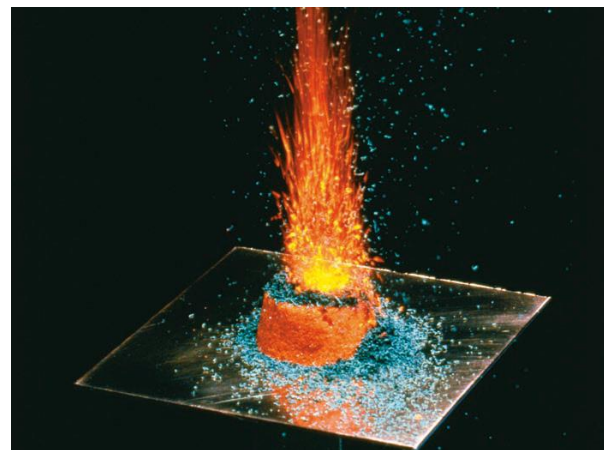


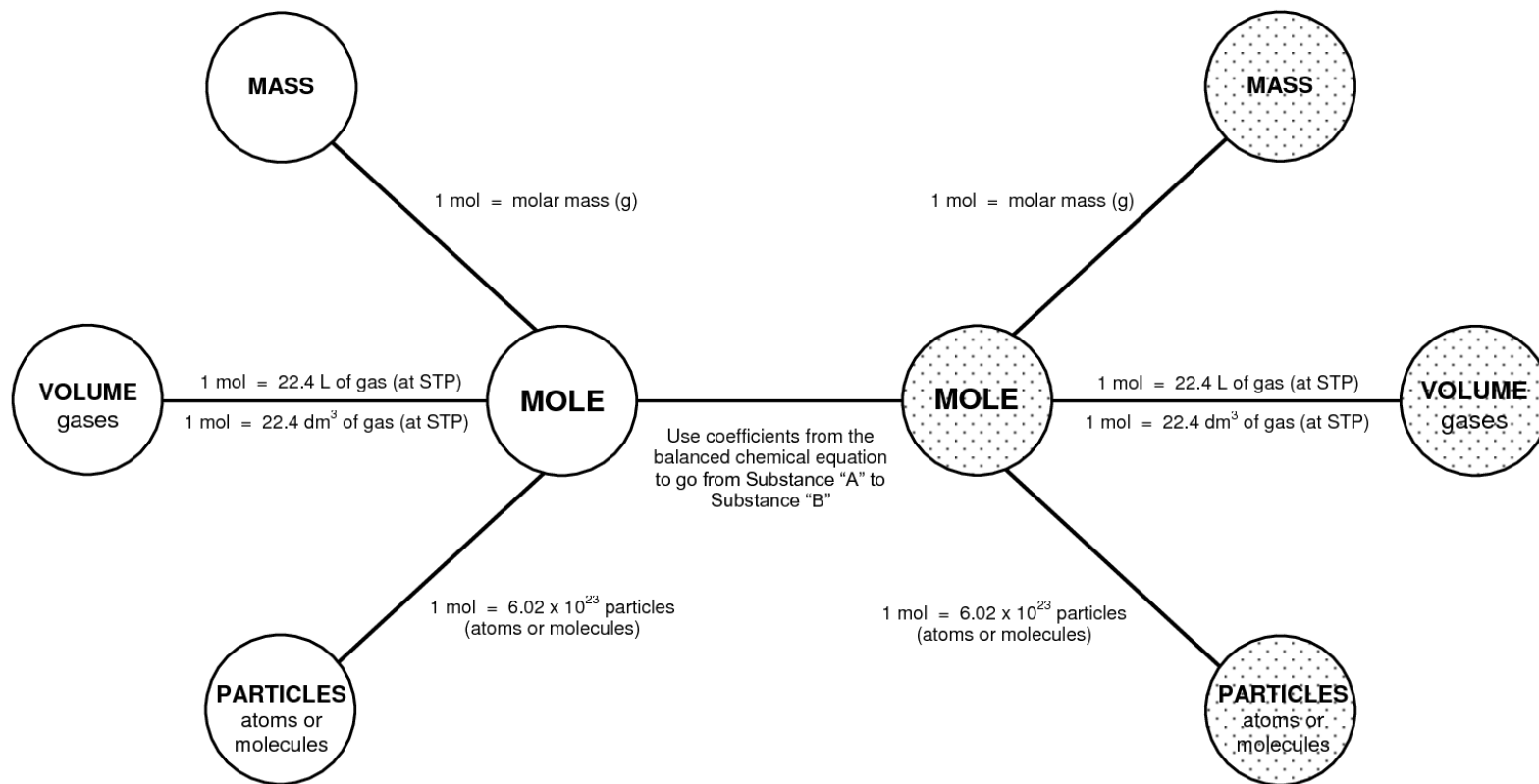
Tema 4: Cinética y termodinámica química

- 4.1 Reacciones químicas y ecuación química
- 4.2 Cinética química: velocidad de una reacción
- 4.3 Efecto de la concentración en la velocidad de reacción.
Ecuación de velocidad
- 4.4 Relación entre concentración de reactivos y tiempo
 - 4.4.1 Reacciones de primer orden
 - 4.4.2 Reacciones de segundo orden
 - 4.4.3 Reacciones de orden cero
- 4.5 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción.
Ecuación de Arrhenius y energía de activación
- 4.6 Teoría de las colisiones en cinética química
- 4.7 Catálisis



Cálculos estequiométricos

La química estudia los cambios en las fuerzas que mantienen unidos a átomos y moléculas.



Cinética y termodinámica química

¿Qué tan rápido ocurren las reacciones químicas?

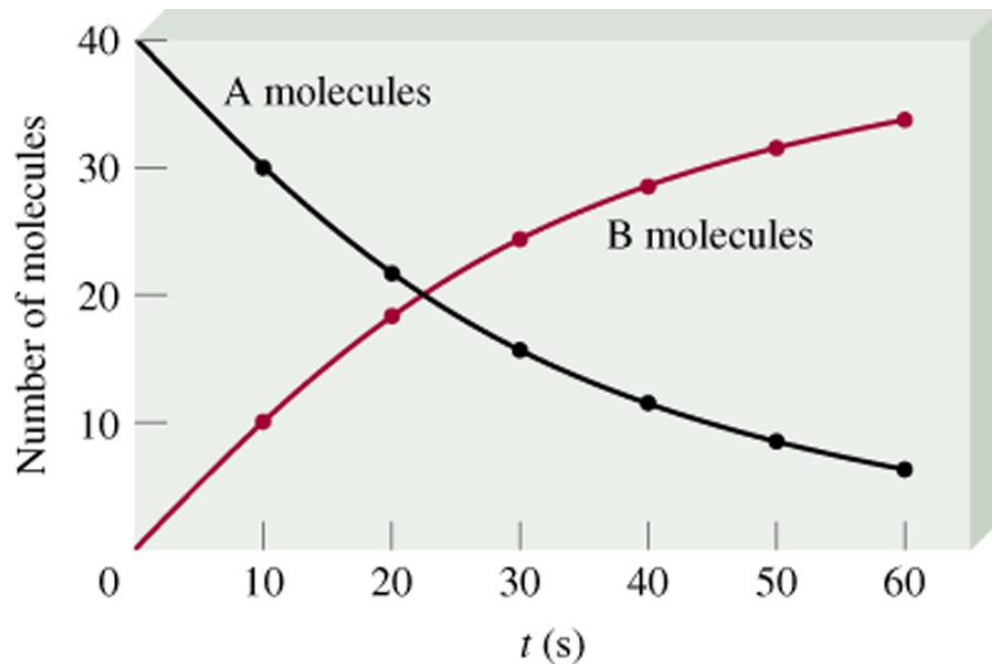
La Cinética Química es la rama de la química que estudia cuantitativamente la **rapidez de una reacción química** y el estudio de los factores que determinan o controlan la rapidez de este cambio químico.

¿Qué tan favorable es el cambio químico desde el punto de vista energético?

La Termodinámica Química es la rama de la química que estudia cuantitativamente los **intercambios energéticos** que acompañan a los procesos físicos (cambios de estado) y químicos (reacciones químicas).



Velocidad de una reacción



$$\text{Tasa de conversión de A} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$\text{Tasa de conversión de B} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Tasa de conversión = velocidad

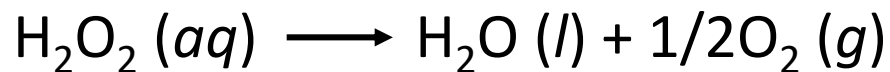


Factores que afectan a la velocidad de una reacción

- 1) **La concentración de los reactivos** → Ecuación de velocidad
- 2) **La temperatura** → Ecuación de Arrhenius
- 3) **El empleo de catalizadores** → Disminución de la energía de activación



Velocidad promedio y velocidad instantánea



Descomposición del H_2O_2

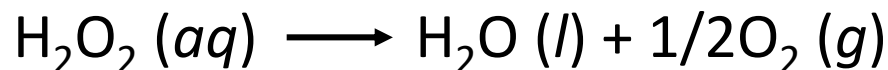
Tiempo, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

Una velocidad promedio se obtiene dividiendo la variación de la concentración de un reactivo en un intervalo de tiempo concreto. Igualmente, puede calcularse la velocidad promedio global, si se tiene en cuenta todo el proceso.

$$\text{Velocidad promedio} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$



Velocidad promedio y velocidad instantánea



Descomposición del H_2O_2

Tiempo, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

Una velocidad promedio se obtiene dividiendo la variación de la concentración de un reactivo en un intervalo de tiempo concreto. Igualmente, puede calcularse la velocidad promedio global, si se tiene en cuenta todo el proceso.

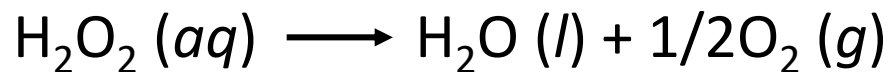
$$\text{Velocidad promedio} = - \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Ejemplo:

$$V_{m(0-200\text{ s})} = \frac{-(2,01 - 2,32) \text{ M}}{(200 - 0) \text{ s}} = 1,55 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$



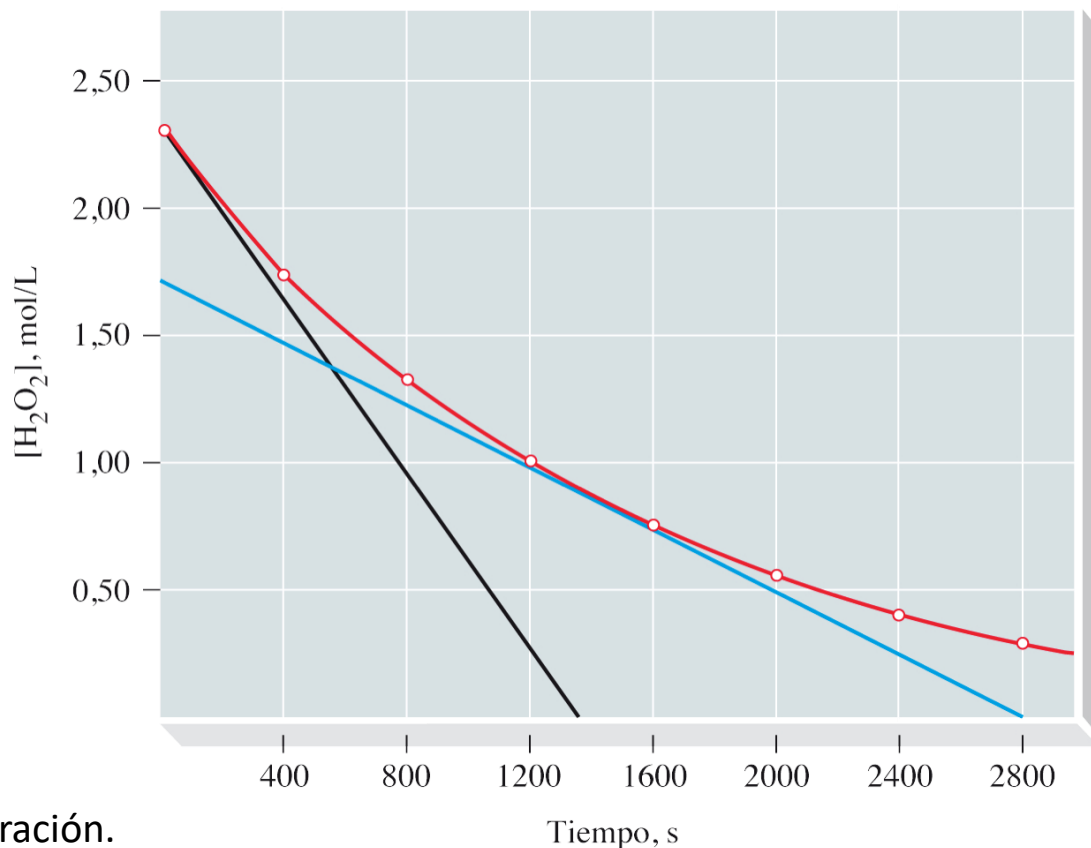
Velocidad promedio y velocidad instantánea



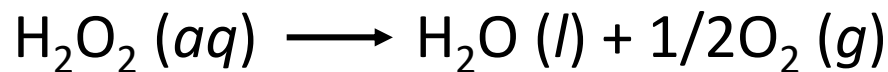
Descomposición del H_2O_2

Tiempo, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

La **velocidad instantánea** es la calculada a un tiempo t a partir de pendiente de la tangente a la curva de variación de la concentración.



