

Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^0$

Joan Josep Solaz Portolès,¹ Juan Quílez Pardo²

Resumen

Con este trabajo pretendemos esclarecer algunos aspectos didácticos relacionados con el uso y aplicabilidad de las funciones delta (ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^0$) derivadas del potencial termodinámico energía libre de Gibbs (G).

Summary

The aim of this study is to elucidate some didactic misunderstandings related with the use and the applicability of the delta functions ΔG , $\Delta_r G$ and $\Delta_r G^0$, which derive from the thermodynamic potential Gibbs Free Energy, G .

Algunas precisiones en torno a las funciones termodinámicas ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^0$

Introducción

Suelen producirse confusiones en la utilización de las distintas funciones delta que se derivan de la función madre energía libre de Gibbs. Con el objeto de poner en evidencia dichas confusiones, vamos a definir claramente cada una de dichas funciones, a dar su significado físico, a mostrar sus diferentes aplicaciones y a poner ejemplos donde todo ello quede patente.

Vamos a iniciar nuestra exposición con la definición del potencial termodinámico energía libre de Gibbs (G) y a partir de él obtendremos las distintas funciones delta (ΔG , $\Delta_r G$ y $\Delta_r G^0$). Obviamente, para poder llevar a cabo todo el desarrollo termodinámico y la discusión consecuente que permita alcanzar nuestros objetivos, se hará necesario introducir otras magnitudes auxiliares, como por ejemplo el potencial químico, el grado de avance de reacción, la constante de equilibrio termodinámica o el cociente de reacción.

Potencial termodinámico energía libre de Gibbs (Función de Gibbs o entalpía libre), G En Termodinámica, por analogía con el papel que

desempeña la función potencial en los campos de fuerzas, se introducen los denominados potenciales termodinámicos, que suministran información acerca de un sistema termodinámico a través de un conjunto de variables independientes que lo caracterizan, conocidas normalmente como variables naturales. Los potenciales termodinámicos son funciones o variables de estado extensivas. Por ser una variable extensiva su valor es proporcional a la masa. Ser función de estado significa que la variación de dicha función en una transformación dada no depende del camino seguido en su realización, sino de los estados inicial y final.

Definida la energía libre de Gibbs de la forma $G = H - TS$, su diferencial total se expresará como

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1)$$

en la que teniendo en consideración que para procesos irreversibles

$$dH = TdS + VdP - \delta Q' \quad (2)$$

donde el término $\delta Q'$ a pesar de ser positivo en los procesos irreversibles no representa calor transferido al sistema, sino que es el resultado de cambios irreversibles que han tenido lugar en el interior del sistema que conllevan la creación de entropía (Santfeld, 1971). Así podemos obtener que

$$dG = -SdT + VdP - \delta Q' \quad (3)$$

que muestra que en los procesos irreversibles efectuados a T y P constantes $dG < 0$. Inferimos de la ecuación anterior que un sistema termodinámico asiento de un proceso irreversible realizado a temperatura y presión constantes evoluciona en el sentido que implique una disminución de la energía libre de Gibbs. Cuando el sistema alcance el equilibrio, el potencial citado ya no disminuye más y su valor es mínimo. Matemáticamente esta situación puede reflejarse del siguiente modo: $dG = 0$ y $d^2G > 0$.

Por supuesto, para un proceso irreversible (también para uno reversible, dado el carácter de función de estado de G) finito y condicionado por las ligaduras T y P constantes, el sentido de la evolución espontánea del sistema viene dado por $\Delta G < 0$.

Por otra parte, de la expresión diferencial de la energía libre de Gibbs, ecuación (3), y del hecho que los potenciales termodinámicos sean funciones

¹ IES Camp de Túria. 46160 Llíria (Valencia)/ C.A. de la UNED en Valencia. España.

² IES J. Ballester. C/ Alemany, s/n. 46019 Valencia.

Correo electrónico: j.quilez@teleline.es

Recibido: 24 de agosto de 2000; aceptado: 30 de noviembre de 2000.

extensivas, puede colegirse que las variables naturales de la energía libre de Gibbs para un sistema multicomponente en una fase homogénea única serán $T, P, n_1, n_2, \dots, n_k$, donde n_i ($i = 1, 2, \dots, k$) es la cantidad de sustancia de la especie química i en el sistema. Esto es, $G = G(T, P, n_i)$.

