA + bB + \ldots\ldots \qquad \Delta G_r > 0$

Las reacciones endergónicas **no son espontáneas**

Equilibrio químico y ΔG

Muchas reacciones químicas se producen en un dirección dada, pero no se alcanza la conversión total de reactivos en productos. Es este caso se dice que la reacción alcanzó el estado de **equilibrio,** donde la composición final del sistema contiene tanto reactivos y productos: $aA + bB\ldots \leftrightarrows pP + qQ \ldots \quad \Delta G_r$



$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_P \ldots - \mu_A \ldots$$

Si se considera un cambio infinitesimal de reactivos transformándose a productos:

$$dn_A = -\,d\xi \ldots;\ \ dn_P = +\,d\xi$$

donde ξ = extensión de la reacción [=] mol.
El cambio de energía libre de la reacción es:

$$dG = \mu_A dn_A \ldots + \mu_P dn_P + \ldots = -\,\mu_A\, d\xi \ldots + \mu_P\, d\xi =$$

$$dG = (\mu_P \ldots - \mu_A \ldots) d\xi \quad \Rightarrow$$

Puede interpretarse que ΔG_r es la diferencia de los potenciales químicos de los productos y reactivos a la composición de la mezcla de la reacción.

Equilibrio químico de gases ideales

Si los componentes de la reacción son gases ideales: A(g) ⇆ P(g)

$$\Delta G_r = \mu_B - \mu_A = \left(\mu_B^o + RT\ln\frac{p_B}{p^o}\right) - \left(\mu_A^o + RT\ln\frac{p_A}{p^o}\right) = \Delta G_r^o + RT\ln\frac{p_B}{p_A}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT\ln Q \quad \text{donde} \quad Q = \frac{p_B}{p_A} = \text{cociente de reacción} \begin{cases} Q = 0 \ \text{(A puro)} \\ Q = \infty \ \text{(B puro)} \end{cases}$$

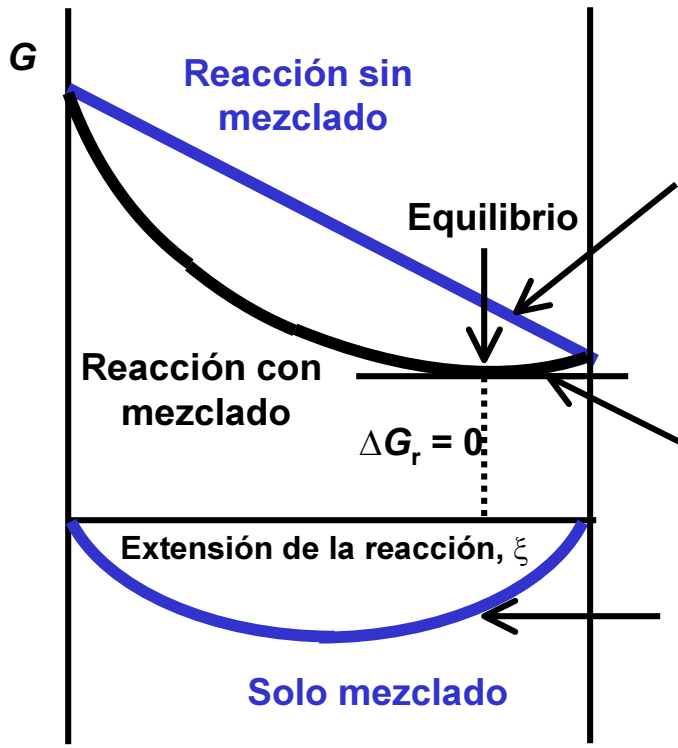
En el equilibrio $\Delta G_r = 0$ y si escribimos Q como K, tenemos que:

$$0 = \Delta G_r^o + RT\ln K \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta G_r^o = -RT\ln K} \quad \text{con} \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{equilibrio}$$

$$\Delta G_r^o = -RT\ln K \quad \begin{cases} \Delta G_r^o > 0 \ \Rightarrow \ K < 1 \\ \text{(reacción desplazada hacia } \textbf{reactivos}\text{)} \\ \\ \Delta G_r^o < 0 \ \Rightarrow \ K > 1 \\ \text{(reacción desplazada hacia } \textbf{productos}\text{)} \end{cases}$$