Velocidad promedio y velocidad instantánea

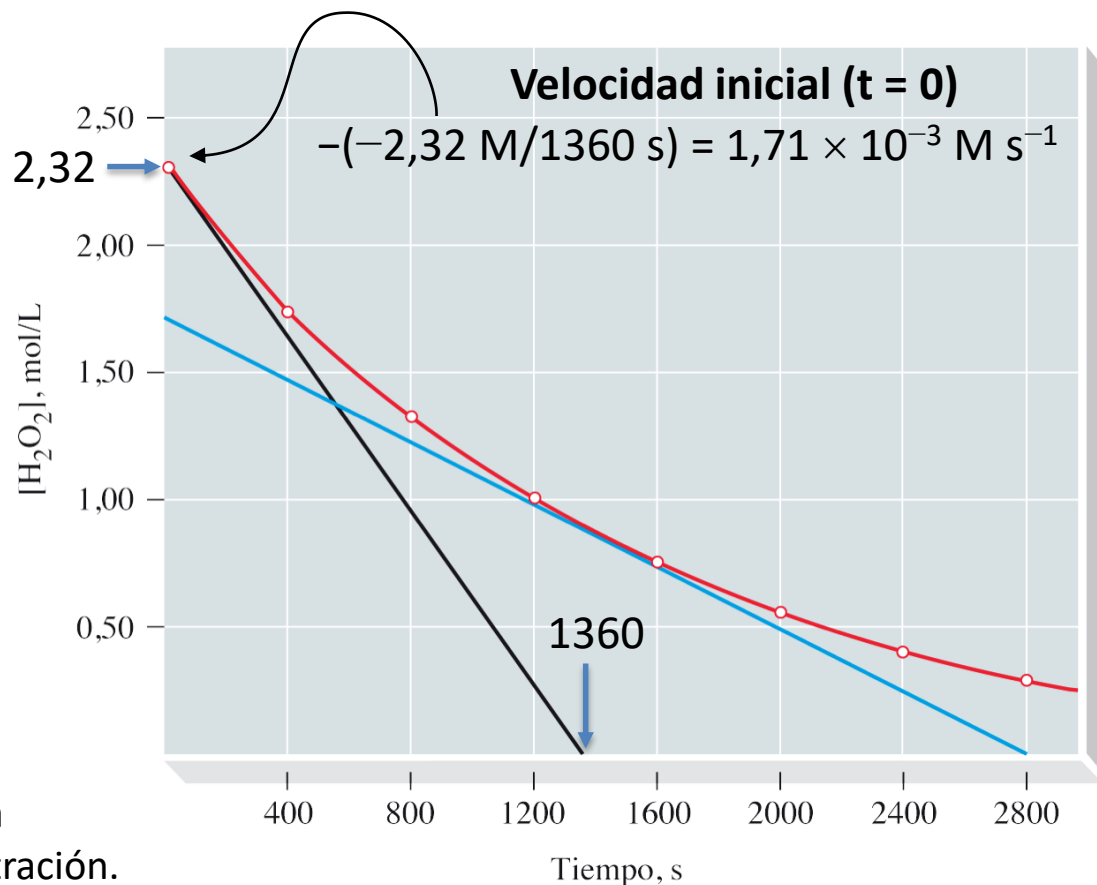


Descomposición del H_2O_2

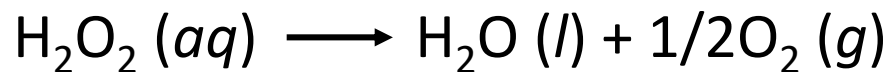
Tiempo, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M
-----------	------------------------------

0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

La **velocidad instantánea** es la calculada a un tiempo t a partir de pendiente de la tangente a la curva de variación de la concentración.



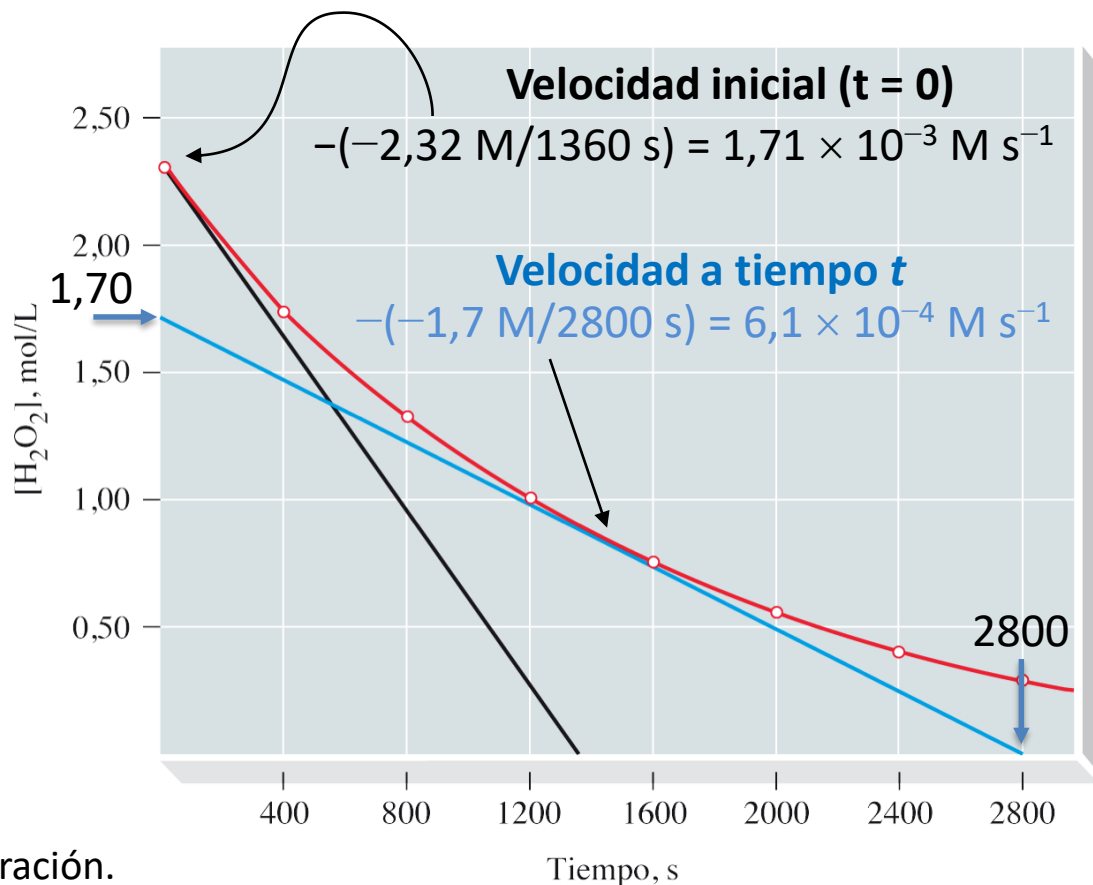
Velocidad promedio y velocidad instantánea



Descomposición del H_2O_2

Tiempo, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

La **velocidad instantánea** es la calculada a un tiempo t a partir de pendiente de la tangente a la curva de variación de la concentración.



Constante y ecuación de velocidad

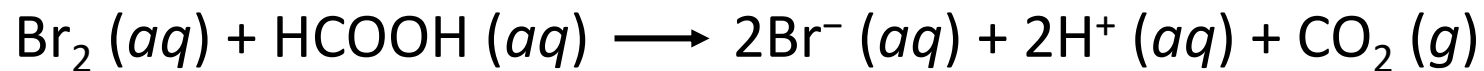
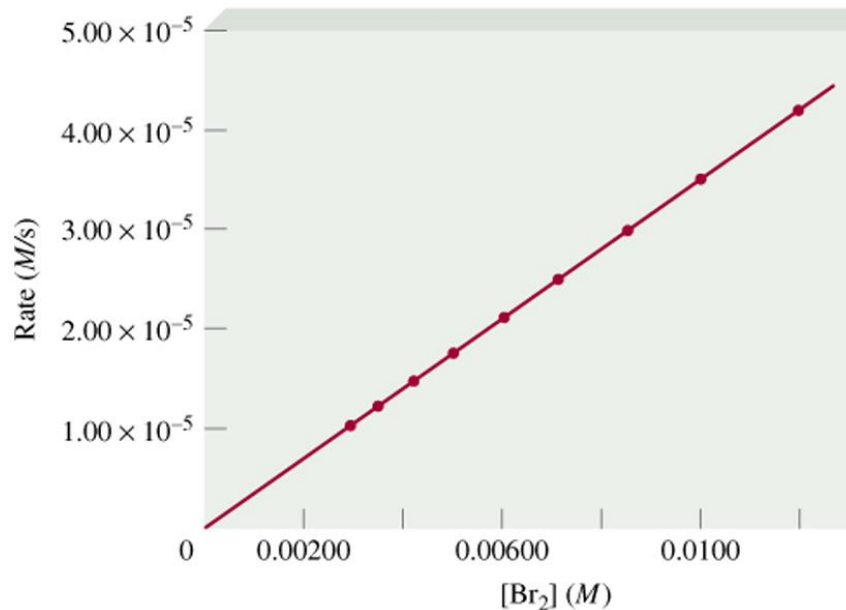


Table 13.1 Rates of the Reaction between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}

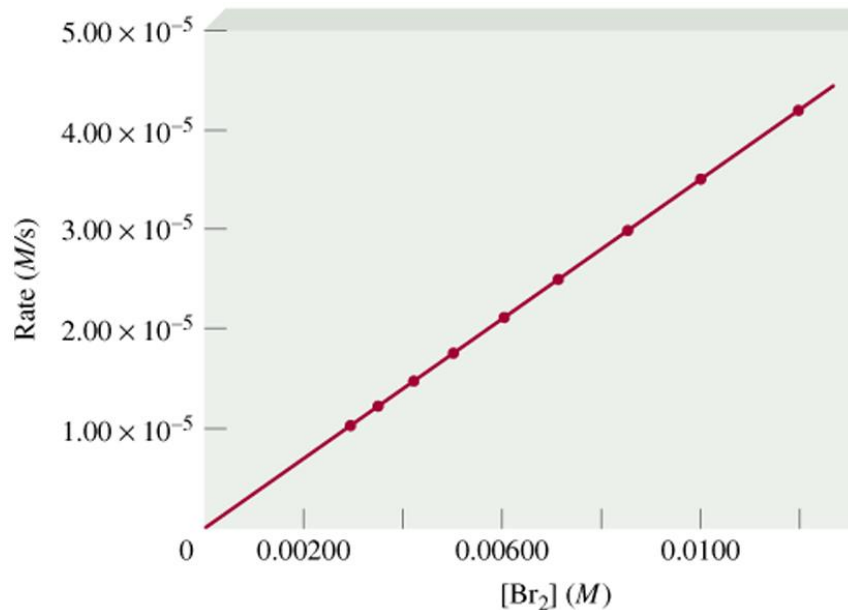


Constante y ecuación de velocidad



Table 13.1 Rates of the Reaction between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}



velocidad \propto [Br₂]



velocidad = k [Br₂]

Ecuación de velocidad

cte. de velocidad



Constante y ecuación de velocidad

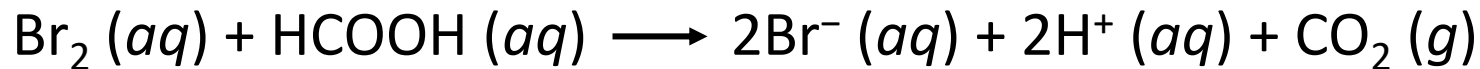
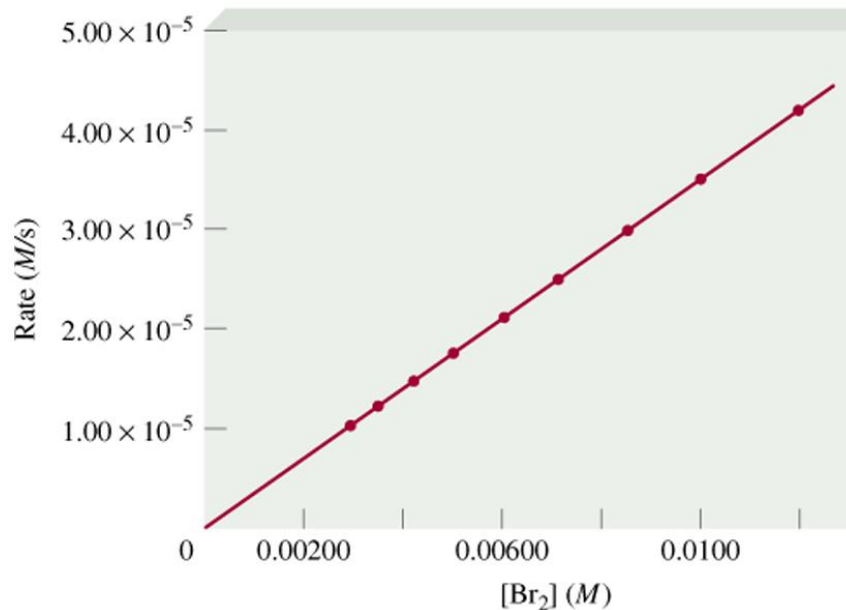


Table 13.1 Rates of the Reaction between Molecular Bromine and Formic Acid at 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}



velocidad \propto [Br₂]



velocidad = k [Br₂]

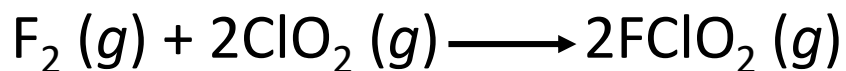
Ecuación de velocidad

cte. de velocidad



Método de las velocidades iniciales

Tiene en cuenta las velocidades iniciales para la determinación de la ecuación de velocidad.



$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Con $x + y =$ **orden total de la reacción**

Será de orden x con respecto a F_2 e y con respecto a ClO_2

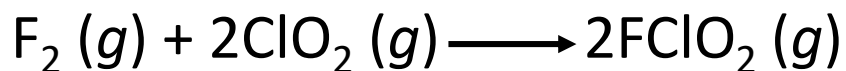
Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

	$[\text{F}_2](M)$	$[\text{ClO}_2](M)$	Initial Rate (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}



Método de las velocidades iniciales

Tiene en cuenta las velocidades iniciales para la determinación de la ecuación de velocidad.



$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Con $x + y =$ orden total de la reacción
Será de orden x con respecto a F_2 e y
con respecto a ClO_2

Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

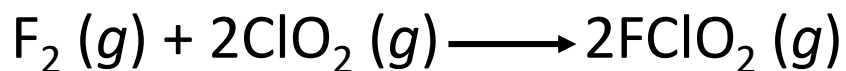
	$[\text{F}_2](M)$	$[\text{ClO}_2](M)$	Initial Rate (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

$$v = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$



Método de las velocidades iniciales

Tiene en cuenta las velocidades iniciales para la determinación de la ecuación de velocidad.



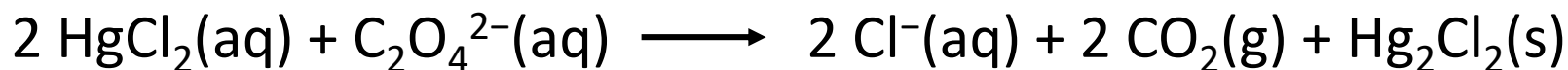
$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Con $x + y =$ orden total de la reacción
Será de orden x con respecto a F_2 e y
con respecto a ClO_2

Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

	$[\text{F}_2](M)$	$[\text{ClO}_2](M)$	Initial Rate (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

$$v = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$



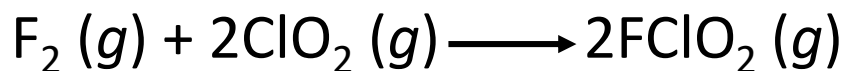
$$\text{velocidad} = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Experimento	$[\text{HgCl}_2], M$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], M$	Velocidad inicial, $M \text{ min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0,105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0,15$	$R_1 = 1,8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0,105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0,30$	$R_2 = 7,1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0,052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0,30$	$R_3 = 3,5 \times 10^{-5}$



Método de las velocidades iniciales

Tiene en cuenta las velocidades iniciales para la determinación de la ecuación de velocidad.