Si los valores de T, P y n_i varían en cantidades infinitesimales dT, dP y dn_i la diferencial total de G vendrá dada por

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (4)$$

donde el subíndice j significa que todas las cantidades de las distintas sustancias permanecen constantes a excepción de la sustancia i , que varía. En el caso de que la variación de las tres magnitudes se efectuará siguiendo un proceso reversible ($\delta Q = 0$), la ecuación (3) nos indica que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (6)$$

No obstante, hemos de señalar que dado que G es una función de estado, su variación infinitesimal dG es independiente del tipo de proceso que una el estado inicial (T, P, n_i) y el final ($T+dT, P+dP, n_i+dn_i$). Por consiguiente, dG tiene el mismo valor tanto si el proceso es reversible como si es irreversible.

Una nueva función aparece en la ecuación (4), el potencial químico μ_i , que se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (7)$$

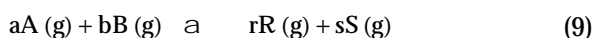
De acuerdo con esta expresión, el potencial químico del componente i del sistema representa el cambio de energía libre de Gibbs por mol cuando se añade o se quita al sistema, manteniendo la temperatura y la presión constantes, una cantidad infinitesimal de dicho componente i . Puesto que G depende de T, P y n_i , el potencial químico también será función de dichas variables. Además, se puede demostrar fácilmente que esta nueva función es intensiva (esto es, no depende de la masa) por ser la derivada de una variable extensiva, G , respecto de otra que también lo es, n_i (Zemansky y Dittman, 1985).

Podemos finalmente escribir para procesos reversibles e irreversibles que

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8)$$

Energía libre de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$

Sea una reacción química genérica donde todos los componentes se encuentran en fase gas (reacción homogénea) y que se desarrolla en un recipiente cerrado



donde A y B son los reactivos, R y S son los productos, y a, b, r y s los respectivos coeficientes estequiométricos.

Supongamos que al inicio de la reacción las cantidades de sustancia de A y de B son n_{A0} y n_{B0} , respectivamente. Transcurrido un cierto tiempo, el sistema contendrá unas cantidades de sustancia n_A mol de A, n_B mol de B, n_R mol de R y n_S mol de S. Dado que las cantidades de sustancia de reactivos que han reaccionado y de productos que se han formado son directamente proporcionales a sus respectivos coeficientes estequiométricos, podemos establecer que

$$\frac{n_{A0} - n_A}{a} = \frac{n_{B0} - n_B}{b} = \frac{n_R}{r} = \frac{n_S}{s} \quad (10)$$

Si utilizamos el símbolo v_i para los coeficientes estequiométricos de las especies químicas i que intervienen en la reacción, las denominadas especies activas, teniendo presente que, por convención, $v_i > 0$ para los productos y $v_i < 0$ para los reactivos, entonces para la reacción que nos ocupa $v_A = -a$, $v_B = -b$, $v_R = r$ y $v_S = s$. Por ello, la ecuación anterior la podemos ahora escribir como

$$\frac{n_A - n_{A0}}{v_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{v_B} = \frac{n_R}{v_R} = \frac{n_S}{v_S} \quad (11)$$

Ecuación a partir de la cual introducimos una nueva magnitud, el grado de avance de reacción, como el cociente entre el cambio total en la cantidad de sustancia de una especie activa i y su coeficiente estequiométrico v_i , esto es,

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i} \quad (12)$$

Se trata de una magnitud que tiene siempre un valor positivo, sus dimensiones son de cantidad de

sustancia y su unidad es el mol. En el caso de que nuestra reacción (9) no alcanzase el equilibrio y se iniciase con cantidades estequiométricas de los reactivos (en la reacción que nos ocupa, a mol de A y b mol de B), ξ tendría valor cero en el instante inicial y valor uno en el instante final. Si la reacción alcanza el equilibrio y partimos de cantidades estequiométricas de reactivos, el valor de ξ aumenta desde cero hasta el valor del equilibrio ξ_{eq} , menor que uno.

