

Energía libre y equilibrio químico

1.- Conceptos previos

1.1.- Energía libre de las sustancias puras.

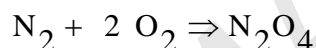
La magnitud termodinámica energía libre se define como

$$G = H - TS$$

siendo H la entalpía y S la entropía. Para las sustancias puras, es posible encontrar tabuladas la entropía y la entalpía o incluso la energía libre.

Para una sustancia determinada, como por ejemplo, el tetraóxido de dinitrógeno, las tablas termodinámicas en el estado estandar de presión 1 atmósfera y para la temperatura de 25°C, dan los siguientes valores : entalpía = 9,1 kJ/mol , entropía = 304,3 J/mol °C.

Para calcular la energía libre de esa sustancia, hemos de tener en cuenta que los valores de la entalpía están dados con respecto a la reacción química



considerando que las sustancias puras tienen entalpía cero. En consecuencia, y de acuerdo con este criterio, podemos establecer, que la variación de entalpía a presión constante y temperatura de 25°C, para la reacción anterior es : $\Delta H = 9,1$ kJ/mol y adjudicar ese valor a la entalpía del tetraóxido de dinitrógeno. Para la entropía podemos escribir que la variación de entropía de la reacción anterior es:

$$\Delta S \text{ reacción} = \Delta S (N_2O_4) - 2 \cdot \Delta S (O_2) - \Delta S (N_2) = 304,3 - 2 \cdot 205 - 191,5 = -297,2 \text{ J/mol K}$$

La variación de energía libre de la reacción a presión unidad y temperatura de 25°C es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 9,1 - 298(-297,2) \cdot 10^{-3} = 97,7 \text{ kJ/mol}$$

Este valor es precisamente el que viene en las tablas para la energía libre del tetraóxido de dinitrógeno. Se representa por $G^\circ(N_2O_4)$, corresponde al estado estandar de $p = 1$ atm, para una temperatura, que en este caso es de 25°C.

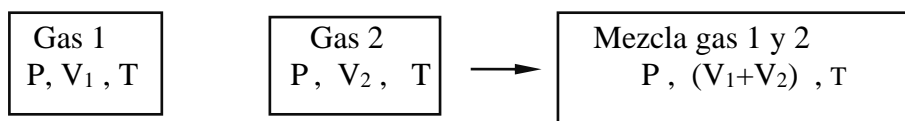
1.2.- Variaciones de entropía de los gases perfectos.

* Un gas perfecto, manteniendo su temperatura constante, tiende a expansionarse de forma espontánea, y este proceso lleva aparejado un aumento de entropía.

Para una transformación reversible e isoterma, la variación de entropía del gas es :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dW = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1)$$

* Dos gases que ocupan recipientes separados a la misma temperatura y presión, de forma espontánea, difunden uno en otro al poner en contacto los recipientes. El proceso transcurre con aumento de entropía



Dado que los gases se consideran perfectos, $\Delta H = 0$. La variación de energía libre, como consecuencia directa de la mezcla de los gases es:

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S_1 + \Delta S_2) = 0 - T \left(n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Si se aplica la ecuación de los gases perfectos resulta:

$$\Delta G = -RT \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) = RT (n_1 \ln \alpha_1 + n_2 \ln \alpha_2) \quad (2)$$

En la ecuación (2), la letra α significa fracciones molares

1.3.- Variación de la energía libre de una sustancia pura con la presión a temperatura constante

El estado estandar se elige a la presión de una atmósfera y para una temperatura y lo hemos designado con G^0 . Si una sustancia gaseosa evoluciona hasta otra presión, distinta de la unidad, a temperatura constante, su energía libre viene dada por la expresión:

$$G^* = G^0 + RT \ln \frac{P}{1} = G^0 + RT \ln P \quad (3)$$

G^* , es un estado tipo de la sustancia que depende de la presión y de la temperatura, mientras que G^0 es el estado estandar que sólo depende de la temperatura.

2.- Equilibrio químico $N_2O_4 \longleftrightarrow 2 NO_2$, a 1 atmósfera y 25°C

La experiencia nos dice, que si partimos de una cantidad de tetraóxido de dinitrógeno y mantemos la presión y temperatura constantes, al cabo de un tiempo, más o menos largo, aparece en el recipiente dióxido de nitrógeno. La reacción alcanza unas concentraciones que permanecen inmutables, siempre que no varíen la presión y la temperatura. Por otra parte, el proceso ocurre igual si se parte de dióxido de nitrógeno, al cabo del tiempo, aparece tetraóxido de dinitrógeno, hasta alcanzar unas concentraciones invariables. En ambos casos, se ha alcanzado el equilibrio químico. La termodinámica nos dice porqué se puede alcanzar el equilibrio y además los moles de reactivos y productos de la reacción. **El equilibrio químico se alcanza, cuando la energía libre del sistema reaccionante tenga un valor mínimo.**

La energía libre es una magnitud intensiva que depende del número de moles de las especies químicas.