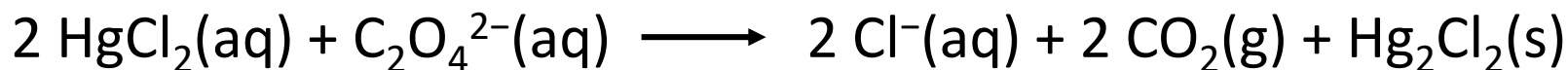
$$\text{velocidad} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y$$

Con $x + y =$ orden total de la reacción
Será de orden x con respecto a F_2 e y
con respecto a ClO_2

Table 13.2 Rate Data for the Reaction between F_2 and ClO_2

	$[\text{F}_2](M)$	$[\text{ClO}_2](M)$	Initial Rate (M/s)
1.	0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2.	0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3.	0.20	0.010	2.4×10^{-3}

$$v = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

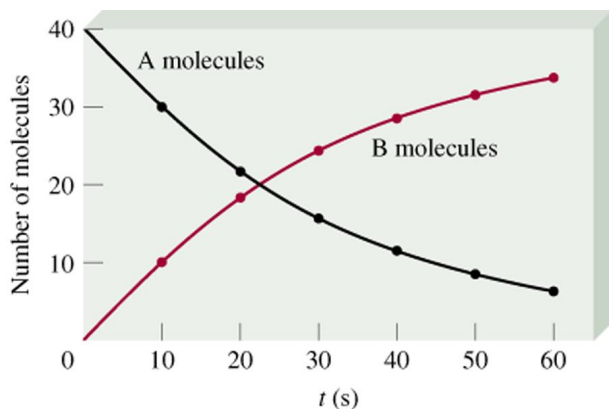


$$\text{velocidad} = k[\text{HgCl}_2]^m[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n \longrightarrow v = k[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

Experimento	$[\text{HgCl}_2], M$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], M$	Velocidad inicial, $M \text{ min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0,105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0,15$	$R_1 = 1,8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0,105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0,30$	$R_2 = 7,1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0,052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0,30$	$R_3 = 3,5 \times 10^{-5}$



Relación entre concentración y tiempo: Reacciones de primer orden



La cinética de una reacción es de orden uno cuando la velocidad de conversión depende de la concentración de uno de los reactivos. Se puede escribir entonces:

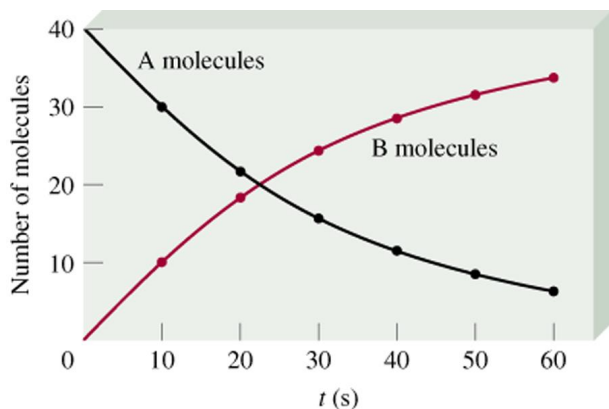
$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

Integrando:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \quad \longrightarrow \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



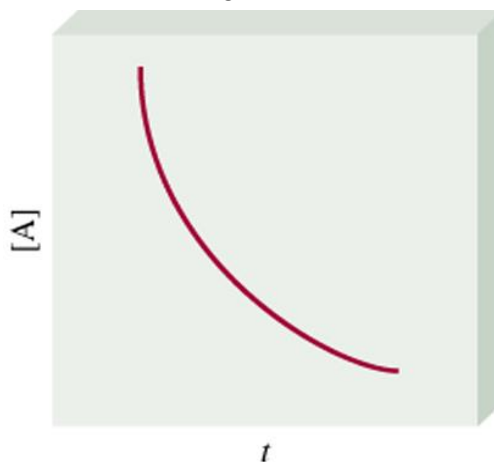
Relación entre concentración y tiempo: Reacciones de primer orden



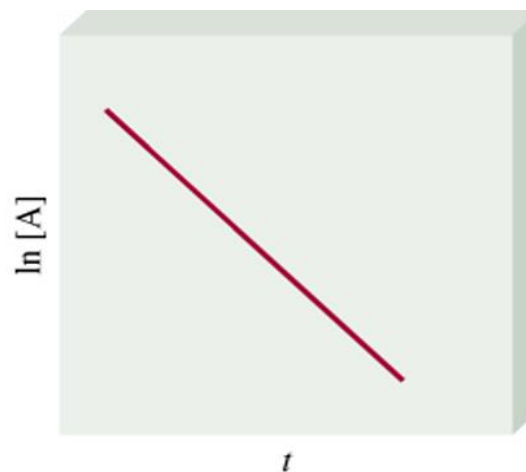
La cinética de una reacción es de orden uno cuando la velocidad de conversión depende de la concentración de uno de los reactivos

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$



Pendiente de la recta



Vida media de una reacción de primer orden

El tiempo de vida media es el tiempo para el que la concentración inicial se hace la mitad.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

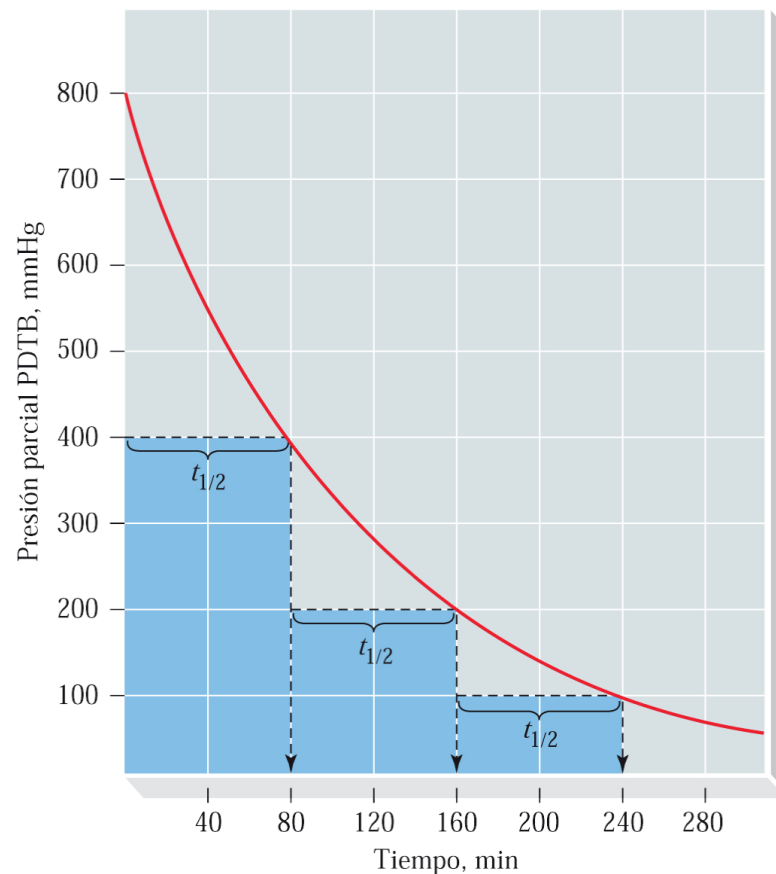
$$[A] = [A]_0/2$$

$$\ln([A]_0/2) = \ln[A]_0 - kt_{1/2}$$

$$-\ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{-\ln 2}{-k} = \frac{0.693}{k}$$

En este caso $t_{1/2}$ es independiente del valor de la concentración inicial del reactivo de referencia



Ejemplo: Desintegración radiactiva, descomposición del pentóxido de dinitrógeno (en $\text{NO}_2 + \text{O}_2$), isomerización del ciclopropano a propeno



Reacciones de segundo orden

La cinética de una reacción es de orden dos cuando la velocidad de conversión depende de la concentración de dos reactivos o de la uno de ellos al cuadrado. En el caso más simple, $v = k [A]^2$. Integrando esta ecuación se llega a:

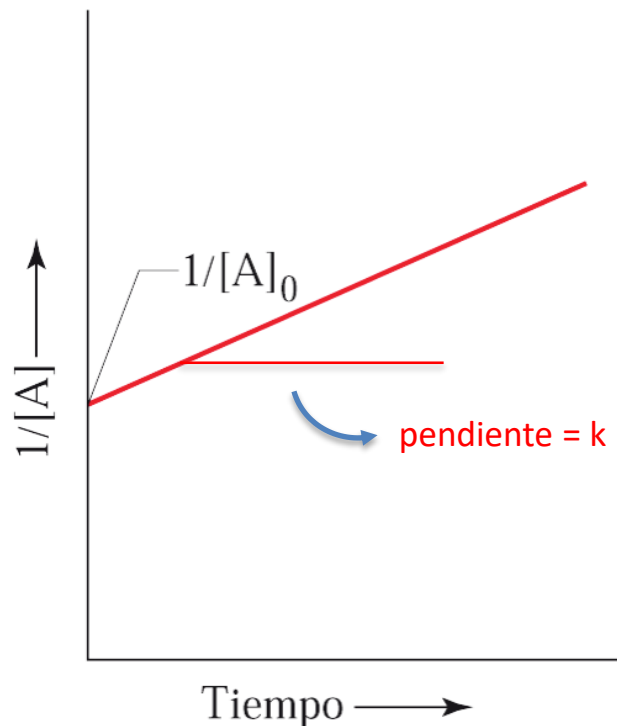
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Cuando $[A] = [A]_0/2$, tendremos $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

En este caso $t_{1/2}$ depende del valor de la concentración inicial del reactivo de referencia

Ejemplo: Disociación o síntesis del yoduro de hidrógeno, hidrólisis de un éster, dimerización de hidrocarburos



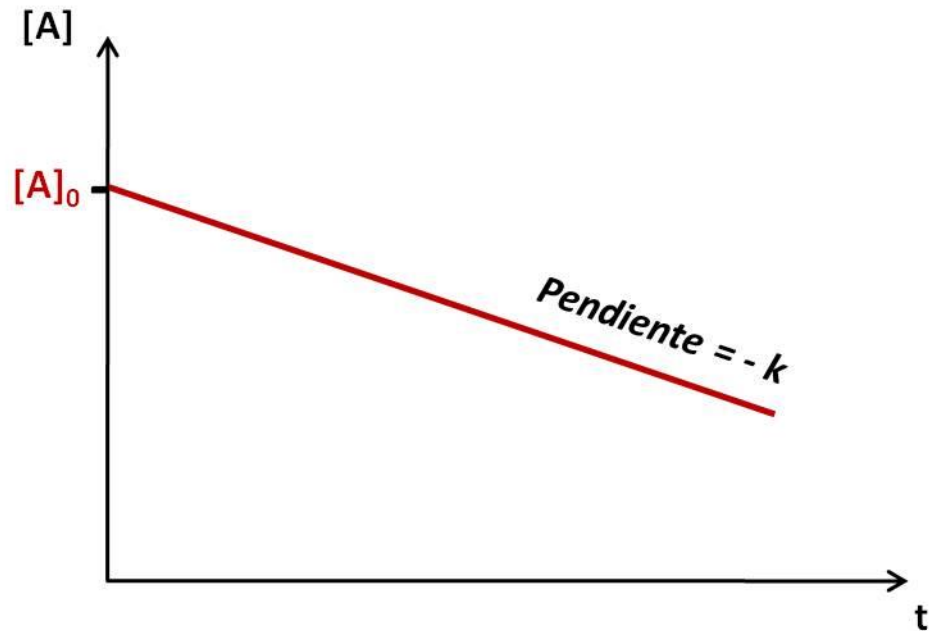
Reacciones de orden cero

La cinética de una reacción es de orden cero cuando la velocidad de conversión de los reactivos no depende de la concentración de los mismos, es decir, es constante:

$$\text{velocidad} = - \frac{d[A]}{dt} = k$$

Integrando ... $[A] = [A]_0 - kt$

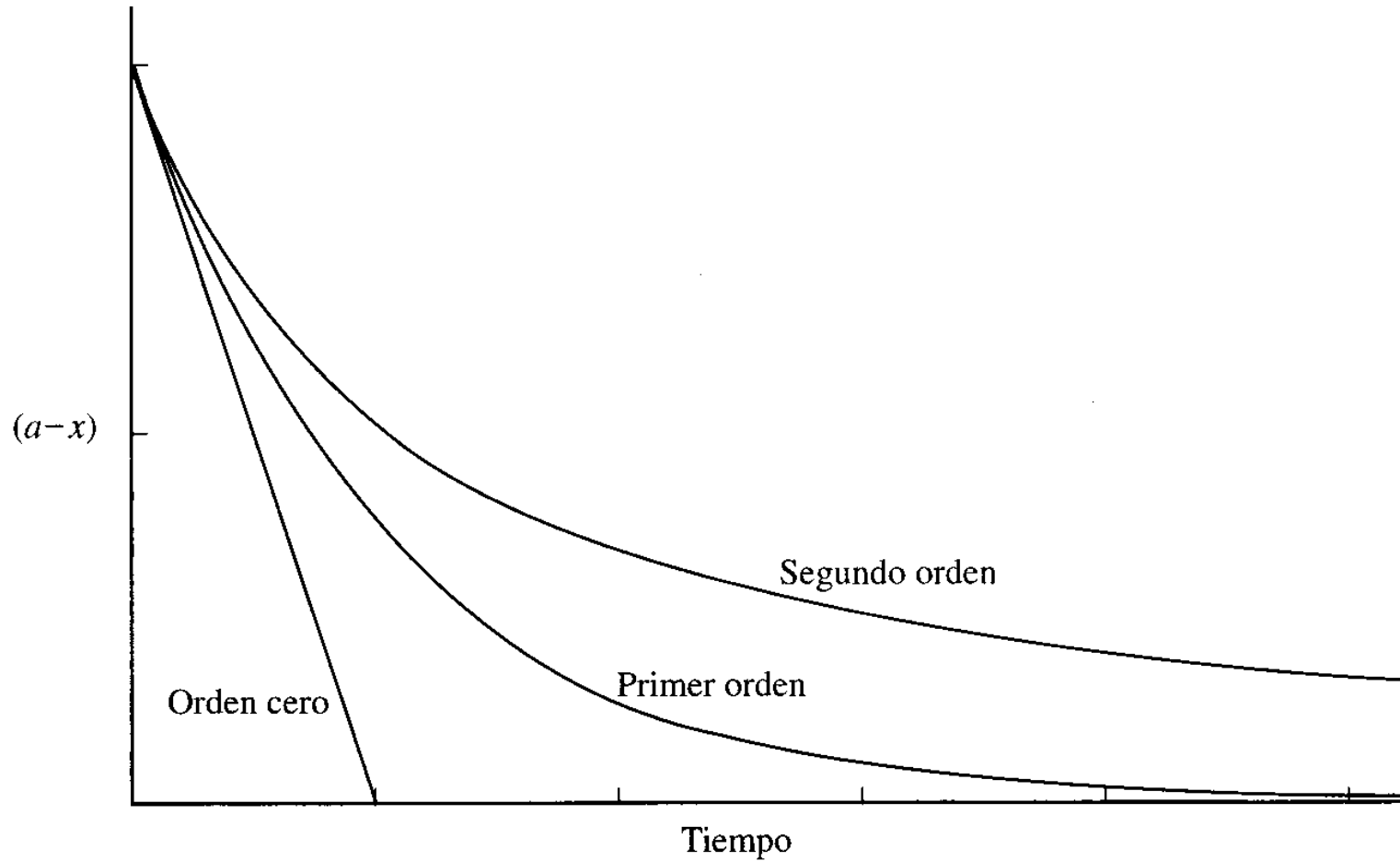
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$