La diferenciación de la expresión general del grado de avance (12), donde aparecen n_{i0} y ν_i que son constantes, resulta

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (13)$$

Así, un cambio material infinitesimal en la reacción (9) producido, por ejemplo, cuando reaccionan dn_A mol de A con dn_B mol de B para generar dn_R mol de R y dn_S mol de S, nos conduciría a que

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_R}{\nu_R} = \frac{dn_S}{\nu_S} \quad (14)$$

donde puede verse que si la reacción procede en el sentido directo, de reactivos a productos, $d\xi > 0$, ya que si i es un reactivo $dn_i < 0$ y $\nu_i < 0$, y si i es un producto $dn_i > 0$ y $\nu_i > 0$. Si la reacción tiene lugar en sentido inverso, esto es, de productos a reactivos, tenemos que $d\xi < 0$.

La sustitución de la variación elemental del grado de avance de una reacción química dada por la ecuación (13) en la expresión diferencial (8) nos lleva a

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (15)$$

En la última de estas diferenciales totales el coeficiente de $d\xi$, es decir, el sumatorio $\sum \nu_i \mu_i$ representa la velocidad de cambio del potencial energía libre de Gibbs con el grado de avance de la reacción, manteniendo constantes T y P . A este coeficiente se le denomina energía libre de Gibbs de reacción ($\Delta_r G$) o, cambiado de signo, *afinidad química* de la reacción (A)

$$A = -\Delta_r G = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (16)$$

Por otra parte, como la energía libre de Gibbs es una función de estado dependiente, según (15), de la temperatura, la presión y el grado de avance de la reacción, la afinidad química también será una función de estado cuyas variables naturales serán las mismas. Así pues, $A = A(T, P, \xi)$.

Puede demostrarse (Sanfeld, 1971) que para los restantes potenciales termodinámicos U (Energía Interna), H (Entalpía) y A (Energía libre de Helmholtz) se tiene que

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (17)$$

$$A = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (18)$$

$$A = -\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (19)$$

Luego de un modo genérico la afinidad química (o cambiada de signo, la energía libre de Gibbs de reacción) representa la variación del potencial termodinámico que gobierna el comportamiento del sistema con el grado de avance de la reacción, manteniendo constantes las restantes variables naturales.

Finalmente, la diferencial del potencial termodinámico energía libre de Gibbs puede quedar expresada del siguiente modo

$$dG = -SdT + VdP - A d\xi \quad (20)$$

La deducción de las diferenciales de los otros potenciales termodinámicos nos conduciría a (Prigogine y Defay, 1954)

$$dU = TdS - PdV - A d\xi \quad (21)$$

$$dH = TdS + VdP - A d\xi \quad (22)$$

$$dA = -SdT - PdV - A d\xi \quad (23)$$

Un apropiado control de variables nos permite encontrar una ecuación que sirve como criterio general de espontaneidad (Quílez y Solaz, 1996). De las ecuaciones anteriores se colige que, manteniéndose constantes cualesquiera de las siguientes parejas de variables (T,P), (S,V), (S,P) o (T,V), la condición de evolución espontánea para una reacción química puede expresarse como

$$Ad\xi > 0 \quad (24)$$

o también como

$$\Delta_r G d\xi < 0 \quad (25)$$

Así, el sentido de la evolución de una reacción química, determinado por el signo de $d\xi$, viene dado por A o $\Delta_r G$. Un sistema cuya afinidad química es positiva evolucionará en el sentido correspondiente a un aumento en el grado de avance de la reacción ($d\xi > 0$), es decir, de reactivos a productos. Por el

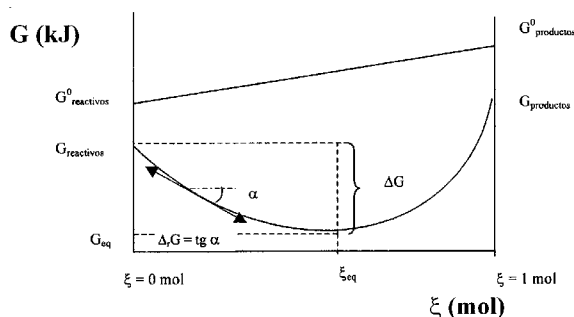


Figura 1. Variación de G con ξ para una reacción hipotética efectuada a T y P constantes y partiendo de cantidades de sustancia estequiométricas.

contrario, si $A < 0$ entonces $d\xi < 0$, y el sentido de la evolución será de productos a reactivos.