Equilibrio químico de gases ideales

Considere el caso : A(g) ⇆ B(g)



$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

$$\Delta G_{r,total} = \Delta G_r + \Delta G_{mez}$$

$$\Delta G_{mez} = nRT\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$$

El caso general de equilibrio químico

Considere la reacción : $2A + 3B \leftrightarrows C + 2D$

Cuando la reacción avanza en $d\xi$, el cambio en la cantidad de reactivos y productos: $dn_A = -2d\xi$; $dn_B = -3d\xi$; $dn_C = +d\xi$; $dn_D = +2d\xi$

El cambio de energía libre es:

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_C\, dn_C + \mu_D\, dn_D = (\mu_C + 2\mu_D - 2\mu_A - 3\mu_B)d\xi$$

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_J \nu_J \mu_J$$

Si consideramos que: $\mu_J = \mu_J^o + RT \ln a_J$

Sustituyendo μ_J y reorganizando: $\Delta G_r = \mu_C^o + 2\mu_D^o - 2\mu_A^o - 3\mu_B^o + RT \ln\left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right)$

con $Q = \left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right)$

En el equilibrio, $\Delta G_r = 0 \Rightarrow$ $K = \left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right)_{equilibrio}$

En términos generales $\Rightarrow$ $\boxed{K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J}\right)_{equilibrio}}$

Con ν_J = coeficiente estequiométrico (positivo para productos y negativo para reactivos)

La constante de equilibrio *K*

La constante de equilibrio *K* expresada en función de actividades o fugacidades se denomina **constante de equilibrio termodinámica**. Como las actividades y fugacidades son cantidades **adimensionales** ⇒ la ***K* es adimensional**

En el caso de equilibrios en condiciones diluídas, la constante de equilibrio termodinámica se expresa en función de concentraciones o presiones, ya que:

$a_J \rightarrow [J]$ si $\gamma_J \rightarrow 1$ ó $a_J \rightarrow x_J$ si $\gamma_J' \rightarrow 1$ y $f_J \rightarrow p_J$ si $\phi_J \rightarrow 1$

(La magnitud de γ depende de la definición de la actividad en función de fracciones molares o concentraciones molares o molales).

Considere la reacción : $2A + 3B \leftrightarrows C + 2D$

Luego la constante de equilibrio termodinámica se expresa como:

$$K = \left(\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3}\right) = \left(\frac{\gamma_C \gamma_D^2}{\gamma_A^2 \gamma_B^3}\right) \times \left(\frac{x_C x_D^2}{x_A^2 x_B^3}\right) = K_\gamma K_x$$

$K \rightarrow K_x$ cuando $K_\gamma \rightarrow 1$ si $K_x \rightarrow 0$ (soluciones diluídas)

Propiedades de la constante de equilibrio *K*

Considerando que: $\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$ se deduce que:

$$K = e^{-\Delta H_r^o / RT} e^{\Delta S_r^o / R}$$

- Reacción **endotérmica,** $\Delta H_r^o > 0$ disminuye el valor de *K* (el equilibrio se desplaza hacia reactivos)
- Reacción con **aumento de entropía**, $\Delta S_r^o > 0$ aumenta el valor de *K* (el equilibrio se desplaza hacia productos).