Ejemplo: Reacciones catalizadas con todos los sitios del catalizador ocupados



Resumen



Resumen

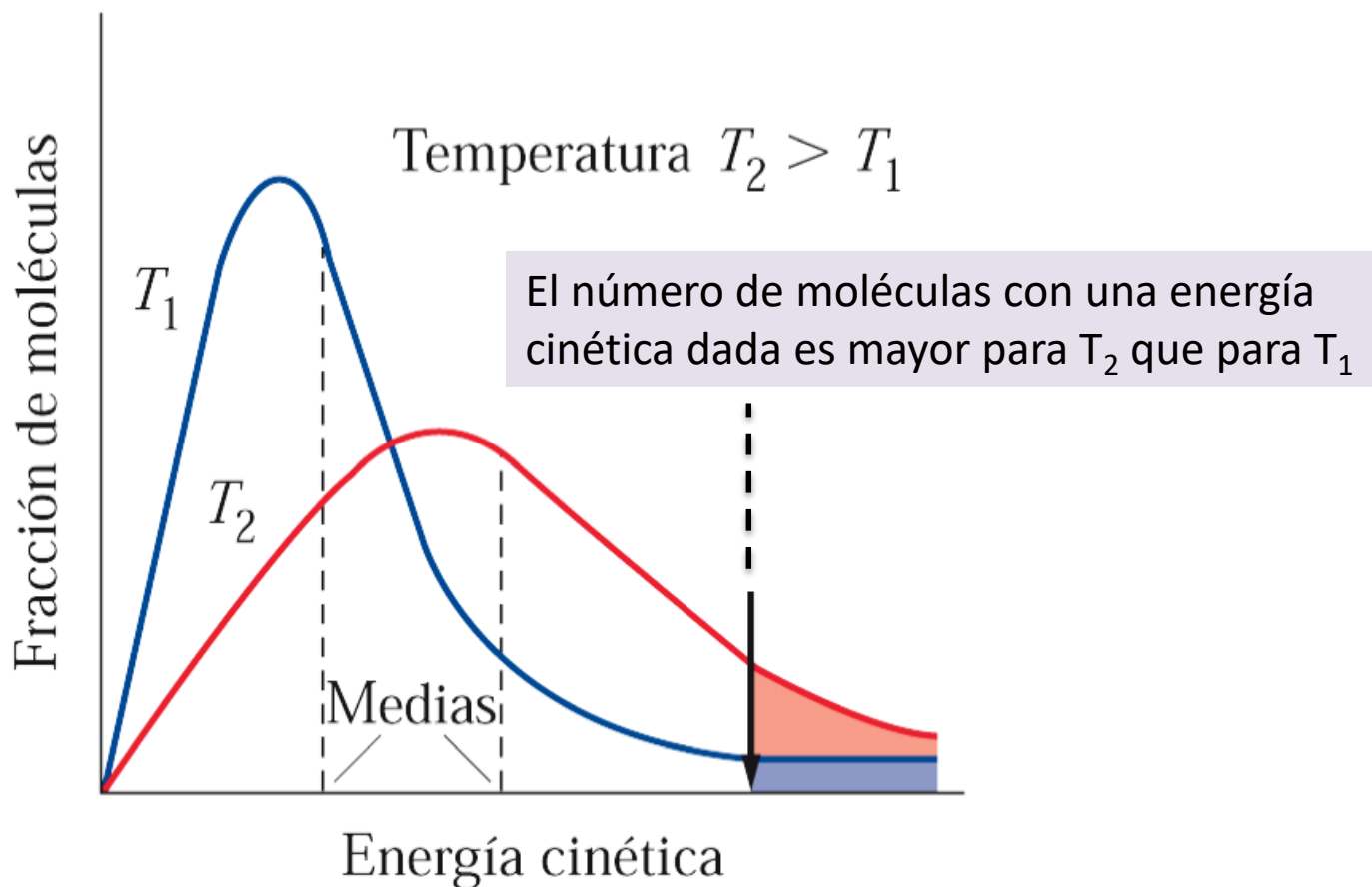
Orden	Ecuación de velocidad	Ecuación integrada concentración-tiempo	Vida media
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k [A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

La ecuación de orden 2 para una dependencia de dos reactivos es más compleja y no merece la pena introducirla aquí. Lo mismo sucede para órdenes superiores. En estos casos, pueden simplificarse notablemente usando cantidades estequiométricas de los reactivos implicados.



Distribución de E_c en las moléculas de un gas

Las moléculas de la materia, a una temperatura dada, están en un movimiento incesante, por lo que cabe pensar que la temperatura debe de afectar a la velocidad de reacción.



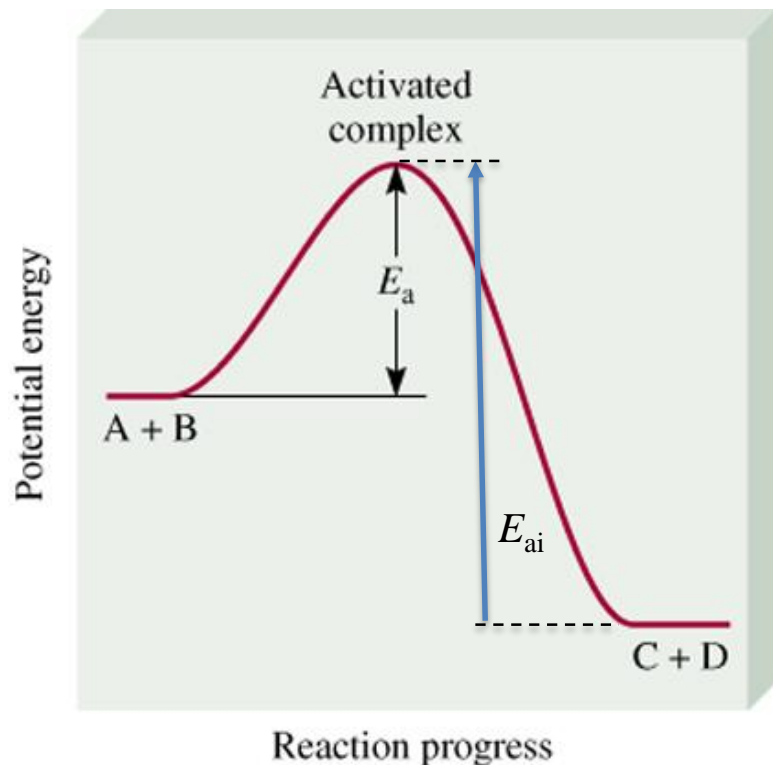
Energía de activación y temperatura

Todo proceso químico ha de vencer una barrera de energía que separa los diferentes pozos de energía potencial en la que se sitúa cada conjunto molecular posible. Dicha barrera se denomina **energía de activación** (E_a) y corresponde a la formación de un *complejo activado* que vendría a ser la máxima deformación de un sistema químico para evolucionar. Las moléculas con la suficiente energía cinética como para vencer la energía de activación podrán entonces pasar de un lado a otro de la superficie de energía potencial (PES).

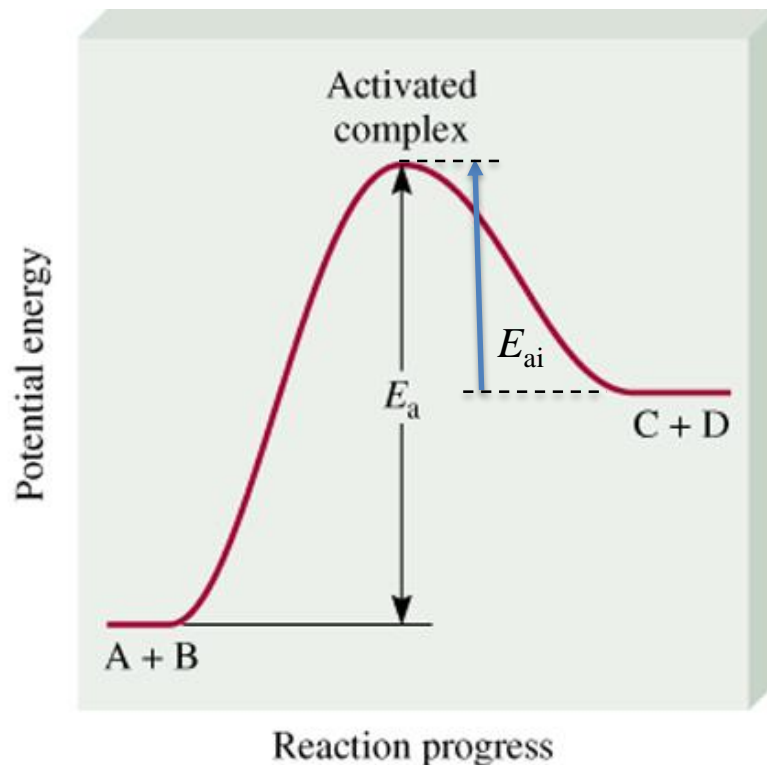


Energía de activación y temperatura

Reacción exotérmica



Reacción endotérmica



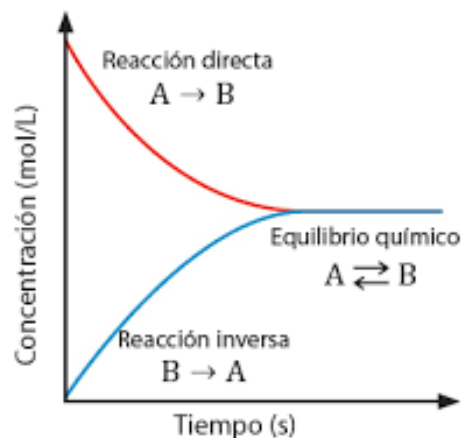
Hay una E_a para la reacción directa y otra para la inversa (E_{ai}). Esta inversa es mayor en el caso de un proceso exotérmico y menor en el caso de uno endotérmico.



Energía de activación y temperatura

Debido precisamente a que en un proceso exotérmico, la E_{ai} suele ser mucho mayor, este tipo de procesos suele ser irreversible.

En procesos reversible, sujetos a un equilibrio químico, ambas energías de activación son similares, al estar reactivos y productos cercanos en energía. En una situación de equilibrio las velocidades directa e inversa se igualan.



Energía de activación y temperatura



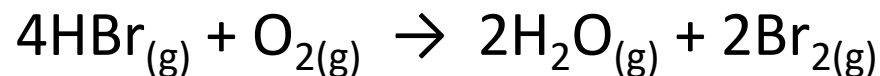
Normalmente, los procesos químicos son lo suficientemente complejos como para tener lugar en etapas sucesivas (procesos elementales), con diferentes E_a , antes de convertirse en los productos estables termodinámicamente. El conjunto de procesos elementales de una reacción química se denomina **mecanismo de reacción**. Aunque puede haber varios caminos termodinámicos hacia los mismos productos, la reacción seguirá el camino de mínima energía, esto es, el camino que tenga los valores más bajos de E_a , independientemente del número de procesos elementales.

Se habla de etapas unimoleculares (disociación) o bimoleculares (choques) si en el proceso elemental participan una o dos moléculas, respectivamente. Los trimoleculares son altamente improbables.



Procesos elementales en una reacción química

En el caso siguiente, donde 4 moléculas de bromuro de hidrógeno reaccionan con 1 de dióxígeno, se observa (a la vista del mecanismo de reacción) que no es posible hacer confluír simultáneamente todas las moléculas implicadas (cinco), sino que estas van participando en diferentes procesos elementales hasta la formación de los productos.



Nótese que todos los procesos elementales son bimoleculares



Procesos elementales:

1. $\text{HBr}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{HOBr}_{(g)}$ Lenta
2. $\text{HOBr}_{(g)} + \text{HBr}_{(g)} \rightarrow 2\text{HBr}_{(g)}$ Rápida
3. $\text{HOBr}_{(g)} + \text{HBr}_{(g)} \rightarrow \text{Br}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ Rápida

Aunque cada proceso elemental viene definido, a través de una constante de velocidad diferente, mediante su propia ecuación de velocidad, la ecuación global de velocidad coincide siempre con la de la etapa lenta, ya que es esta **la etapa limitante del proceso (la de mayor E_a)**. En este caso, por tanto:

$$v = k[\text{HBr}][\text{O}_2]$$



Variación de la velocidad con la temperatura.