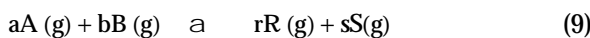
Como ya hemos visto, cuando un sistema deja de evolucionar macroscópicamente, esto es, ha alcanzado el equilibrio, el potencial termodinámico que determina su comportamiento se hace mínimo y su diferencial es igual a cero. Esto implica que la afinidad química se hace cero. En consecuencia, la condición de equilibrio de un sistema asiento de una reacción química puede escribirse como

$$A = 0 \quad (26)$$

o bien,

$$\Delta_r G = 0 \quad (27)$$

En la figura 1 se muestra la variación de G con ξ para una hipotética reacción



efectuada a T y P constantes y partiendo de cantidades de sustancia estequiométricas.

En el instante inicial sólo existen reactivos y por ello $\xi = 0$. $G_{\text{reactivos}}^0$ y $G_{\text{productos}}^0$ representan, respectivamente, la energía libre de Gibbs de los reactivos puros y sin mezclar en sus estados estándar a temperatura T , y de los productos puros y sin mezclar en sus estados estándar a la misma temperatura T . Por su parte, $G_{\text{reactivos}}$ representa la energía libre de Gibbs de los reactivos mezclados a temperatura T y presión P , y $G_{\text{productos}}$ lo mismo pero para los productos mezclados. A medida que progresa la reacción ξ aumenta, hasta llegar al equilibrio, donde toma el valor ξ_{eq} y G se hace mínimo, G_{eq} .

La derivada parcial de G respecto de ξ a T y P constantes coincide con la pendiente de la tangente

a la curva en cada punto, y es cero en el equilibrio. Es decir, en el equilibrio

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \quad (28)$$

A la izquierda del mínimo de G la pendiente de la tangente a la curva en cualquier punto es negativa

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0 \quad (29)$$

y, por tanto, $A > 0$ y $d\xi > 0$, indicando la espontaneidad de la reacción en el sentido directo, a saber, de reactivos a productos. La pendiente de la tangente a la curva a medida que avanza la reacción se hace cada vez menos pronunciada, hasta que toma valor cero en el equilibrio. En ese momento, cesa la reacción neta que se estaba produciendo y dejan de observarse cambios en las propiedades macroscópicas del sistema.

También se observa en esta figura 1 que se puede alcanzar la misma posición de equilibrio cuando se lleva a cabo la reacción inversa, de productos a reactivos, si bien en este caso inicialmente $\xi = 1$. A la derecha del mínimo de G la pendiente de la tangente a la curva en cualquier punto es positiva

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0 \quad (30)$$

y, por consiguiente, $A < 0$ y $d\xi < 0$, indicando la espontaneidad de la reacción inversa, esto es, de productos a reactivos. La reacción se desarrolla nuevamente hasta alcanzar el equilibrio, donde, insistimos, el sistema deja de evolucionar macroscópicamente.

Es necesario, para evitar confusiones, destacar en la gráfica la diferencia entre la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción, ΔG , y la energía libre de Gibbs de reacción, $\Delta_r G$. La primera, ΔG , es una magnitud extensiva definida como la diferencia finita entre las energías libres de Gibbs final e inicial de la reacción (ver figura 1), es decir, la energía libre de Gibbs en el equilibrio (donde hay una mezcla de reactivos y productos) menos la energía libre de Gibbs de los reactivos mezclados (MacDonald, 1990; Spencer, 1974)

$$\Delta G = G_{\text{eq}} - G_{\text{reactivos}} \quad (31)$$

La segunda, $\Delta_r G$, como ya se ha dicho anteriormente, viene dada por la derivada parcial de una

variable extensiva, G , respecto de otra que también lo es, ξ , y por ello es una variable intensiva. Su valor coincide con el de la pendiente de la curva $G = G(\xi)$ en todo punto de ésta y, por tanto, es una magnitud instantánea. Sin embargo, muchos libros de texto tratan a $\Delta_r G$ (una derivada) como si de un incremento finito se tratase (Craig, 1987). Puede que este error provenga de la extrapolación de otros casos, correspondientes a otras funciones termodinámicas, en los que sí pueden tratarse indistintamente ambos tipos de magnitudes (Levet, 1988). La evaluación de ΔG debe realizarse a partir de $\Delta_r G$. Teniendo en cuenta la ecuación (16), esto último equivale a realizar el siguiente cálculo:

$$\Delta G = \int_0^{\xi_{eq}} (\Delta_r G)_{P,T} d\xi = \int_0^{\xi_{eq}} \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (32)$$

Generalmente, la ecuación (32) no puede evaluarse explícitamente (Margerison, 1973). Ello no es inconveniente, ya que la posible espontaneidad de un proceso puede elucidarse mediante el cálculo de $\Delta_r G$.