Si se consultan unas tablas termodinámicas, encontramos que las energías libres en un estado estándar, esto es, a la presión de una atmósfera y para la temperatura de 25°C, valen respectivamente:

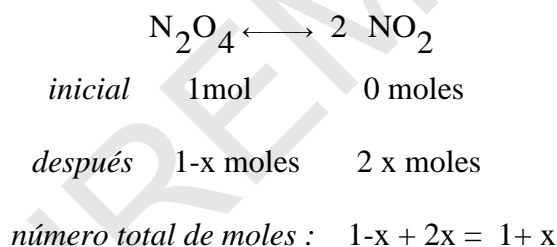
$$G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) = 97,7 \text{ kJ/mol} \quad G^{\circ}(\text{NO}_2) = 51,2 \text{ kJ/mol}$$

Si comparamos las energías libres de 1 mol de tetraóxido y dos moles de dióxido de nitrógeno, a la presión de 1 atm y a la temperatura de 25°C = 298 K, tenemos:

$$1 \text{ mol de N}_2\text{O}_4 = 97,7 \text{ kJ} \quad ; \quad 2 \text{ moles de NO}_2 = 2 \cdot 51,2 = 102,4 \text{ kJ}$$

Aparentemente el mínimo de energía libre está en el tetraóxido de dinitrógeno, por consiguiente, no debería aparecer en el equilibrio el dióxido, puesto que tiene mayor energía libre. Esto no es así, porque en la vasija de reacción, **el tetraóxido de dinitrógeno y el dióxido de dinitrógeno están mezclados** y eso hace disminuir la energía libre.

Escribamos de nuevo la reacción



Si x es cero, sólo hay tetraóxido, si x es uno, sólo hay dióxido. El equilibrio se alcanza para un valor de x comprendido entre cero y uno. *Ese valor viene determinado por aquella composición que dé el mínimo de energía libre.*

La energía libre del $\text{N}_2\text{O}_4 = (1-x) G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4)$, la energía libre del $\text{NO}_2 = 2x \cdot G^{\circ}(\text{NO}_2)$

La variación de energía libre debido a la mezcla es (se utiliza la ecuación 2)

$$\text{Energía libre de la mezcla} = RT \left((1-x) \ln \frac{1-x}{1+x} + 2x \ln \frac{2x}{1+x} \right)$$

Para la energía libre del sistema resulta la siguiente expresión:

$$G_{\text{sistema}} = (1-x) \cdot G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) + 2x \cdot G^{\circ}(\text{NO}_2) + RT \left((1-x) \ln \frac{1-x}{1+x} + 2x \ln \frac{2x}{1+x} \right)$$

En la expresión anterior, x está comprendido entre cero y uno.

La ecuación anterior se puede reorganizar de la siguiente manera:

$$G_{\text{sistema}} = (1-x) \left[G^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln \frac{1-x}{1+x} \right] + 2x \left[G^{\circ}(\text{NO}_2) + RT \ln \frac{2x}{1+x} \right]$$

Ahora damos valores a x y dibujamos la gráfica correspondiente. El empleo de una hoja de cálculo facilita enormemente este trabajo.