Ecuación y representación de Arrhenius

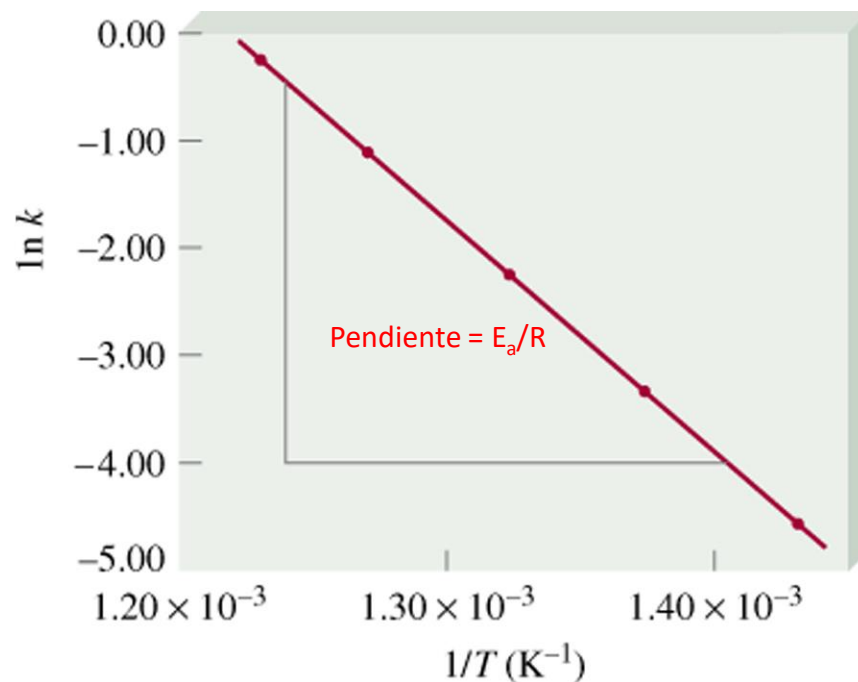
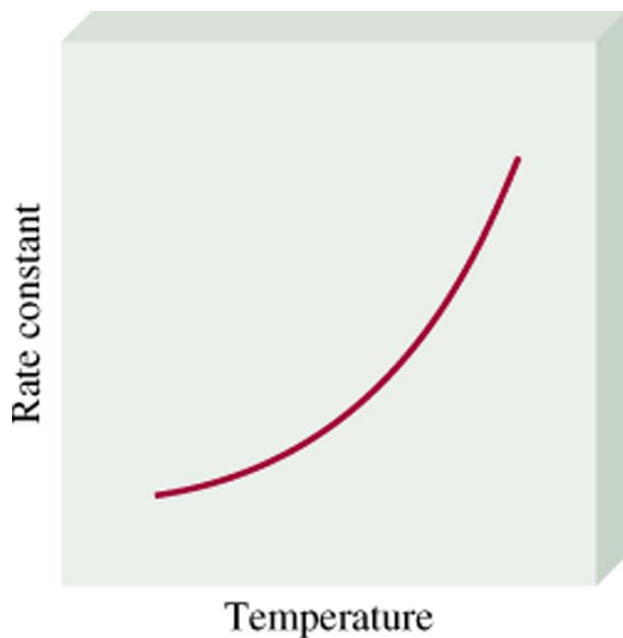
Ecuación de Arrhenius

$$k_{obs} = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

A = factor de frecuencia

Energía térmica molar

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



De la representación de Arrhenius puede fácilmente calcularse A y E_a.



Teoría de las colisiones

- a) Aplica solamente para **reacciones bimoleculares** en fase gas.
- b) La reacción se produce **por colisión** entre las moléculas de reactivo.
- c) Considera que las moléculas o átomos son esferas duras y que las **interacciones intermoleculares son despreciables** frente a su energía cinética.
- d) El **complejo activado no juega un papel importante** en esta teoría.



Teoría de las colisiones

Sea la reacción: $A + B \rightarrow P$

De la teoría cinética, se obtiene:

$$\text{Número de colisiones} = Z_{AB} = (8\pi\kappa_B T / \mu)^{1/2} (r_A + r_B)^2$$

κ_B = constante de Boltzman ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

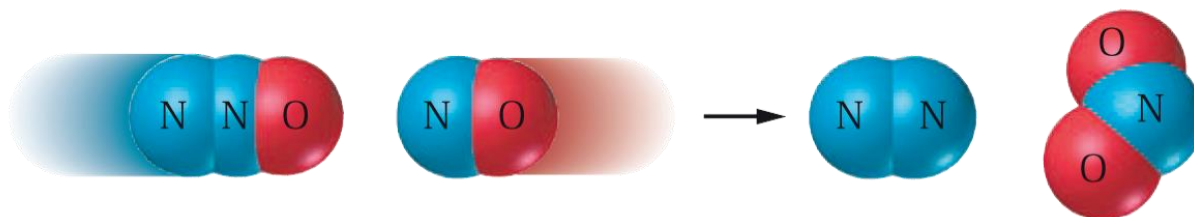
μ es la masa reducida $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

De donde: $k_{calc} = Z_{AB} \cdot \exp(-E_a / RT)$

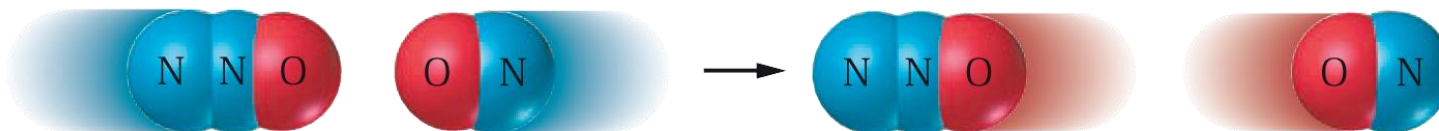
Que se parece mucho a la formulación de Arrhenius.... No obstante existen diferencias entre el valor de A observado y el Z calculado. La relación entre ambos se denomina p , o **factor de probabilidad** (o estérico).



Orientación de las colisiones: Factor de probabilidad



(a) Colisión favorable



(b) Colisiones desfavorables

$$k_{calc} = pZ_{AB} \cdot \exp(-E_a/RT)$$

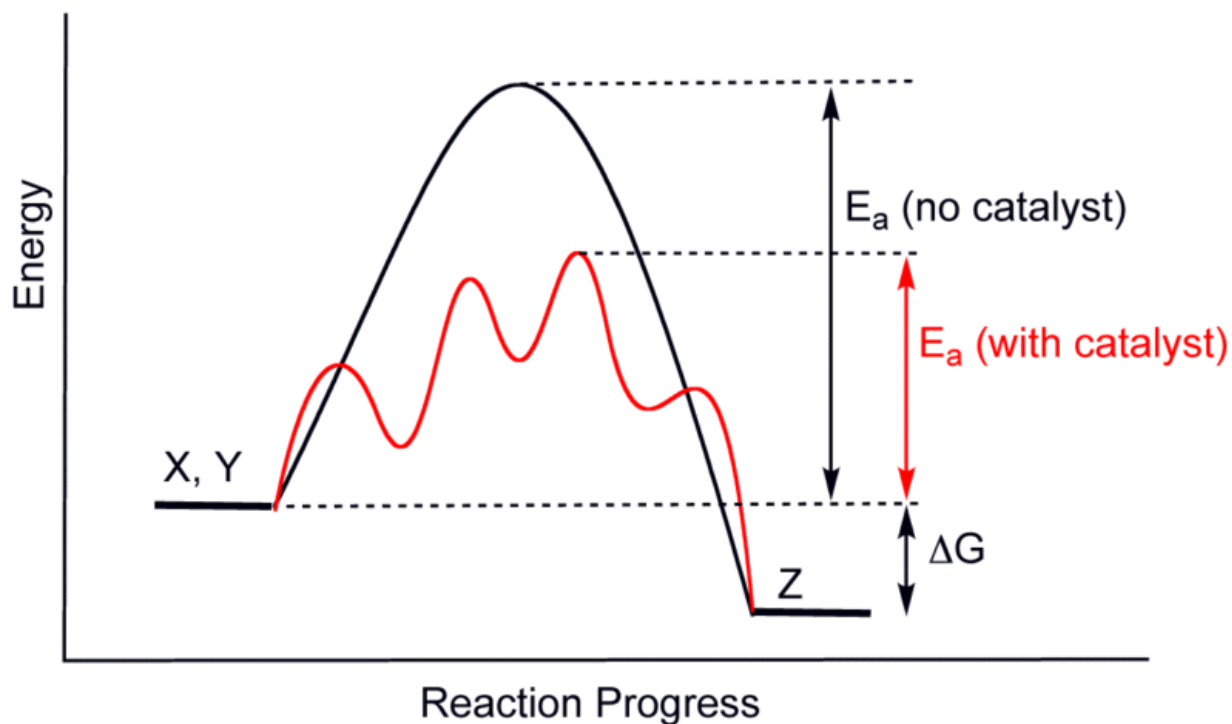
Z = frecuencia de colisiones (valor calculado)

p = factor de probabilidad o estérico que tiene en cuenta que las moléculas tienen que estar correctamente orientadas para que la reacción tenga lugar

$A = pZ_{AB}$ = frecuencia de colisiones (valor observado)



Catálisis



El efecto de un catalizador es disminuir la E_a al hacer que la reacción química progrese **a lo largo de un camino diferente de menor energía**, evitando así la etapa lenta de la reacción no catalizada, de forma que la reacción progrese más rápidamente. El catalizador, teóricamente, no se consume ya que no participa en la reacción de forma macroscópica (se regenera).



Catálisis

Un promotor no es un catalizador, sino un iniciador que permite la acción del catalizador de una manera más eficiente.

Tipos de catálisis

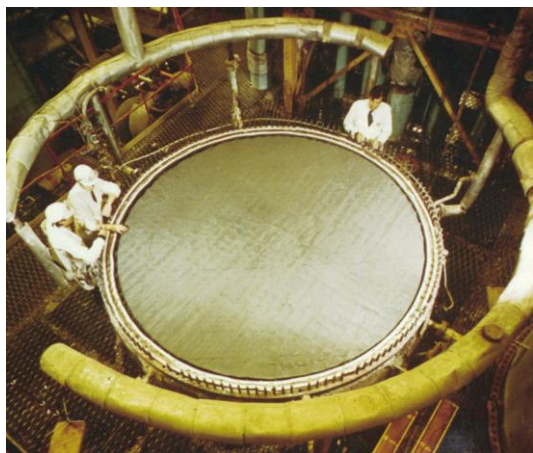
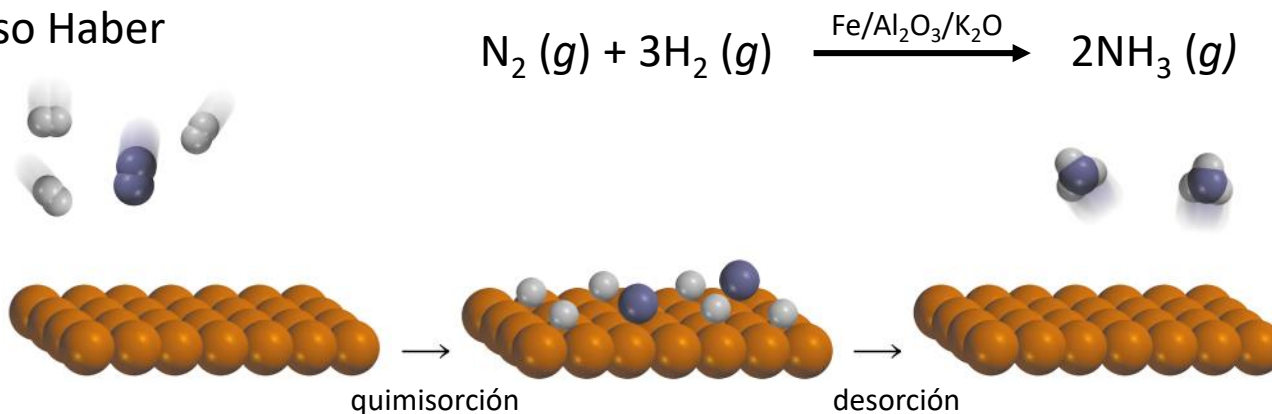
Desde el punto de vista de las fases en las que se encuentran catalizador y mezcla de reacción podemos distinguir entre:

- Catálisis **homogénea** : si están en la misma fase
Ej: Descomposición del H_2O_2 catalizada por Br^-
- Catálisis **heterogénea** : si están en fase distintas
Ej: Hidrogenación de eteno a etano por Pd

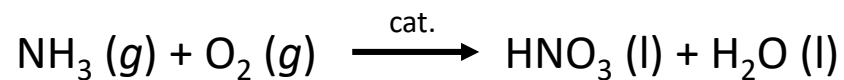


Catálisis heterogénea

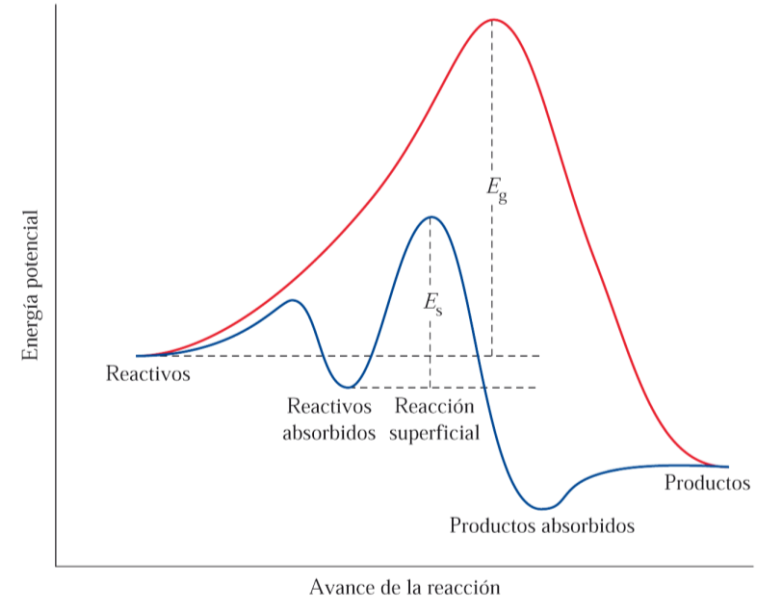
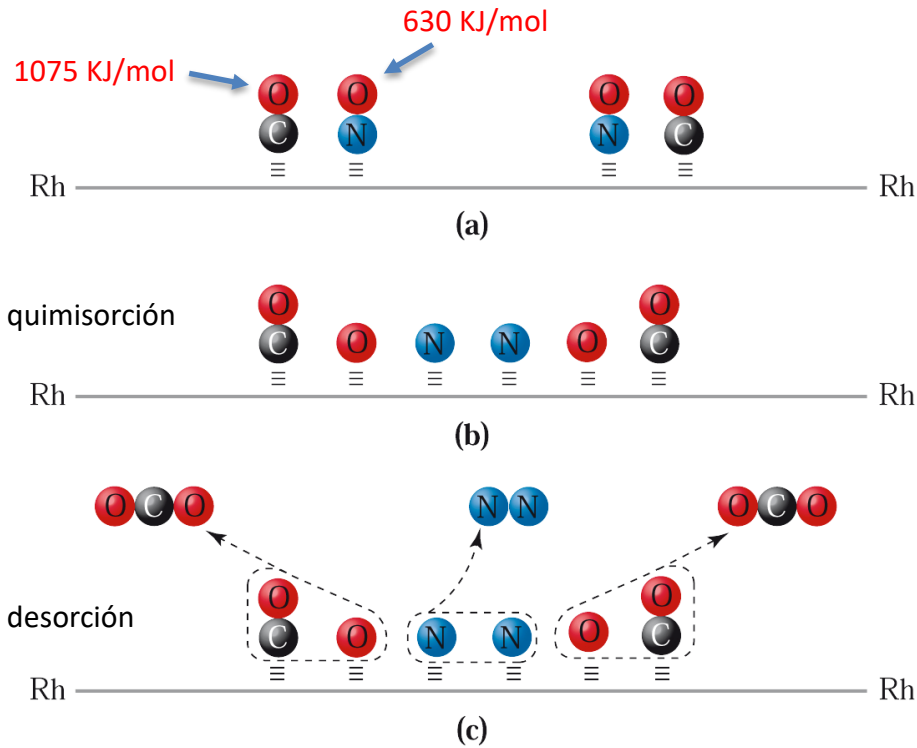
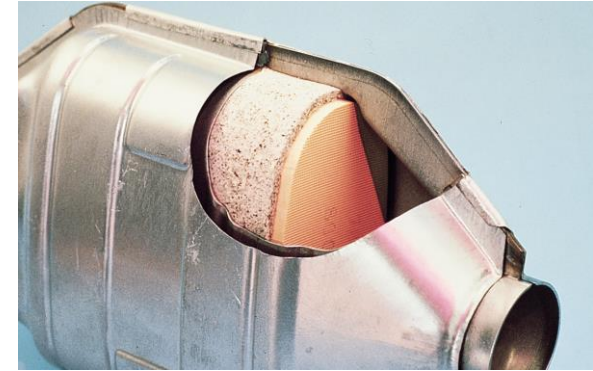
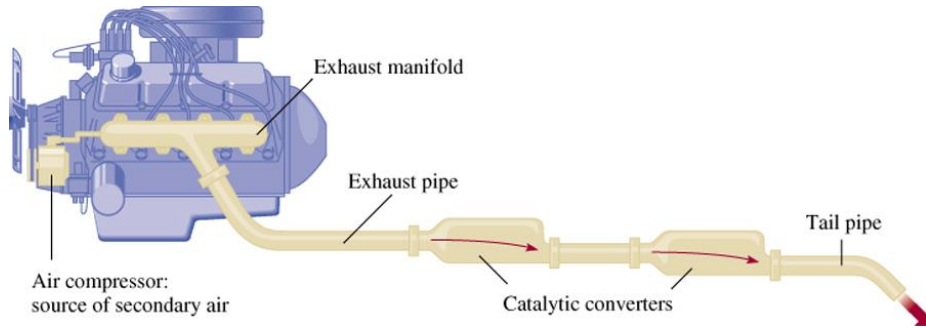
Proceso Haber