Energía libre de Gibbs estándar de reacción, $\Delta_r G^0$

Partiendo de que el potencial químico de un gas ideal i en una mezcla de gases ideales viene dado por (Levine, 1981)

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (33)$$

siendo P_i la presión parcial de i , μ_i^0 el potencial químico del gas i puro a temperatura T y a presión estándar (1 bar), y P^0 es la presión estándar (1 bar). Obsérvese que μ_i^0 depende sólo de T , debido a que la presión se fija en 1 bar para el estado estándar. Hemos de señalar que, según la IUPAC, estado estándar hace referencia a presión estándar (1 bar) y a una temperatura T a especificar. El estado estándar a temperatura 298 K es un estado estándar particular, no el estado estándar general (Brénon-Audat *et al.*, 1993).

Sustituyendo (33) en (16) tenemos que

$$\Delta_r G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \left[\mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \right] \quad (34)$$

llegándose a

$$\Delta_r G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (35)$$

ecuación que nos permite definir la energía libre de Gibbs estándar de reacción a la temperatura T , $\Delta_r G^0$, o cambiada de signo, la afinidad química estándar, A^0 , como

$$\Delta_r G^0 = -A^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \quad (36)$$

y representa el cambio de la energía libre de Gibbs cuando cantidades estequiométricas de reactivos puros y separados (no mezclados) en sus estados estándar a temperatura T se convierten en productos puros y separados en sus estados estándar a la misma temperatura T (Alberty y Daniels, 1989). De acuerdo con (36), $\Delta_r G^0$ es función únicamente de la temperatura.

Para aproximarnos al significado físico de $\Delta_r G^0$, volvamos a la gráfica $G = G(\xi)$ de la figura 1. En esta figura $\Delta_r G^0$ viene dado por la pendiente de la línea recta representada que une $G^0_{\text{reactivos}}$ y $G^0_{\text{productos}}$. Esto es

$$\Delta_r G^0 = \frac{G^0_{\text{productos}} - G^0_{\text{reactivos}}}{1 - 0} \quad (37)$$

En consecuencia, puede observarse que $\Delta_r G^0 = \Delta G^0 = G^0_{\text{productos}} - G^0_{\text{reactivos}}$. Ello ha provocado confusiones al generalizar erróneamente esta igualdad a $\Delta_r G$ y a ΔG (Brillas *et al.*, 1992). Como ya ha quedado patente en la discusión efectuada para la figura 1, estas tres magnitudes no son equivalentes.

Haciendo uso de las propiedades de los logaritmos y del símbolo \prod para el producto en el segundo término de la ecuación (34) tenemos

$$RT \sum_i \nu_i \ln \frac{P_i}{P^0} = RT \sum_i \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (38)$$

Con lo cual, la ecuación (34) puede expresarse ahora como

$$\Delta_r G = -A = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (39)$$

y puesto que en el equilibrio $\Delta_r G = -A = 0$, podemos escribir para dicho equilibrio que

$$\Delta_r G^0 = -A^0 = -RT \ln \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (40)$$

En esta última ecuación el subíndice *eq* pone énfasis sobre el hecho de que las presiones parciales de los constituyentes activos del sistema son las del equilibrio.

Al productorio que aparece en la expresión anterior se le denomina constante de equilibrio termodinámica y se representa como K^0 . Así pues

$$K^0 = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (41)$$

Con ello, la ecuación (40) se transforma en

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (42)$$

Definimos el cociente de reacción, Q^0 , como

$$Q^0 = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad (43)$$

Finalmente, la expresión (39) la podemos formular del siguiente modo

$$\Delta_r G = -A = RT \ln Q^0 - RT \ln K^0 = RT \ln \frac{Q^0}{K^0} \quad (44)$$

que proporciona la energía libre de Gibbs de reacción en función del cociente de reacción y de la constante de equilibrio termodinámica. Hemos de señalar que tanto Q^0 como K^0 son adimensionales y sus valores dependen de la elección de la presión estándar P^0 (recordemos que la IUPAC recomienda $P^0 = 1$ bar) (Atkins, 1988).