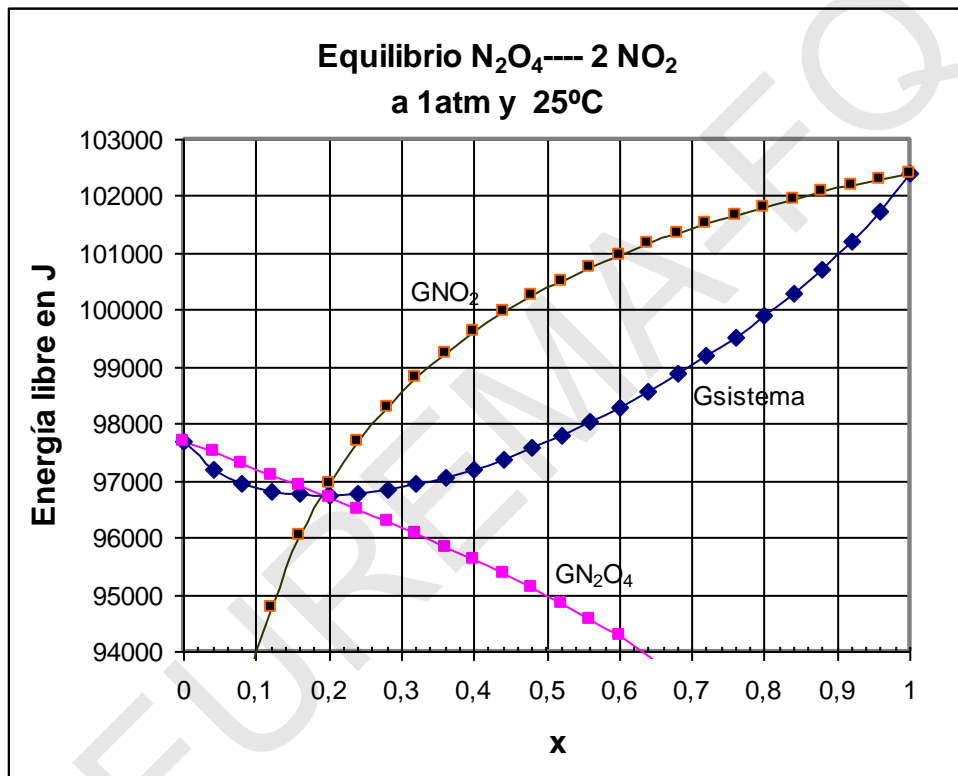


Fig.1

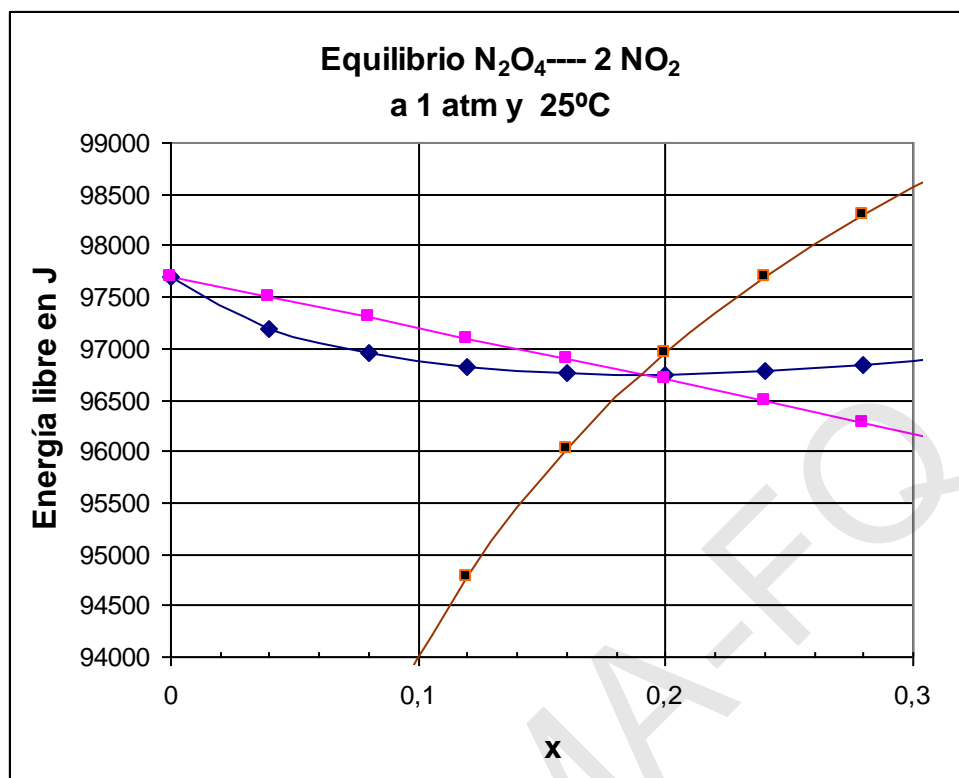


Fig.2

La figura 2 es una ampliación de la figura 1.

De la figura 2, se deduce que **la energía libre del sistema adquiere un valor mínimo** que corresponde a la posición de equilibrio. Las curvas de $G_{N_2O_4}$ y G_{NO_2} , se cortan en ese punto mínimo de la G del sistema, por tanto, podemos escribir:

$$G^{\circ}N_2O_4 + RT \ln \frac{1-x}{1+x} = 2 * G^{\circ}NO_2 + RT \ln \left[\frac{2x}{1+x} \right]^2$$

En la ecuación inmediata anterior las energías libres estándar de los dos gases deben expresarse en J/mol.

$$\Delta G^{\circ} = 2G^{\circ}NO_2 - G^{\circ}N_2O_4 = -RT \ln \frac{\left[\frac{2x}{1+x} \right]^2}{\left[\frac{1-x}{1+x} \right]} = -RT \ln \frac{p_{N_2O_4}^2}{p_{NO_2}} = -RT \ln K_p \quad (4)$$

En esta expresión la letra p pequeña, significa presión parcial.

Resolviendo la ecuación anterior

$$2 * 51200 - 97700 = -8,31 * 298 * \ln \left[\frac{4x^2}{1-x^2} \right] \Rightarrow -1,8979 = \ln \frac{4x^2}{1-x^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,1499 = \frac{4x^2}{1-x^2} \Rightarrow x = 0,19$$

Se deduce que en el equilibrio existen los siguientes moles:

$$\text{De } \text{N}_2\text{O}_4 \quad 1 - 0,19 = 0,81 \text{ mol} \quad \text{y} \quad \text{de } \text{NO}_2 \quad 2 * 0,19 = 0,38 \text{ mol}$$

La ecuación (4) permite de forma rápida y sencilla calcular la composición del equilibrio

3.- Equilibrio químico $\text{N}_2\text{O}_4 \longleftrightarrow 2 \text{NO}_2$, a 0,1 atmósferas y 25°C

Ahora al estar a una presión de 0,1 atmósferas ya no estamos en el estado estándar, sino en un estado de referencia que representamos por G^* (esta energía libre depende de la temperatura y presión). De acuerdo con la ecuación (3)

$$G^*(\text{N}_2\text{O}_4) = G^0(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln \frac{0,1}{1}$$

$$G^*(\text{NO}_2) = G^0(\text{NO}_2) + RT \ln \frac{0,1}{1}$$

La energía libre del sistema es ahora

$$G_{\text{sistema}} = (1-x) \left[G^*(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln \frac{1-x}{1+x} \right] + 2x \left[G^*(\text{NO}_2) + RT \ln \frac{2x}{1+x} \right]$$

Dando valores a x se obtiene la gráfica de la energía libre del sistema (fig. 3)