Catalizador de Rh-Pt usado en el proceso Ostwald
(síntesis de ácido nítrico a partir de amoníaco)



Catálisis heterogénea



Catálisis

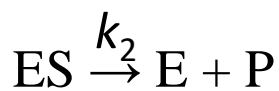
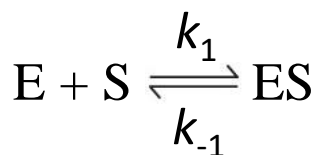
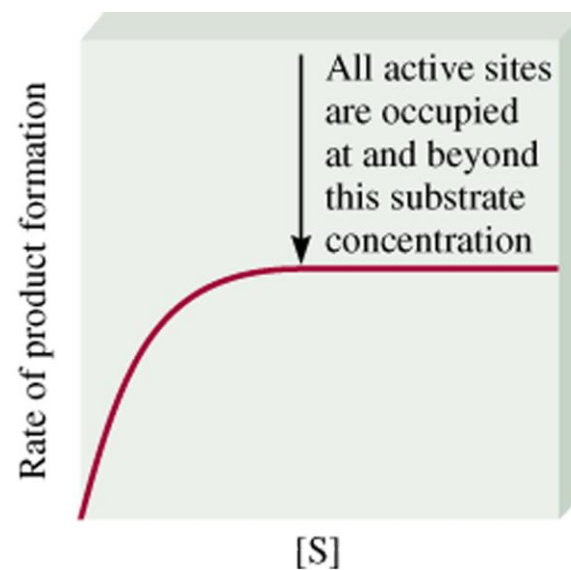
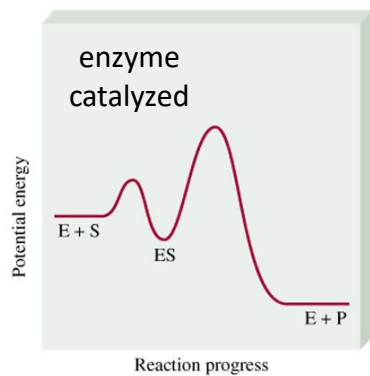
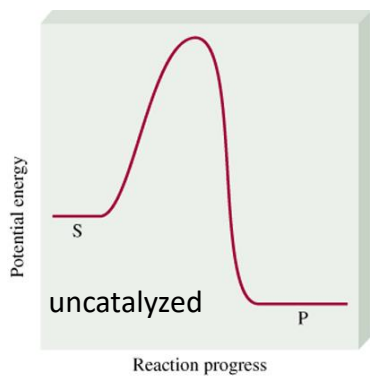
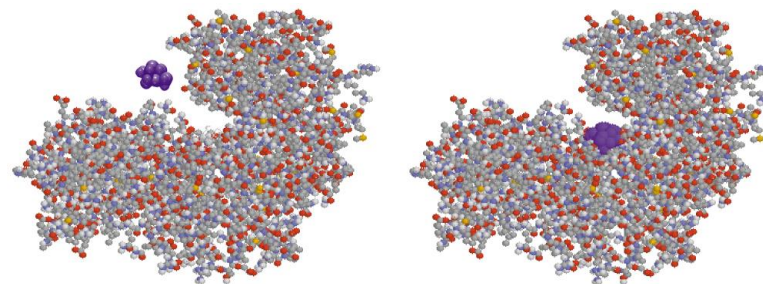
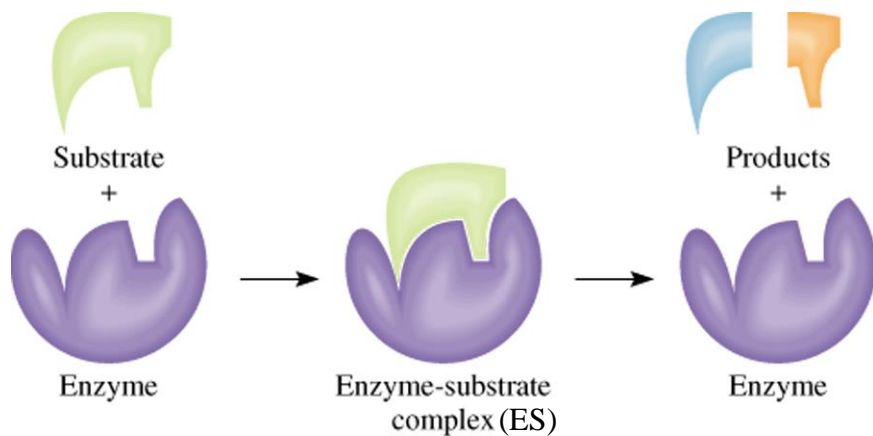
Tipos de catálisis

Desde el punto de vista de cómo se lleva a cabo la reacción catalizada podemos distinguir, entre otros:

- Catálisis **enzimática** : si es una enzima quién lleva a cabo el proceso catalítico
- **Electrocatalisis** : si es un electrodo el que favorece una semirreacción
- **Fotocatálisis**: cuando el efecto catalítico va mediado por radiación luminosa
- **Organocatálisis**: cuando una molécula orgánica actúa como mediador en un proceso.
- Etc



Catálisis enzimática



Catálisis enzimática

Acción enzimática

La reacción de descomposición del H_2O_2 en disolución acuosa es de 76 kJ/mol, y es un proceso lento a temperatura ambiente. Con la adición de iones yoduro, dicha energía de activación disminuye a 57 kJ/mol, lo que supone un incremento de la velocidad de descomposición en un factor de 2000. La enzima catalasa (antioxidante), sin embargo, reduce la E_a a tan solo 8 kJ/mol, lo que supone que la velocidad de reacción es ¡ 10^{15} veces más rápida! que el proceso no catalizado a 25 °C.



Catalizadores negativos

Aquellos que retardan una reacción química. Se prefiere el uso del nombre **inhibidores**, ya que no actúan aumentando la energía de activación, sino retardando algún proceso intermedio al interferir en él. Son especialmente útiles en la industria alimentaria para retardar los procesos de descomposición.

Los '**venenos**' también se usan para disminuir la actividad catalítica de un catalizador dado. Por ejemplo, el uso de Pd en la reducción de alquinos mediante H_2 lleva inexorablemente a la obtención de alcanos. Sin embargo, su 'envenenamiento' con acetato de plomo(II) (catalizador Lindlar) permite obtener alquenos como producto final.



Tema 4: Termodinámica química

- 4.8 Entalpía de las reacciones químicas. Ley de Hess
- 4.9 Espontaneidad de las reacciones químicas.
Energía libre de Gibbs.
- 4.10 Energía libre y equilibrio químico
- 4.11 Segunda ley de la termodinámica y entropía
 - 4.11.1 Entropía termodinámica y estadística
 - 4.11.2 Cambios de entropía
- 4.12 Tercera ley de la termodinámica



Ludwig Boltzmann

La termoquímica se encarga del estudio de los cambios de energía asociados a los procesos químicos, incluyendo los cambios de estado ya que implican la destrucción de interacciones intermoleculares.



Entalpía de reacción

Es el calor a presión constante cedido o absorbido en el cambio de reactivos a productos a una temperatura dada. Se definen condiciones estándar a 25 °C y 1 atm de presión. Se puede calcular como la diferencia entre la sumatoria de las entalpías de formación de los productos y la de los reactivos.

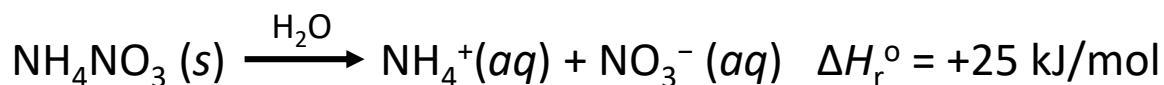
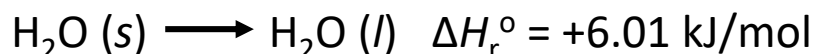
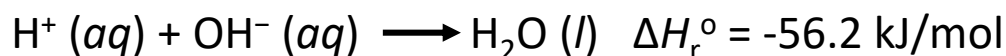
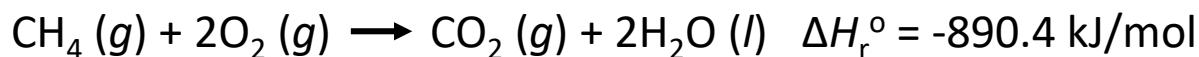
$$\Delta H_r^\circ = \sum n_P \cdot \Delta H_{f,P}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta H_{f,R}^\circ$$

n_P = coeficiente estequiométrico de los productos en la reacción ajustada

n_R = coeficiente estequiométrico de los reactivos en la reacción ajustada

$\Delta H_{f,P}^\circ$ = entalpías de formación de los productos

$\Delta H_{f,R}^\circ$ = entalpías de formación de los reactivos



+ exotérmico

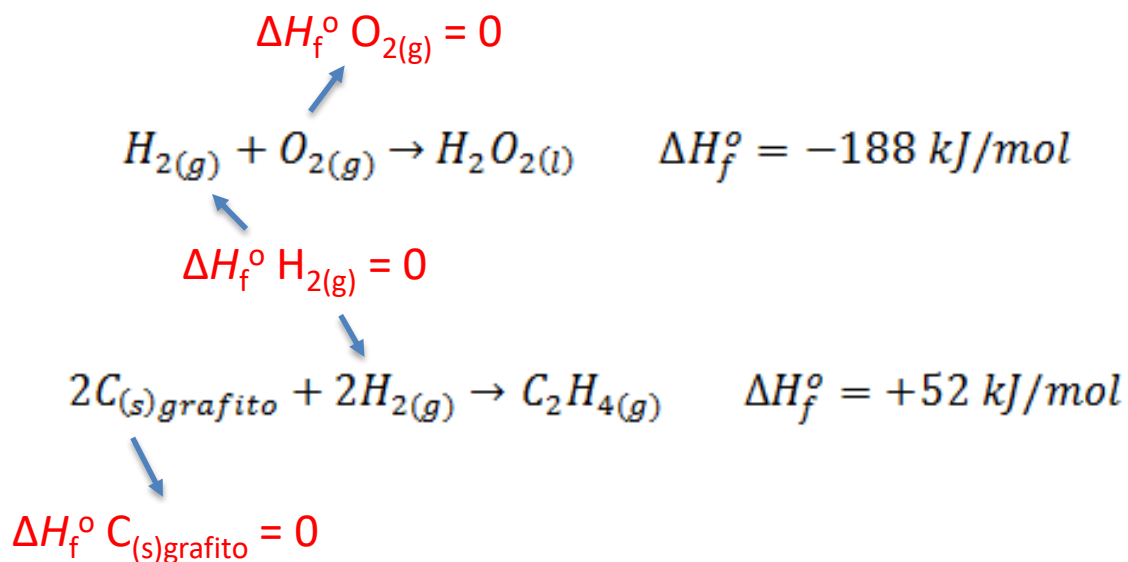


+ endotérmico



Entalpía de formación

Se define como el calor cedido o absorbido en el proceso de formación, a una determinada temperatura, de un mol de una sustancia pura en su estado estándar a partir de los elementos correspondientes en su estado natural más estable, toda vez que se toma la entalpía de formación de los elementos en su estado natural como cero (por convenio).

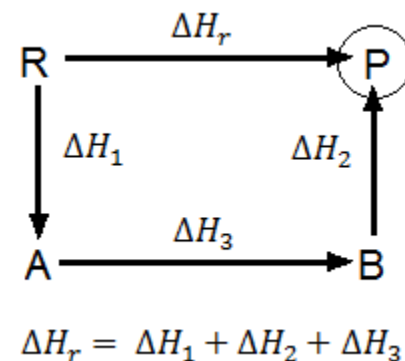


Ley de Hess

Como resultado del primer principio de la termodinámica (conservación de la energía), la variación de entalpía asociada a una reacción química efectuada a presión constante, es la misma si se verifica directamente en una sola etapa o en varias.

Por esa razón la entalpía es lo que conoce como función de estado, aquella que solo depende del estado inicial y final, pero no del camino recorrido para ir de uno a otro.

Esto nos permite conocer entalpías de reacción desconocidas, o de reacciones muy lentas o explosivas.



Ley de Hess

Como resultado del primer principio de la termodinámica (conservación de la energía), la variación de entalpía asociada a una reacción química efectuada a presión constante, es la misma si se verifica directamente en una sola etapa o en varias.

Por esa razón la entalpía es lo que conoce como función de estado, aquella que solo depende del estado inicial y final, pero no del camino recorrido para ir de uno a otro.

Esto nos permite conocer entalpías de reacción desconocidas, o de reacciones muy lentas o explosivas.

Ejercicio. ¿Cuál es la entalpía de reacción del siguiente proceso a partir de las entalpías de formación de los reactivos y productos?