Por otra parte, el potencial químico de cualquier especie activa de un equilibrio (equilibrios de gases ideales, de gases ideales y fases condensadas puras, y en disoluciones diluidas ideales) puede expresarse como

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (45)$$

con

- $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ ($P^0 = 1$ bar) para gases ideales.
- $a_i = 1$ para sólidos y líquidos puros y disolvente de una disolución diluida ideal.
- $a_i = \frac{c_i}{c^0}$ ($c^0 = 1$ mol L⁻¹) para los solutos de una disolución diluida ideal.

Las actividades a_i no tienen dimensiones y, en general, su valor numérico depende del estado estándar que se ha elegido para trabajar (hemos especificado entre paréntesis las condiciones estándar recomendadas por la IUPAC).

Por aplicación de la ecuación (16), fácilmente se puede deducir para cualquiera de los equilibrios

citados que la constante de equilibrio termodinámica, que sólo es función de T (esto es rigurosamente cierto solamente para gases ideales cuyo estado estándar es presión 1 bar, puesto que en fases condensadas K^0 depende, aunque en pequeña medida, de la presión (Fernández-Prini, 1982; Quílez-Pardo y Solaz-Portolés, 1994), vendrá dada por

$$K^0 = \prod_i (a_{i,eq})^{\nu_i} \quad (46)$$

y los correspondientes cocientes de reacción por

$$Q^0 = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \quad (47)$$

En consecuencia, la energía libre de Gibbs de reacción puede expresarse genéricamente del siguiente modo

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q^0 \quad (48)$$

donde

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \quad (42)$$

Destacaremos ahora la utilidad de $\Delta_r G^0$ para *medir* la posición de un equilibrio. La ecuación (42) puede ser escrita como

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad (49)$$

Así, puede verse que si $\Delta_r G^0$ es un número negativo y grande, entonces K^0 es grande y, por el contrario cuando $\Delta_r G^0$ es positivo y grande, K^0 es pequeña. Como es obvio el caso intermedio se da si $\Delta_r G^0 = 0$, para el cual $K^0 = 1$. En consecuencia, a una temperatura T , $\Delta_r G^0$ nos dirá en qué grado se favorece la formación de productos. Cuanto más grande y negativo sea el valor de $\Delta_r G^0$ tanto mayor será K^0 y la formación de productos.

Por supuesto, el signo de $\Delta_r G^0$ no puede servir como criterio para prever la evolución de una reacción química; a saber, el signo de $\Delta_r G^0$ no puede ser utilizado como criterio de espontaneidad de una reacción química. Este papel lo desempeña el signo de $\Delta_r G$ o también puede llevarlo a cabo ΔG , aunque, como ya se ha señalado, únicamente es posible evaluar el primero de ellos a partir de las magnitudes termodinámicas tabuladas. Precisamente en la figura 1 se recoge un caso hipotético donde la reacción puede evolucionar de reactivos a productos ($\Delta_r G < 0$) hasta

llegar a un estado de equilibrio ($\Delta_r G = 0$ y $\Delta G < 0$), pese a que para dicha reacción $\Delta_r G^0 > 0$. Sin embargo, en muchos libros de texto continúa utilizándose incorrectamente el signo de $\Delta_r G^0$ en la predicción de la espontaneidad de las reacciones químicas. Según la ecuación (48), sólo en el caso de que las actividades de todas las sustancias que participan en la reacción (reactivos y productos) posean un valor de la unidad (condiciones estándar), es decir $Q^0 = 1$, se cumple que $\Delta_r G^0 = \Delta_r G$. En consecuencia, para saber si un proceso está permitido a una determinada temperatura, aparte de evaluar el valor de $\Delta_r G^0$, se debe tener en cuenta la composición del sistema para calcular el valor de Q^0 . Todo ello permite, además, fundamentar un criterio general matemático y preciso para establecer la evolución de sistemas en equilibrio que han podido ser perturbados, mediante la comparación de los valores de Q^0 y K^0 (Quílez y Solaz, 1996).