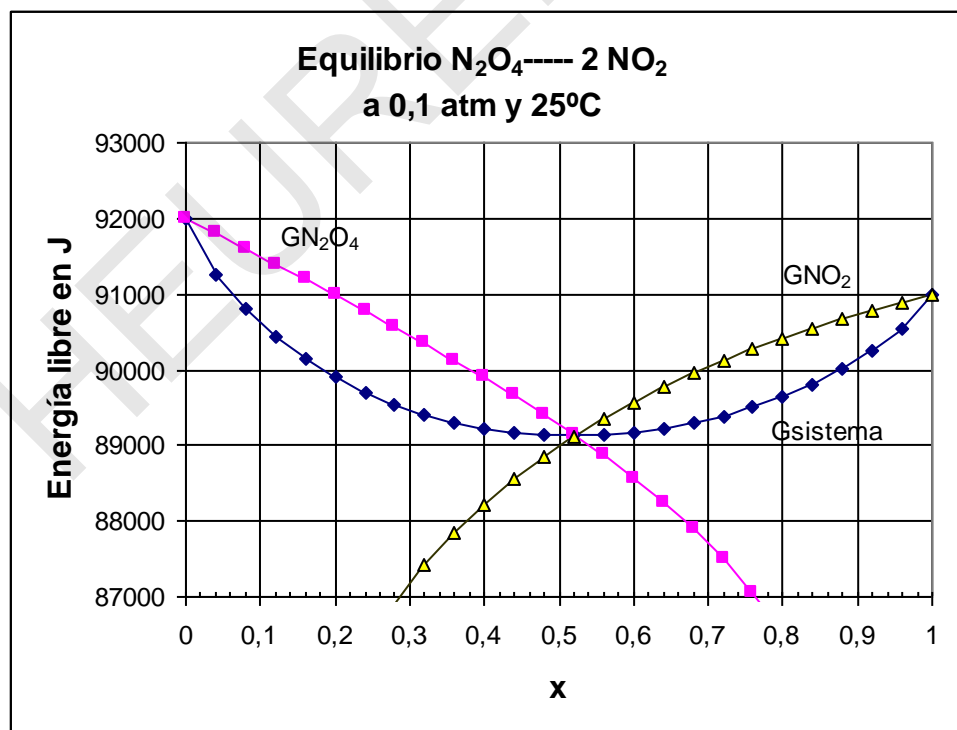


Fig.3

De la misma se observa que en el equilibrio se cumple:

$$\left[G^*(N_2O_4) + RT \ln \frac{1-x}{1+x} \right] = \left[2 \cdot G^*(NO_2) + 2RT \ln \frac{2x}{1+x} \right]$$

Si expresamos las energías libres G^* , por los valores estándar G^0 , tenemos:

$$\left[G^0(N_2O_4) + RT \ln 0,1 + RT \ln \frac{1-x}{1+x} \right] = \left[2 \cdot G^0(NO_2) + 2RT \ln 0,1 + 2RT \ln \frac{2x}{1+x} \right]$$

Si generalizamos la ecuación anterior para cualquier P total del sistema, tenemos:

$$\Delta G^0 = 2G^0_{NO_2} - G^0_{N_2O_4} = -RT \ln \frac{\left[\frac{2x}{1+x} \right]^2 P^2}{\left[\frac{1-x}{1+x} \right] P} = -RT \ln \frac{P_{N_2O_4}^2}{P_{NO_2}^2} \quad (4)$$

Las p pequeña significan presiones parciales.

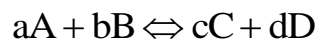
Resolvemos la ecuación (4)

$$2 * 51200 - 97700 = -8,31 * 298 * \ln \left[\frac{4x^2}{1-x^2} * 0,1 \right] \Rightarrow -1,8979 = \ln \frac{0,4x^2}{1-x^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,1499 = \frac{0,4x^2}{1-x^2} \Rightarrow x = 0,52$$

Este valor se corresponde con le mínimo de la curva de la figura 3.

Para una reacción de equilibrio cualquiera



la composición de equilibrio se calcula mediante la expresión :

$$\Delta G^0 = \left[cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 \right] = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (5)$$

4.- Equilibrio químico $N_2O_4 \longleftrightarrow 2 NO_2$, a 1 atmósfera y $77^\circ C = 350 K$

En este caso el estado estándar corresponde a la presión unidad y a una temperatura de 350 K. Las tablas dan los siguientes valores

$$: G_{N_2O_4}^o = 113 \text{ J/mol} \quad ; \quad G_{NO_2}^o = 54,5 \text{ J/mol}$$

Utilizamos la ecuación:

$$G_{\text{sistema}} = (1-x) \left[G^o(N_2O_4) + RT \ln \frac{1-x}{1+x} \right] + 2x \left[G^o(NO_2) + RT \ln \frac{2x}{1+x} \right]$$

para obtener las curvas de la figura 4.

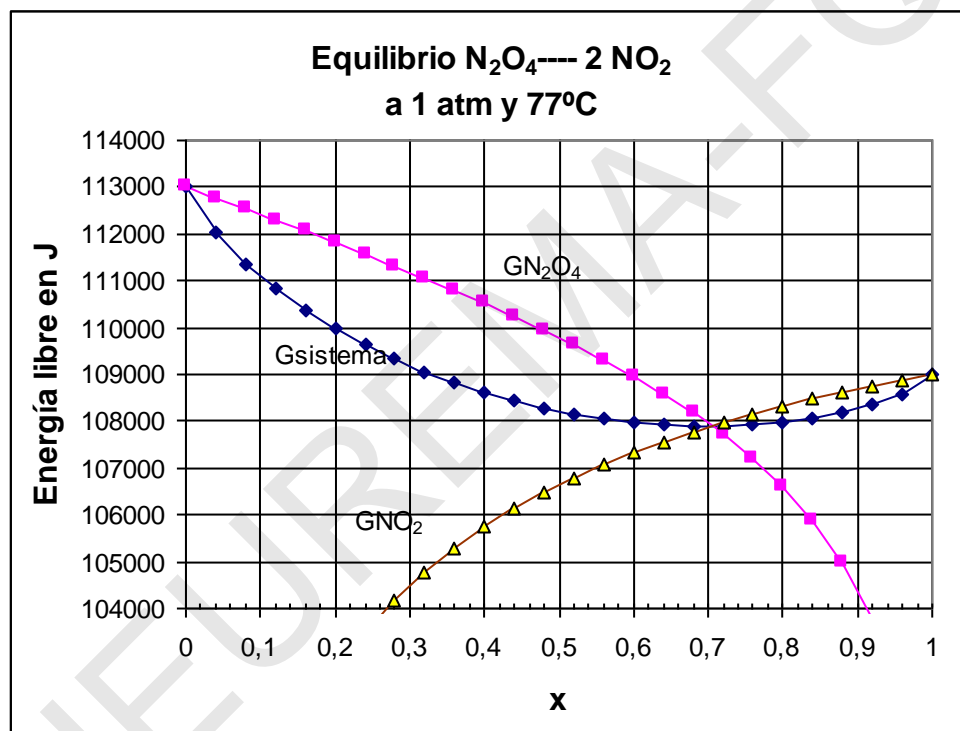


Fig.4

Para calcular la composición de equilibrio, de forma directa, resolvemos la ecuación (5).