Efecto de la presión sobre *K*

$\Delta G_r^o = -RT \ln K$ $\Rightarrow$ el valor de *K* solo depende de ΔG_r^o y de *T*

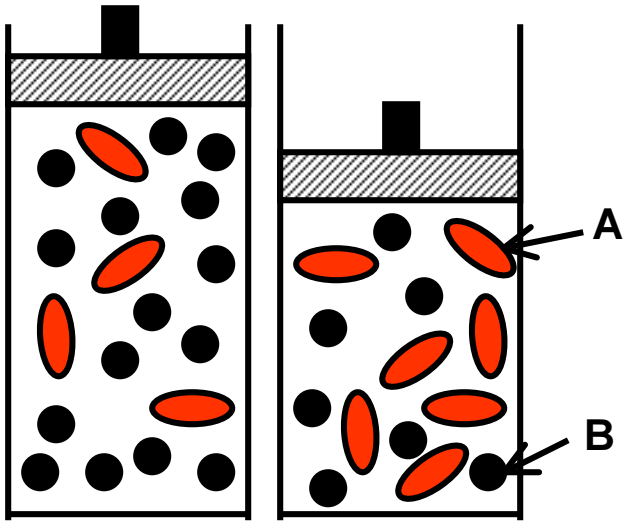
Como ΔG_r^o está definido a la presión estándar a p^o = 1 bar se concluye que *K* es independiente de *p* si *T* = cte:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0$$

Efecto de la presión sobre *K*

Sin embargo la composición del equilibrio puede depender de la presión.

Considere la reacción en fase gaseosa: A ⇆ 2B



$$K = \frac{\left(p_B / p^o\right)^2}{\left(p_A / p^o\right)} = \frac{p_B^2}{p_A p^o} = \frac{x_B^2 p_T^2}{x_A p_T p^o} = \frac{x_B^2}{x_A} \times \frac{p_T}{p^o}$$

Si la p_T aumenta el cociente x_B^2/x_A debe disminuir para compensar el cambio y mantener constante el valor *K*.

Para eso el equilibrio se **desplaza** hacia la formación de A (dímero) de tal forma de disminuir el n° de moles de las especies gaseosas.

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio y se lo somete a una perturbación, el sistema responde en el sentido que tienda a cancelar el efecto de la perturbación (**Principio de Le Chatelier**).

Efecto de la temperatura sobre *K*

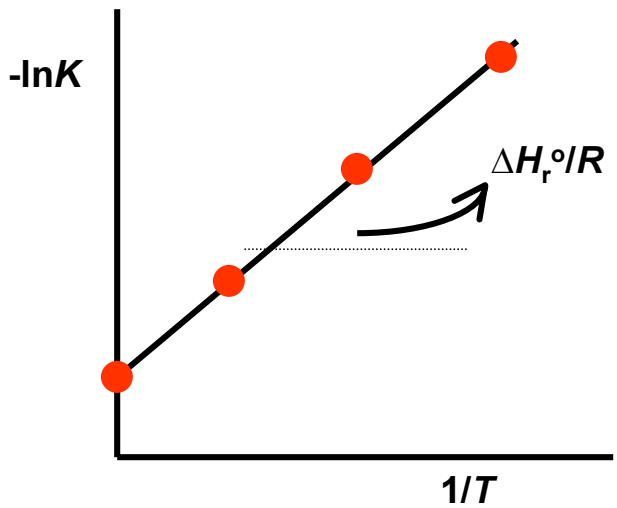
$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^o}{RT} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\ln K}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d\left(\Delta G_r^o/T\right)}{dT} = \frac{1}{R}\frac{\Delta H_r^o}{T^2}$$

Ec. de Gibbs-Helmholtz

$$\text{ó} \quad \frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}$$

Para **reacciones exotérmicas:** el aumento de *T* favorece la formación de reactivos (reacción inversa)

Para **reacciones endotérmicas:** el aumento de *T* favorece la formación de productos (reacción inversa)



Este es el método no-calorimétrico para determinar ΔH_r^o.

Si la dependencia de ΔH_r^o con *T* no es importante los gráficos son lineales.