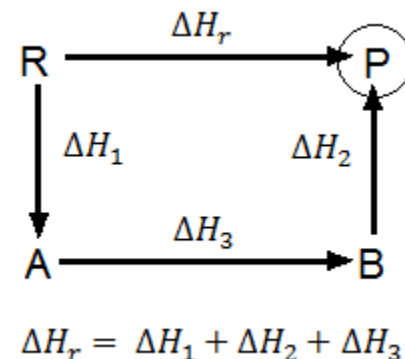
$$\Delta H_r^\circ = \sum(n\Delta H_f^\circ)_{\text{productos}} - \sum(n\Delta H_f^\circ)_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ Ca(OH)}_2 = -235.8 \text{ Kcal/mol}$$

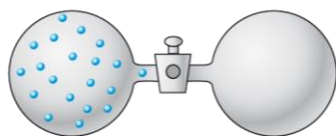
$$\Delta H_f^\circ \text{ CaO} = -151.9 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O} = -68.32 \text{ Kcal/mol}$$

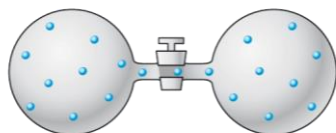
$$\Delta H_r^\circ = -235.8 \text{ Kcal/mol} - (-151.9 \text{ Kcal/mol} - 68.32 \text{ Kcal/mol}) = -15.58 \text{ Kcal/mol}$$



Procesos espontáneos



(a) Situación inicial



(b) Después de la expansión frente al vacío

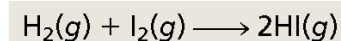
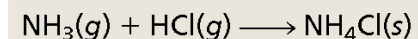
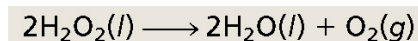
Un proceso es espontáneo cuando tiende a dispersar la energía. Este se dará en toda su extensión hasta que alcance un equilibrio con su entorno (que puede corresponder con la desaparición total de los reactivos) y dicho proceso es irreversible a menos que haya un aporte externo de energía.

La espontaneidad de un proceso está relacionada con la variación de energía libre: será espontáneo cuando dicha variación sea negativa. $\Delta G = (\Delta H - T \cdot \Delta S) < 0$



La energía libre de Gibbs gobierna los procesos químicos a temperatura y presión constantes.

ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad
< 0	> 0	< 0	Siempre es espontánea
< 0	< 0	< 0 a T baja	Espontánea a temperaturas bajas
> 0	< 0	> 0	Nunca es espontánea
> 0	> 0	< 0 a T alta	Espontánea a temperaturas altas



Procesos espontáneos y velocidad de reacción

Espontaneidad y rapidez no siempre van acompañadas. A veces sucede que un proceso espontáneo no lo observamos porque cinéticamente es muy lento y no tiene lugar a efectos prácticos. Por ejemplo, la conversión de $C_{(s)\text{diamante}}$ a $C_{(s)\text{grafito}}$ es un proceso espontáneo a temperatura ambiente, por lo uno esperaría poder observarlo. Sin embargo, sabemos que no es así. En realidad, la energía de activación es tan alta que, en condiciones estándar, no es posible superar dicha energía y, por tanto, no observamos dicho proceso. Sin embargo, la fusión del hielo a 25 °C y 1 atm ocurre con relativa rapidez, pues la E_a para dicho proceso es baja. Un proceso sin E_a , como la expansión de un gas en el vacío, ocurre con extrema rapidez.



Procesos espontáneos y velocidad de reacción

La termodinámica estadística nos lleva a una nueva formulación de energía libre en términos de las concentraciones de reactivos y productos según la ley de acción de masas.



$$\Delta G = \underbrace{\Delta G^0 + RT \ln Q}$$

Valor de referencia modificado por la energía térmica molar balanceada según el cociente de reacción.

Ley de acción de masas

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

Cociente de reacción
(condiciones de no equilibrio)



Energía libre y equilibrio químico

¿Qué pasa cuando ΔG es cero?

Hemos hablado de proceso espontáneo o no espontáneo según el signo de ΔG . Pero, ¿qué sucede cuando vale cero? Cuando esto sucede a una temperatura y presión dadas, significa que el proceso directo e inverso no tienen tendencia a predominar el uno sobre el otro. Se dice entonces que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. En términos cinéticos, sucede que la velocidad directa e inversa se igualan, por lo que no hay evolución neta del sistema, aunque los reactivos y productos estén continuamente reaccionando (equilibrio dinámico).



Energía libre y equilibrio químico

¿Qué pasa cuando ΔG es cero?

Hemos hablado de proceso espontáneo o no espontáneo según el signo de ΔG . Pero, ¿qué sucede cuando vale cero? Cuando esto sucede a una temperatura y presión dadas, significa que el proceso directo e inverso no tienen tendencia a predominar el uno sobre el otro. Se dice entonces que se ha alcanzado el **equilibrio químico**. En términos cinéticos, sucede que la velocidad directa e inversa se igualan, por lo que no hay evolución neta del sistema, aunque los reactivos y productos estén continuamente reaccionando (equilibrio dinámico).



Si $\Delta G = 0$, entonces $Q = K$ y se tiene:

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

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

Constante de equilibrio
(condiciones de equilibrio)



Energía libre y equilibrio químico

En el equilibrio, ¿qué pasa con ΔG° ?

En condiciones de equilibrio químico ($\Delta G = 0$) pueden darse varios casos para los valores de ΔG° . Si la temperatura es cero o la constante de equilibrio vale 1, ΔG° también será cero. Si la constante es muy pequeña, ΔG° será un valor grande y positivo, lo que significa que la reacción no tendrá lugar desde un punto de vista macroscópico. Lo contrario aplica para valores muy grandes de K, hablando entonces de procesos irreversibles. Nótese que aquí no se cuantifica cuán rápido se llega al equilibrio, sino el 'potencial químico' que marca la 'tendencia natural' de un proceso químico.

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

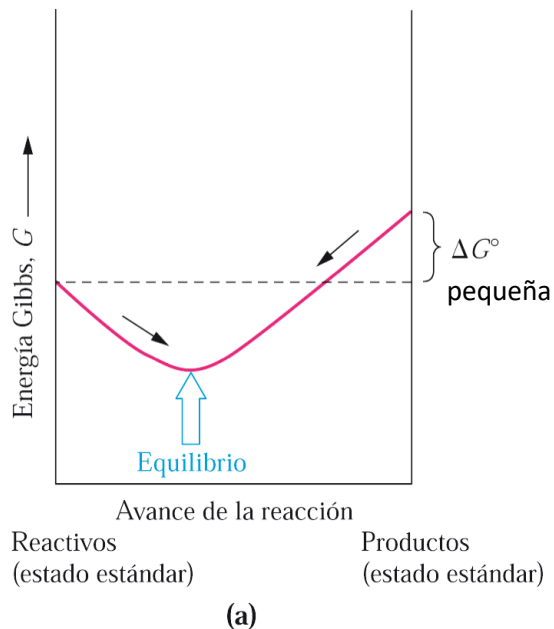
Cuando T sea cero, o K sea 1,
entonces $\Delta G^\circ = 0$

ΔG°	K	Significado
+200 kJ/mol	$9,1 \times 10^{-36}$	No hay reacción
+100	$3,0 \times 10^{-18}$	
+50	$1,7 \times 10^{-9}$	
+10	$1,8 \times 10^{-2}$	
+1,0	$6,7 \times 10^{-1}$	
0	1,0	Es necesario el cálculo del equilibrio
-1,0	1,5	La reacción se produce por completo
-10	$5,6 \times 10^1$	
-50	$5,8 \times 10^8$	
-100	$3,3 \times 10^{17}$	
-200	$1,1 \times 10^{35}$	

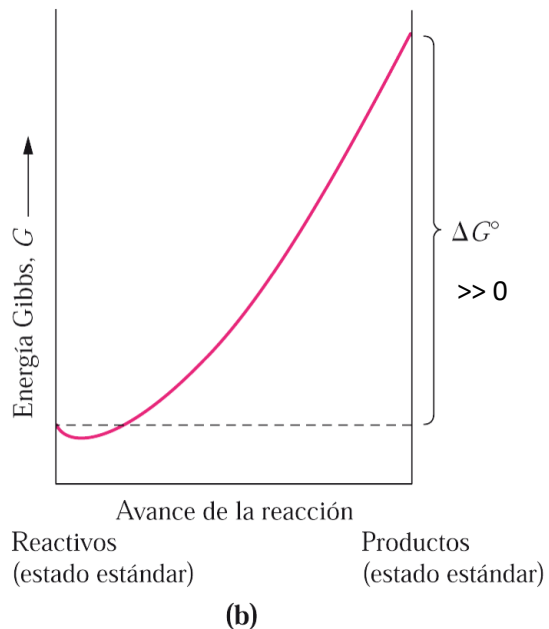


Energía libre y equilibrio químico

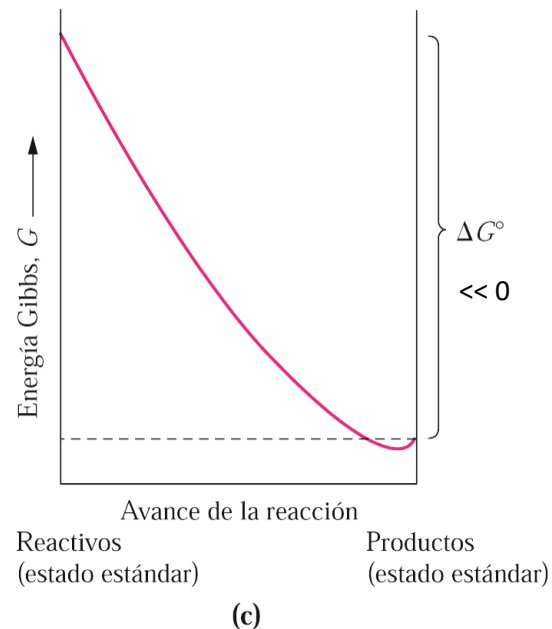
$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$



Equilibrio entre reactivos y productos



Equilibrio desplazado hacia los reactivos

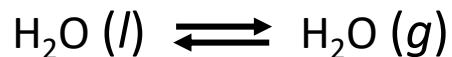


Equilibrio desplazado hacia los productos



Equilibrio en un cambio de fase

En un sistema cerrado podemos llegar a un equilibrio entre el líquido que pasa a gas y el gas que condensa. En ese momento, ΔG es cero y la observación macroscópica es que el proceso no avanza en ningún sentido.

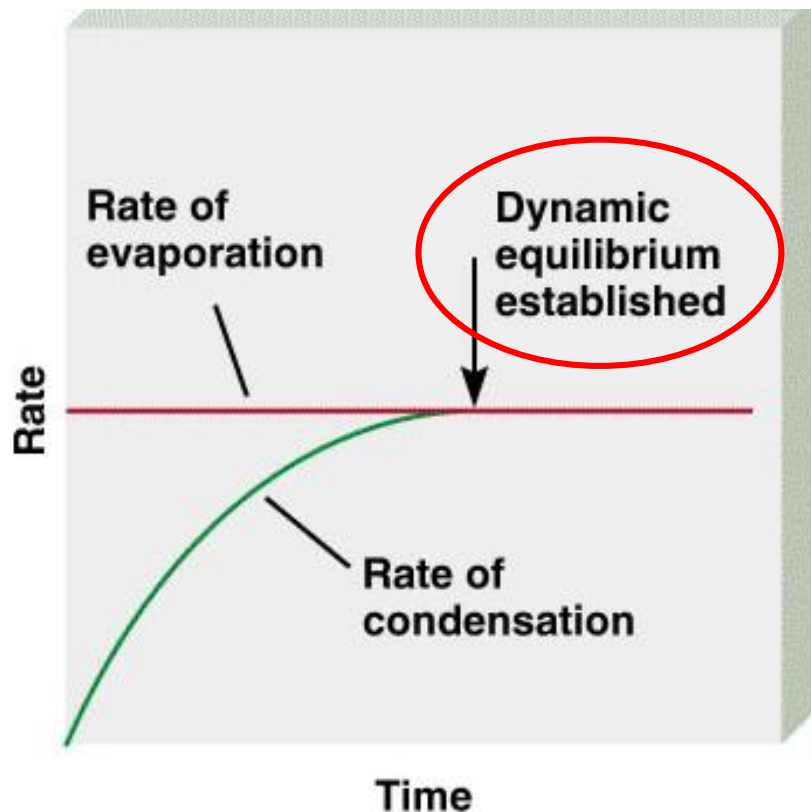


Cuando ΔG es cero, entonces también:

$$\Delta H = T\Delta S$$

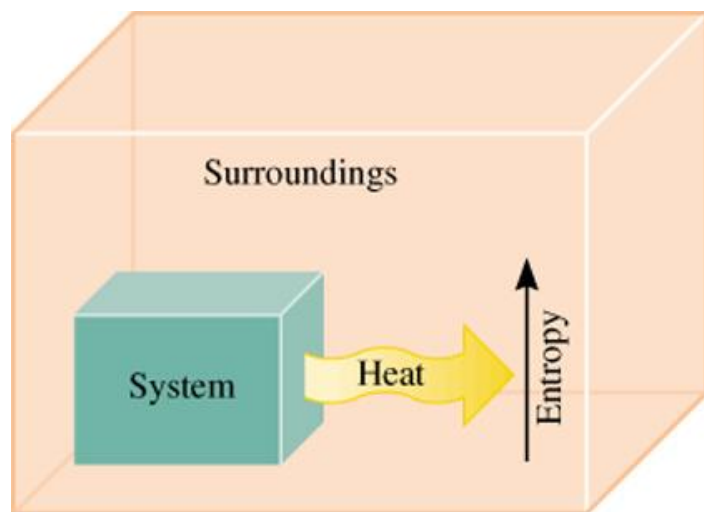
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.79 \text{ kJ}}{373 \text{ K}} = 109 \text{ J/K}$$

Para un proceso reversible e isotérmico (como un cambio de fase)



Cambios de entropía en los alrededores en equilibrio con un sistema dado

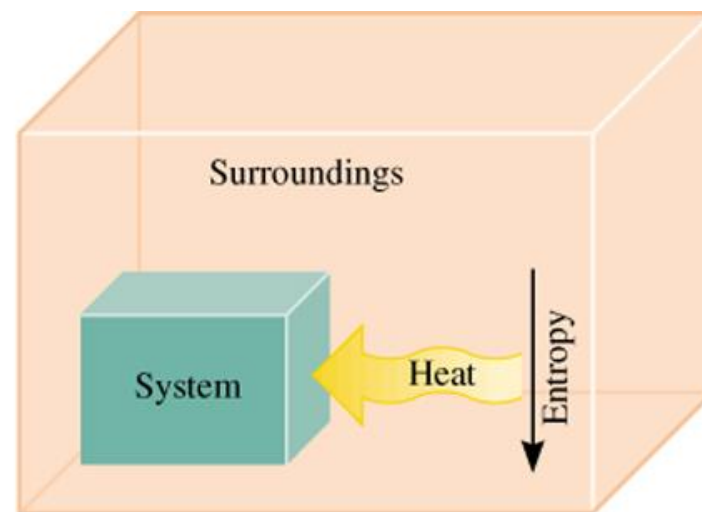
Exotérmico



(a)

$$\Delta S_{\text{alred}} > 0$$

Endotérmico



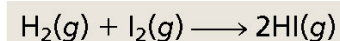
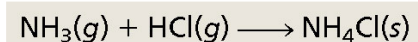
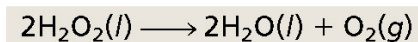
(b)

$$\Delta S_{\text{alred}} < 0$$



Energía libre y entropía

ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad
< 0	> 0	< 0	Siempre es espontánea
< 0	< 0	< 0 a T baja	Espontánea a temperaturas bajas
> 0	< 0	> 0	Nunca es espontánea
> 0	> 0	< 0 a T alta	Espontánea a temperaturas altas



No todos los procesos exotérmicos son espontáneos, ni todos los endotérmicos no lo son. Hay casos en los que el cambio de entropía del sistema frente a la temperatura suponen la clave.