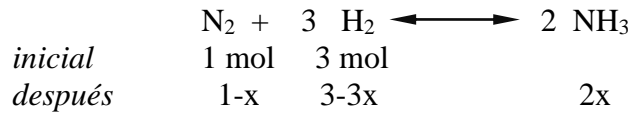
$$\Delta G^o = 2 * 54500 - 113000 = -8,31 * 350 * \ln \frac{P_{N_2O_4}^2}{P_{NO_2}^2} \Rightarrow 1,375 = \ln \frac{\left[\frac{2x}{1+x} * 1 \right]^2}{\frac{1-x}{1+x}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 3,956 = \frac{4x^2}{1-x^2} \Rightarrow x = 0,71$$

5.- Equilibrio químico $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 400K

Para el amoniaco la energía libre a 400 K y una atmósfera vale $-6,14 \cdot 10^3$ J/mol y para las especies nitrógeno e hidrógeno, cero para cada una.

Si se parte de una mezcla de 1 mol de gas nitrógeno y 3 moles de gas hidrógeno, a medida que avance la reacción formando amoniaco tenemos:



Número total de moles: $1-x + 3-3x + 2x = 4-2x$

$$G_{\text{sist}} = (1-x) \left(G_{N_2}^0 + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} \right) + (3-3x) \left(G_{H_2}^0 + RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} \right) + 2x \left[G_{NH_3}^0 + RT \ln \frac{2x}{4-2x} \right]$$

Dando valores a x se obtienen las curvas de la figura 5.

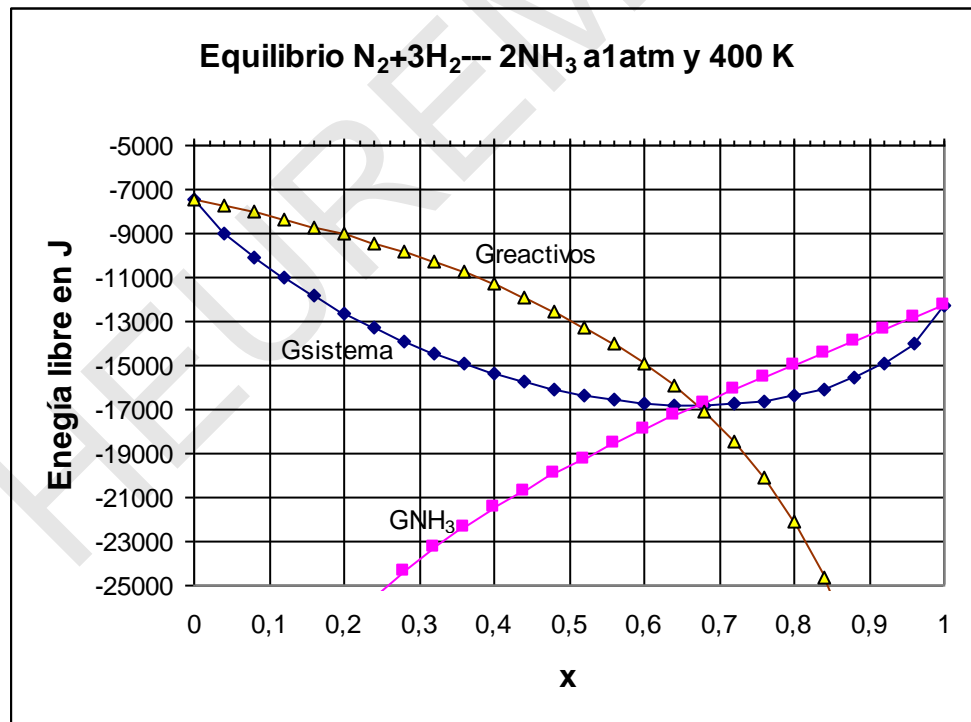


Fig.5

Para calcular el valor de x en el equilibrio:

$$\left[\left(G_{N_2}^{\circ} + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} \right) + \left(3G_{H_2}^{\circ} + 3RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} \right) \right] = \left[2G_{NH_3}^{\circ} + 2RT \ln \frac{2x}{4-2x} \right]$$

$$\Delta G^{\circ} = 2G_{NH_3}^{\circ} - G_{N_2}^{\circ} - 3G_{H_2}^{\circ} = -RT \ln \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} \right)^2 * P^2}{\left(\frac{1-x}{4-2x} \right) * P * \left(\frac{3-3x}{4-2x} \right)^3 * P^3}$$

La ecuación anterior, corresponde a la ecuación (5), y P es la presión total que es igual a 1 atmósfera. Se resuelve por tanteo.

$$-2 * 6140 = -8,31 * 400 * \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3} \Rightarrow 3,694 = \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3}$$