Al objeto de ejemplificar la discusión precedente, a continuación se presentan dos ejemplos. En el primero de ellos (*ejemplo 1*) se establece la evolución de un sistema en equilibrio químico que ha sido perturbado por la adición, a P y T constantes, de una cierta cantidad de uno de los reactivos. Obsérvese que se obtiene un valor positivo para $\Delta_r G$, lo cual significa que después de haber añadido al sistema en equilibrio uno de los reactivos (CO), una cierta cantidad del 'producto' de reacción (CH₃OH) se descompondrá para formar más 'reactivos' (CO y H₂), hasta alcanzar una nueva posición de equilibrio químico.

El segundo sistema ejemplificado (*ejemplo 2*) supone un proceso en el que $\Delta_r G^0 > 0$ y $\Delta_r G < 0$; en concreto, ofrece una situación donde se predice el sentido con que una reacción progresa espontáneamente hasta llegar al equilibrio, haciendo uso de datos termodinámicos, de la ecuación (48) y de la ecuación

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \quad (50)$$

Esta expresión se deduce a partir de la definición de la energía libre de Gibbs, $G = H - TS$, que cuando los constituyentes del sistema se encuentran en su estado estándar se escribe $G^0 = H^0 - TS^0$. Mediante su derivación respecto al grado de avance a presión y temperatura constantes

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} - T\left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} \quad (51)$$

y teniendo presente que, por definición

$$\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^0 \quad (52)$$

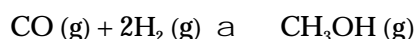
$$\left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r H^0 \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r S^0 \quad (54)$$

obtenemos finalmente la ecuación (50) por sustitución de estas tres ecuaciones en la ecuación (51).

EJEMPLO 1

Para el equilibrio de síntesis de metanol



se tiene que, a 600 K, $K^0 = 1,24 \cdot 10^{-4}$. Si a una presión de 500 bar las cantidades de sustancia presentes en el equilibrio son: $n(\text{CO})_{\text{eq}} = 1,64$ mol, $n(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,41$ mol y $n(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{eq}} = 0,95$ mol, ¿hacia dónde se desplazará el sistema en equilibrio tras la adición de 0,41 mol de CO, manteniendo la presión y la temperatura constantes?

La energía libre de Gibbs estándar de reacción a temperatura 600 K y 500 bar vendrá dada, según la ecuación (42), por

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -RT \ln K^0 = -8,314 \cdot 600 \ln 1,24 \cdot 10^{-4} = \\ &= 44871,8 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

El cociente de reacción Q^0 será

$$Q^0 = \frac{a(\text{CH}_3\text{OH, g})}{a(\text{CO, g})[a(\text{H}_2, \text{g})]^2}$$

y las actividades correspondientes

$$a(\text{CH}_3\text{OH, g}) = y_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{P}{P^0} = \frac{0,95}{(3 + 0,41)} \cdot \frac{500}{1} \approx 139,29$$

$$a(\text{H}_2, \text{g}) = y_{\text{H}_2} \frac{P}{P^0} = \frac{0,41}{(3 + 0,41)} \cdot \frac{500}{1} \approx 60,12$$

$$a(\text{CO, g}) = y_{\text{CO}} \frac{P}{P^0} = \frac{(1,64 + 0,41)}{(3 + 0,41)} \cdot \frac{500}{1} \approx 300,59$$

Así pues,

$$Q^0 = \frac{139,29}{300,59 \cdot 60,12^2} \approx 1,28 \cdot 10^{-4}$$

Por último, la energía libre de Gibbs de reacción la obtendremos mediante (48)

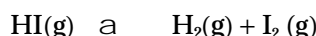
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q^p =$$

$$44871,8 + 8,314 \cdot 600 \ln 1,28 \cdot 10^{-4} \approx 158,4 \text{ J/mol}$$

con lo que se concluye que el sistema evolucionará mediante la descomposición de una pequeña cantidad de metanol hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio químico.