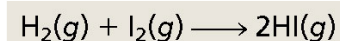
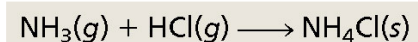
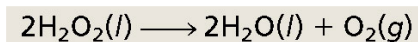
$$-T\Delta S$$

La entropía debe aumentar (variación positiva) para contribuir a un proceso espontáneo.



Energía libre y entropía

ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad
< 0	> 0	< 0	Siempre es espontánea
< 0	< 0	< 0 a T baja	Espontánea a temperaturas bajas
> 0	< 0	> 0	Nunca es espontánea
> 0	> 0	< 0 a T alta	Espontánea a temperaturas altas



No todos los procesos exotérmicos son espontáneos, ni todos los endotérmicos no lo son. Hay casos en los que el cambio de entropía del sistema frente a la temperatura suponen la clave.

¿Qué es la entropía?



Entropía



Puede definirse la entropía como aquella energía de un sistema que no es útil para realizar un trabajo, por lo que se pierde.

Así, en un sistema aislado, siempre una pequeña cantidad de energía se disipará fuera del sistema. Este valor siempre tiende a crecer en el transcurso de un proceso que se produzca de forma natural. En este sentido, la entropía describe la irreversibilidad de los sistemas termodinámicos.

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$$

Calor intercambiado entre el sistema y el medio

Según el segundo principio de la termodinámica, cuando se tiene un sistema que pasa de un estado de equilibrio A a otro B de forma irreversible, la cantidad de entropía en el estado de equilibrio B será la máxima posible, e inevitablemente mayor a la del estado de equilibrio A.

→ La entropía tiende a crecer ($\Delta S > 0$)



Predice la muerte térmica del Universo



Entropía

En termodinámica estadística, la **entropía** mide el número de microestados, para partículas distinguibles, que están en equilibrio y que son compatibles con un macroestado. Esta medida es como un grado de desorden, cumpliéndose que:

$$S = k_B \ln W \quad (k_B = \text{cte. de Boltzmann})$$

Ecuación de Maxwell-Boltzmann

- Estados, N .
 - Niveles de energía microscópicos (cuánticos) disponibles en un sistema.
- Microestados, W .
 - Formas de distribuir las partículas en los estados disponibles.

Siendo $W = \frac{N!}{\prod n_i!}$ de donde $\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i$ y $n_i = A e^{-\beta E_i}$

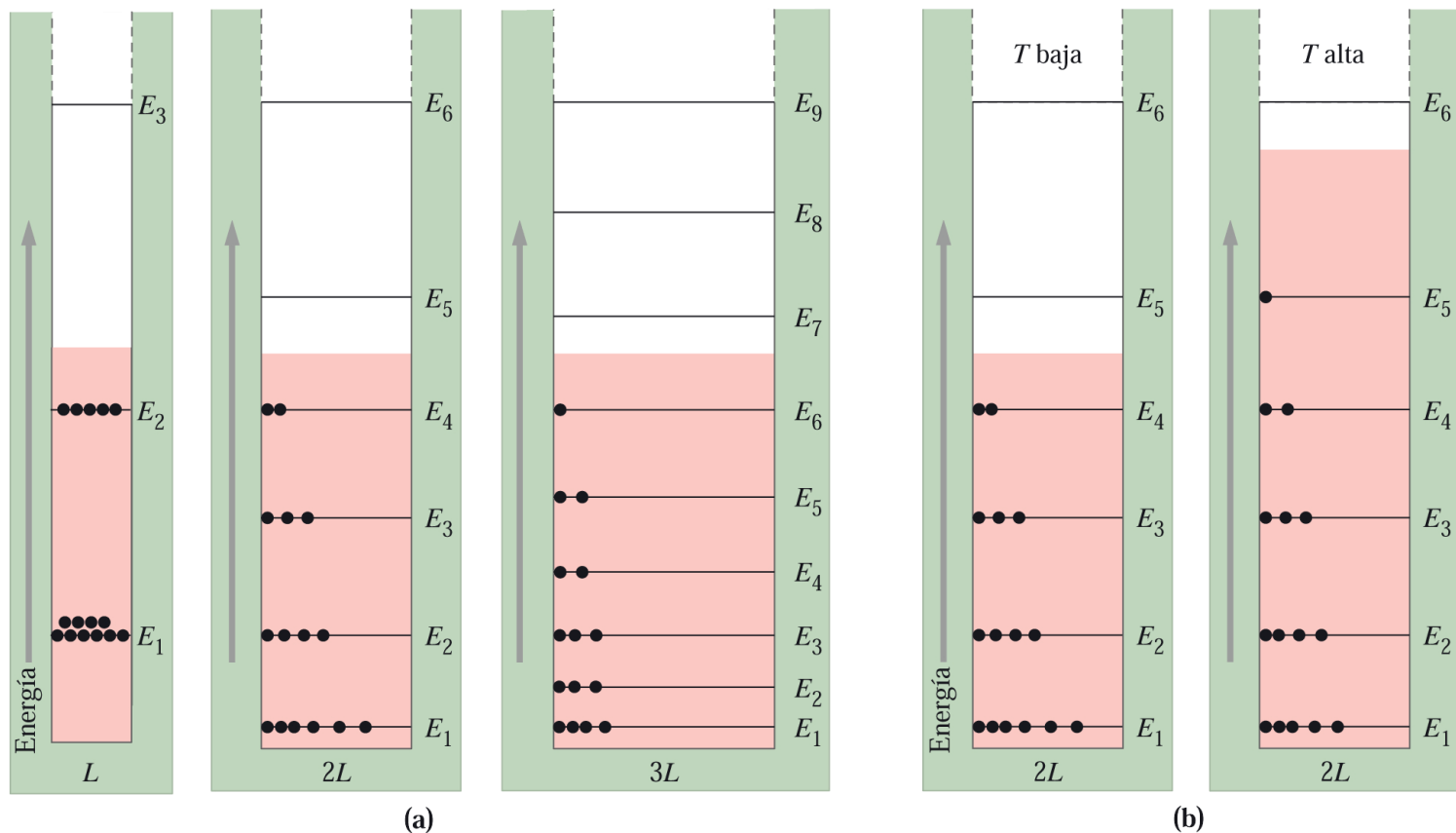
Usando la aproximación de Stirling

Número de partículas en cada estado



Entropía

L = número de estados



Variación de la población de estados (niveles) en función del número de estados, y el efecto de la temperatura sobre dicha población.

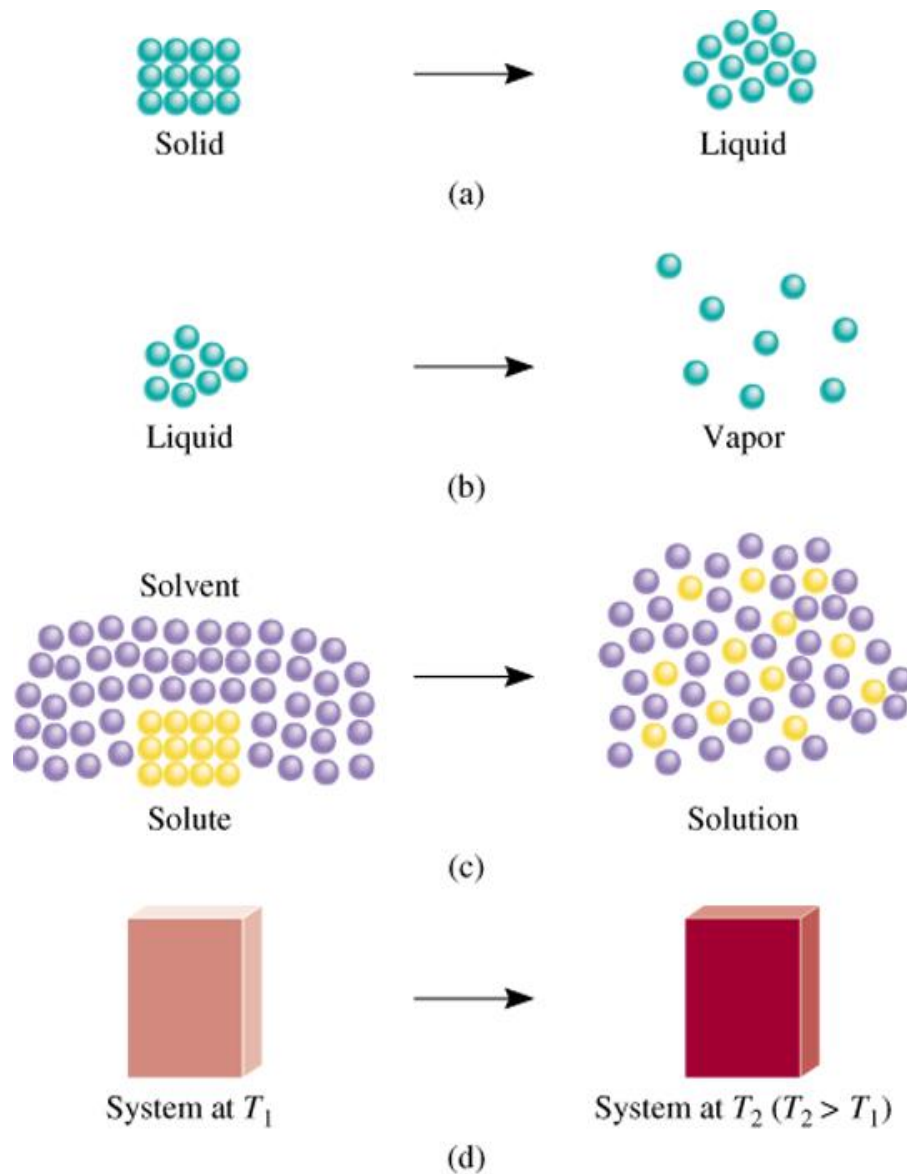


Cambios de entropía en el sistema

Cambios de entropía positivos

$$\Delta S > 0$$

(aumento de desorden en términos estadísticos)

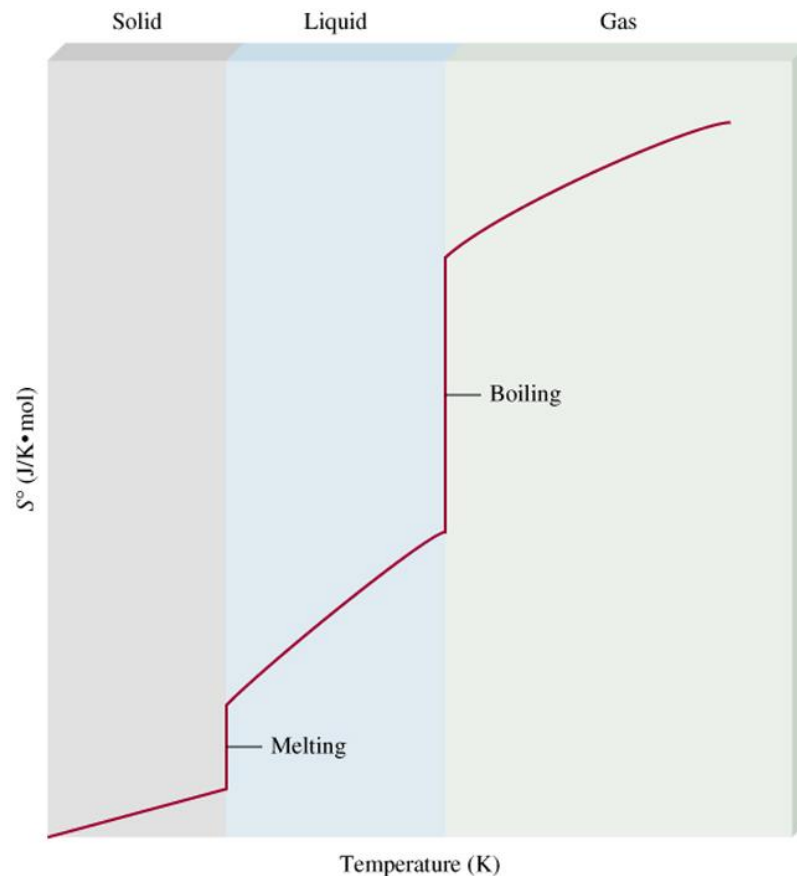


Tercera ley de la termodinámica

Primero postulada como una ley Fundamental y luego derivada, cuando surge la mecánica estadística:

La entropía en el cero absoluto alcanza un valor mínimo y constante.

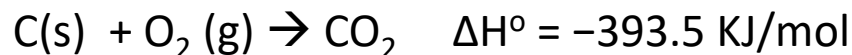
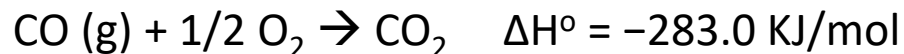
De ahí se postuló que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto.



CUESTIONES

Calcular la ΔH° de la reacción: $C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$

Sabiendo que:



Resultado: $\Delta H^\circ = +172.5 \text{ KJ/mol}$

Determina si es espontánea la formación del CO_2 a partir de sus elementos a $25^\circ C$.

Datos: $\Delta H^\circ_f CO_2(g) = -393.5 \text{ KJ/mol}$; $S^\circ CO_2(g) = +213.4 \text{ J/mol K}$; $S^\circ O_2(g) = +204.8 \text{ J/mol K}$; $S^\circ C(s) = +5.7 \text{ J/mol K}$.

Resultado: $\Delta G^\circ = -394.4 \text{ kJ/mol} \rightarrow$ espontánea