Para x = 0,5 3,694 > 1,6739

Para x = 0,7 3,694 < 5,879

Para x = 0,6 3,694 > 2,793

Para x = 0,65 3,694 > 3,4146

Para x = 0,67 3,694 > 3,681

Para x = 0,68 3,694 < 3,818

El valor de x está comprendido entre 0,67 y 0,68

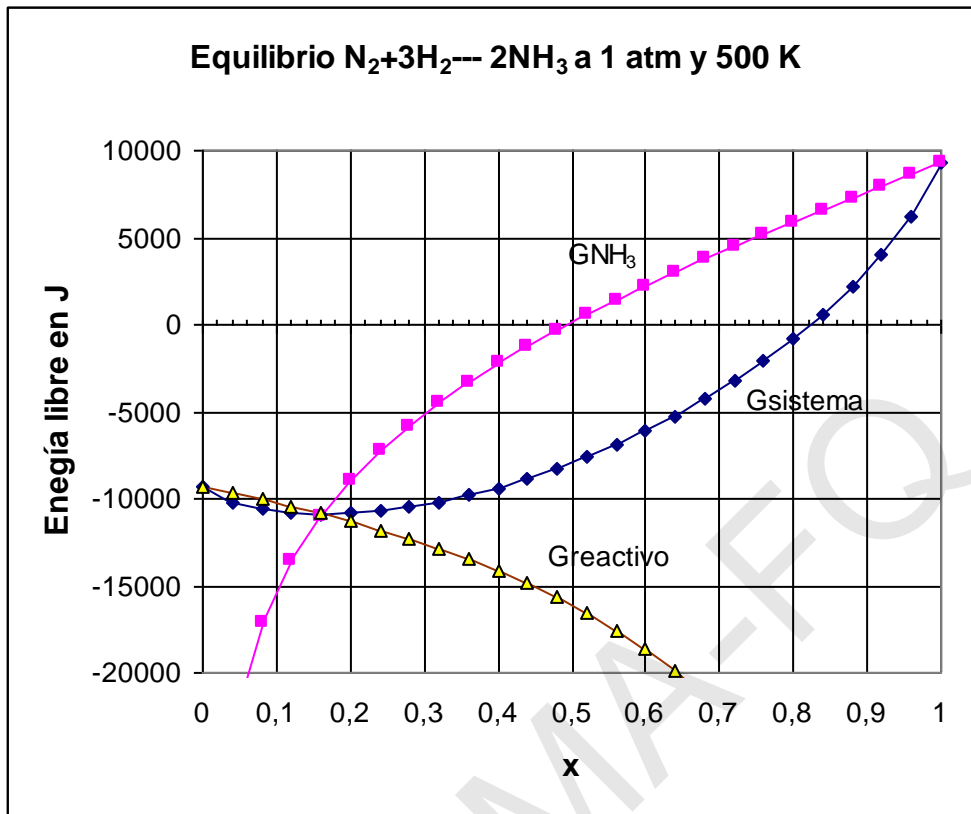
6.- Equilibrio químico $N_2 + 3 H_2 \longleftrightarrow 2 NH_3$ a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de 500K

Para el amoníaco, la energía libre a 500 K y una atmósfera vale $4,64 \cdot 10^3$ J/mol y para las especies nitrógeno e hidrógeno cero para cada una.

Utilizando la ecuación

$$G_{sist} = (1-x) \left(G_{N_2}^{\circ} + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} \right) + (3-3x) \left(G_{H_2}^{\circ} + RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} \right) + 2x \left[G_{NH_3}^{\circ} + RT \ln \frac{2x}{4-2x} \right]$$

se obtiene la figura 6.



$$2 * 4640 = -8,31 * 500 * \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3} \Rightarrow -2,233 = \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3}$$

Mediante la ecuación (5) y la hoja de cálculo, se obtiene el valor de $x = 0,16$ mol.

7.- Equilibrio químico $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ a la presión de $P= 10$ atmósferas y a la temperatura de $400K$

Para el amoníaco la energía libre a 400 K y una atmósfera vale $- 6,14 \cdot 10^3$ J/mol y para las especies nitrógeno e hidrógeno cero para cada una.

Ahora las especies no están en su estado estándar, por tanto:

$$G_{NH_3}^* = G_{NH_3}^0 + RT \ln \frac{P}{1} ; G_{N_2}^* = G_{N_2}^0 + RT \ln \frac{P}{1} ; G_{H_2}^* = G_{H_2}^0 + RT \ln \frac{P}{1} \quad (6)$$

La energía libre del sistema es:

$$G_{sist} = (1-x) \left(G_{N_2}^* + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} \right) + (3-3x) \left(G_{H_2}^* + RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} \right) + 2x \left[G_{NH_3}^* + RT \ln \frac{2x}{4-2x} \right]$$

Si se sustituye la energía libre de cada reactivo por el valor estándar, resulta:

$$G_{\text{sist}} = (1-x) \left(G_{\text{N}_2}^{\circ} + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} * P \right) + (3-3x) \left(G_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} * P \right) + 2x \left[G_{\text{NH}_3}^{\circ} + RT \ln \frac{2x}{4-2x} * P \right]$$

Dando valores a x se obtiene la curva de energía libre del sistema (fig 6).