EJEMPLO 2

Un reactor en el que temperatura y presión son mantenidas constantes a 400 K y 1 bar, respectivamente, contiene la siguiente mezcla de gases: 1,00 mol de HI(g), 0,10 mol de I₂(g) y 0,01 mol de H₂(g). Sabiendo que para la reacción



$\Delta_r H^\circ = 11300 \text{ J/mol}$ y $\Delta_r S^\circ = -19,3 \text{ J/K mol}$, ¿será espontánea la descomposición del yoduro de hidrógeno a dicha temperatura?

La energía libre de Gibbs estándar de reacción la evaluaremos a temperatura 400 K y 1 bar mediante la ecuación (51)

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Sustituyendo los valores de $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ para nuestra reacción, se tiene

$$\Delta_r G^\circ = 11300 - 400 \cdot (-19,3) = 19000 \text{ J/mol}$$

Por otra parte Q^p vendrá dado por

$$Q^p = \frac{a(\text{H}_2, \text{g}) \cdot a(\text{I}_2, \text{g})}{\{a(\text{HI}, \text{g})\}^2}$$

donde

$$a(\text{H}_2, \text{g}) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} = y_{\text{H}_2} \cdot \frac{P}{P^\circ} = \frac{0,01}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,01$$

$$a(\text{I}_2, \text{g}) = \frac{P_{\text{I}_2}}{P^\circ} = y_{\text{I}_2} \cdot \frac{P}{P^\circ} = \frac{0,1}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,09$$

$$a(\text{HI}, \text{g}) = \frac{P_{\text{HI}}}{P^\circ} = y_{\text{HI}} \cdot \frac{P}{P^\circ} = \frac{1}{1,11} \cdot \frac{1}{1} \approx 0,9$$

Por tanto, se obtiene

$$Q^p = \frac{0,01 \cdot 0,09}{0,9^2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Finalmente, utilizando la ecuación (48)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q^p$$

calcularemos la energía libre de Gibbs de reacción

$$\Delta_r G = 19000 + 8,314 \cdot 400 \cdot \ln 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$= -3700 \text{ J/mol}$$

Este resultado nos indica que el yoduro de hidrógeno se descompondrá espontáneamente hasta alcanzar el equilibrio. ▣

Bibliografía

- Alberty, R. A. y Daniels, F., *Físicoquímica*, CECSA, México, 1989.
- Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Sussex, 1988.
- Brénon-Audat, F., Busquet, C. y Mesnil, C., *Thermodynamique Chimique*, Hachette, Paris, 1993, p. 66
- Brillas, E., Bastida, R.M., Centellas, F. y Doménech, X., *Fonaments de Termodinàmica, Electroquímica i Cinètica*, Barcanova, Barcelona, 1992.
- Craig, N.C. The chemists' delta, *J. Chem. Educ.*, **64**, 668-669, 1987.
- Fernández-Prini, R., Le Chatelier's principle and the prediction of the effect of temperature on solubilities, *J. Chem. Educ.*, **59**, 550-553, 1982.
- Levet, J.C., Δ et ξ en thermochimie: critiques et suggestions, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **704**, 567-576, 1988.
- Levine, I. N., *Físicoquímica*, McGraw-Hill, Bogotá, 1981.
- MacDonald, J. J., Equilibrium, Free Energy and Entropy, *J. Chem. Educ.*, **67**, 380-382, 1990.
- Margerison, D., Changes in Gibbs function on chemical reaction, *Education in Chemistry*, **10** (2), 61-65, 1973.
- Prigogine, I. y Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longman Green, London, 1954.
- Quílez-Pardo, J. y Solaz-Portolés, J. J., Análisis termodinámico de las insuficiencias del principio de Le Chatelier en el desplazamiento del equilibrio químico, *Afinidad*, **454**, 435-438, 1994.
- Quílez-Pardo, J. y Solaz-Portolés, J. J. Una formulación precisa, sencilla y cuantitativa para el principio de Le Chatelier, *Educación Química*, **7**, 202-208, 1996.
- Sanfeld, A., Equilibrium, Stability and Displacements. En W. Jost (Ed.) *Physical Chemistry. Vol I: Thermodynamics*, Academic Press, New York, 1971.
- Spencer, J. N., ΔG and $\partial/\partial \xi$, *J. Chem. Educ.*, **51**, 577-579, 1974.
- Zemansky, M. N. y Dittman, R. H., *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill, México, 1985.