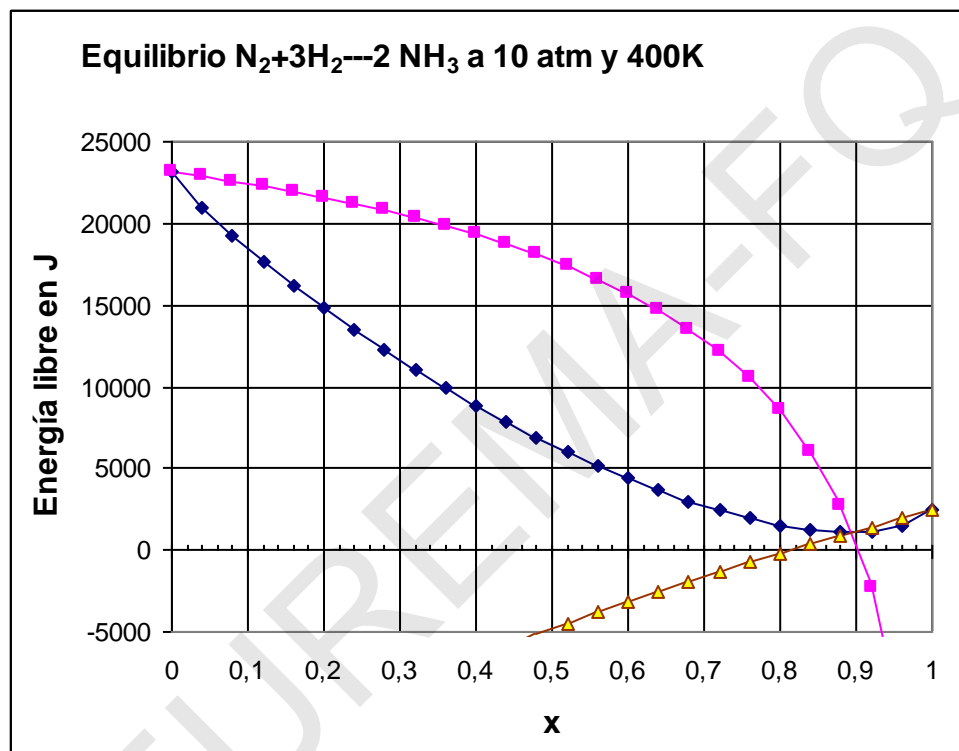


Fig.6

en el equilibrio se cumple:

$$\left(G_{\text{N}_2}^{\circ} + RT \ln \frac{1-x}{4-2x} * P \right) + 3 \left(G_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln \frac{3-3x}{4-2x} * P \right) = 2 \left(G_{\text{NH}_3}^{\circ} + RT \ln \frac{2x}{4-2x} * P \right)$$

$$\Delta G^{\circ} = 2G_{\text{NH}_3}^{\circ} - G_{\text{N}_2}^{\circ} - 3G_{\text{H}_2}^{\circ} = -RT \left(2 \ln \frac{2x}{4-2x} * P - \ln \frac{1-x}{4-2x} * P - 3 \ln \frac{3-3x}{4-2x} * P \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -RT \ln \frac{\left(\frac{2x}{4-2x} * P \right)^2}{\left(\frac{1-x}{4-2x} * P \right) \left(\frac{3-3x}{4-2x} * P \right)^3} \Rightarrow \Delta G^{\circ} = -RT \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} * P_{\text{H}_2}^3}$$

La ecuación anterior es la ecuación general (5), aplicada al amoníaco en las condiciones especificadas del equilibrio.

$$-2 * 6140 = -8,31 * 400 * \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3 * P^2} \Rightarrow 3,6943 = \ln \frac{4x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3 * 10^2}$$

Por medio de la hoja de cálculo se resuelve la ecuación anterior y se obtiene $x = 0,89$ mol.

6.- Principio de Le Chatelier

Cuando sobre un equilibrio químico, actúa una causa externa (variar la temperatura, la presión, o la concentración de alguna especie química), el equilibrio evoluciona hacia otro estado de equilibrio en el sentido de tratar de contrarrestar la causa externa introducida.

En la figura 7, se han introducido las tres curvas calculadas del equilibrio



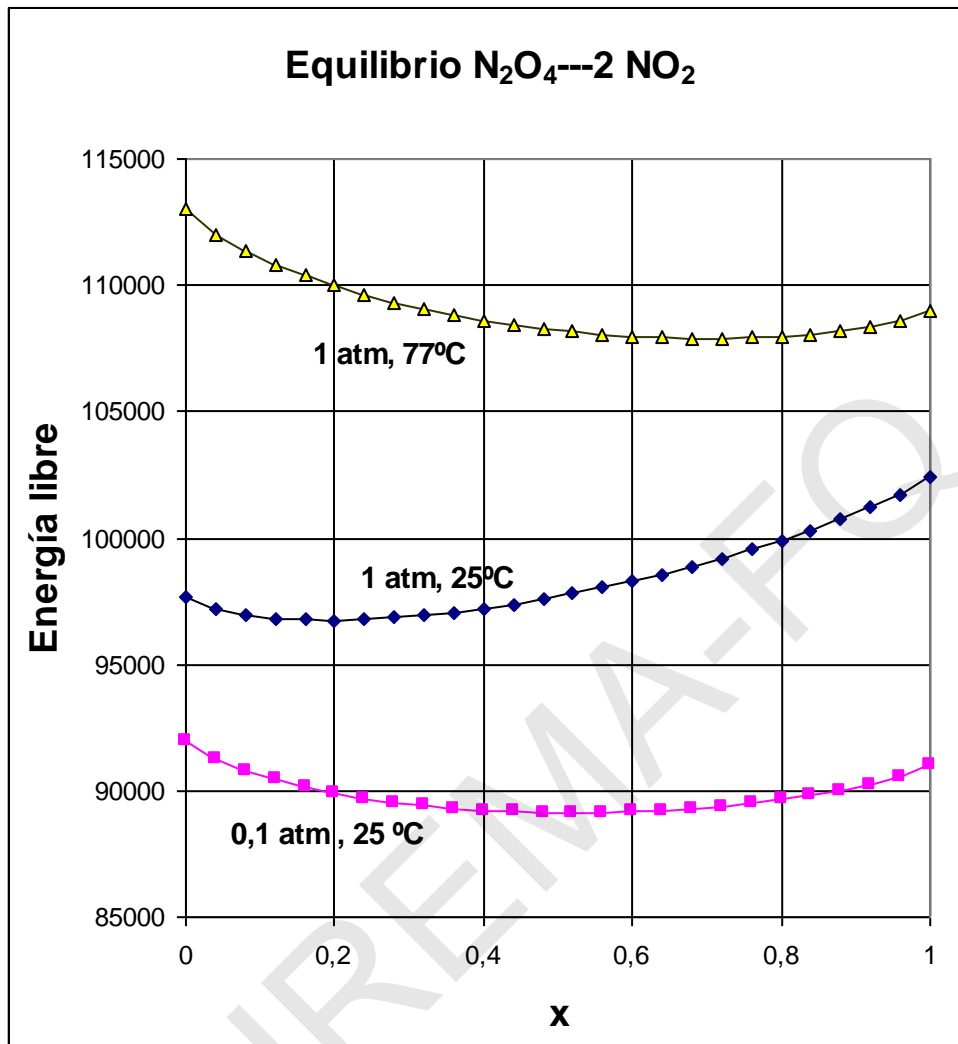
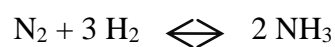


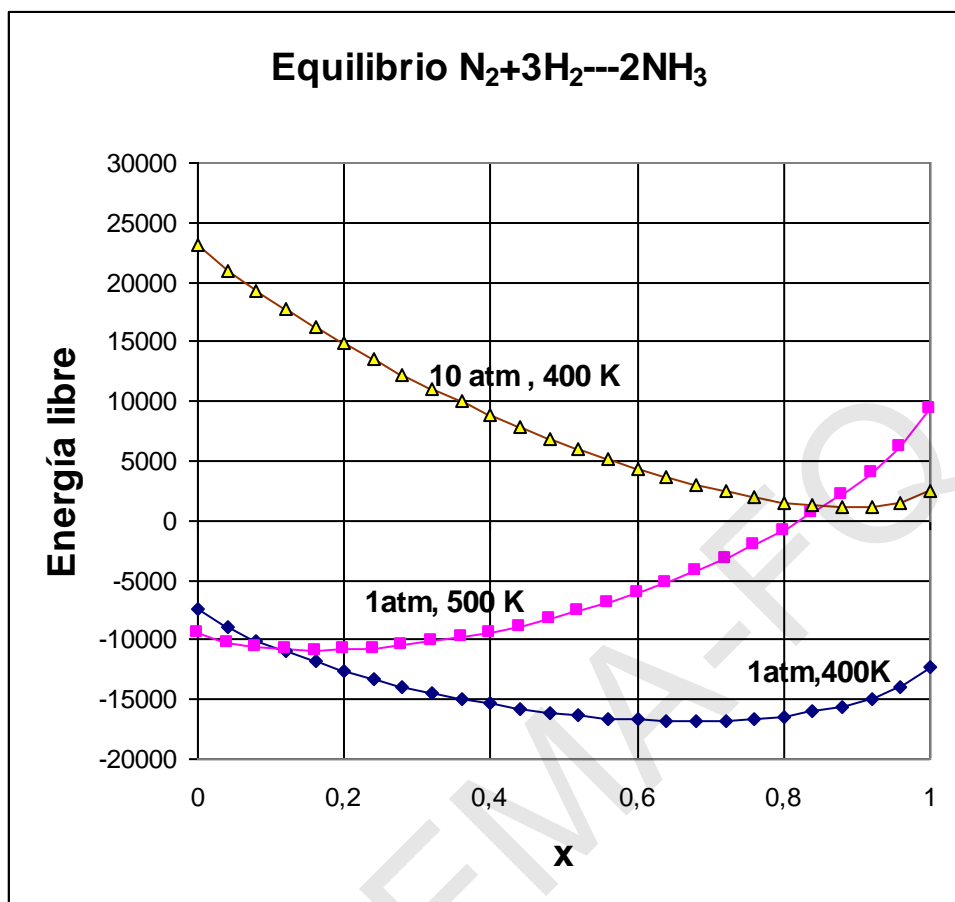
Fig.7

Si comparamos a) 1 atm , 25°C ,en el equilibrio 0,81 mol de tetraóxido y 0,38 moles de dióxido con la segunda b) 0,1 atm y 25°C, en el equilibrio 0,48 mol de tetraóxido y 1,04 de dióxido se observa que el equilibrio al disminuir la presión, se desplaza hacia el NO_2 ya que así se contrarresta la disminución de presión, aumentando el número de moles.

Si comparamos la primera a) con la tercera c) 1 atm y 77°C en el equilibrio 0,29 mol de tetraóxido y 1,42 mol de dióxido el aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia el NO_2 , de esta manera, en el nuevo equilibrio se forma más dióxido de nitrógeno, esta evolución corresponde al sentido en el que la reacción es endotérmica.

En la figura 8, se han representado las tres curvas para el equilibrio





Si comparamos a) 1 atm, 400 K en el equilibrio 1,36 mol de NH_3 con la b) 1 atm, 500 K en el equilibrio 0,32 mol de NH_3 , al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia el nitrógeno y el hidrógeno, esto es, en el sentido de la reacción endotérmica.

Si comparamos a) 1 atm, 400 K en el equilibrio 1,36 mol de NH_3 con la c), 10 atm, 400 K en el equilibrio 1,78 mol de NH_3 , el equilibrio se desplaza hacia el amoníaco, ya que así se contrarresta el aumento de presión, reduciendo el número de moles.

Resumen.- Las curvas de los equilibrios químicos, proporcionan una visión clara de las razones por las que se alcanza el equilibrio y con cuántos moles se alcanza. La utilización de las hojas de cálculo, facilitan el trabajo de obtener las gráficas. La ecuación (5), probablemente la más importante de la termodinámica, es, entre otras cosas, por su sencillez, la que debe utilizarse para calcular las composiciones de equilibrio. Además, las hojas de cálculo son herramientas valiosas para resolver, por un método de tanteo, aquellos equilibrios en los que aparece la variable x con un exponente mayor de dos, como ocurre en el caso del amoníaco.