

Equilibrio y Cinética Químicos.

La energía libre de Gibbs G , es la función de estado que engloba todos los compromisos expuestos:

Al equilibrio químico, un sistema a composición, temperatura y presión constante, tiende a evolucionar de modo de minimizar su energía G : $G = H - TS$. Esta función puede presentar varios mínimos: el mínimo absoluto corresponde al equilibrio estable, en tanto que el o los otros mínimos corresponden a equilibrio metaestable, ver Fig. 1. En esa figura también se ilustra una situación de equilibrio inestable.

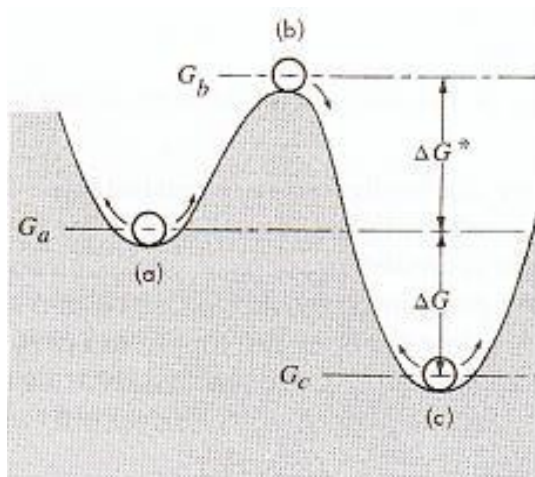


Figura 1. Estados de equilibrio a) metaestable, b) inestable y c) metaestable, en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. Los estados de equilibrio estable y metaestable(s) corresponden a mínimos de la función G . El estado de equilibrio estable es el mínimo absoluto.

En un material, para que el sistema evolucione, es necesario que los átomos se muevan. Consideremos entonces la movilidad (difusión) atómica en un sólido, un proceso térmicamente activado. En tal caso, las vibraciones térmicas de los átomos de la red, pueden permitir superar la barrera de energía que limita el paso desde el equilibrio metaestable al equilibrio estable. La probabilidad de superar la barrera está dada por las estadísticas de Boltzmann, una expresión exponencial. Mientras más alta sea la barrera ΔG^* (dependiente del enlace,

especialmente), menor será la probabilidad p de superarla; en tanto que mientras mayor sea la temperatura T , mayor será la probabilidad p de superar la barrera.

Nótese que si la temperatura es suficientemente baja, se podría llegar a no superar nunca la barrera, y el sistema no sería capaz de llegar al equilibrio estable. Por el contrario, a temperaturas suficientemente elevadas, el sistema debería evolucionar muy rápidamente hacia el pozo de equilibrio correspondiente al G mínimo absoluto, propio del equilibrio estable.

Un resultado muy importante es que la temperatura influye sobre:

- la condición de Equilibrio Químico ($(H - TS)_{\min}$) y
- sobre la Cinética Química, esto es, sobre el tiempo para alcanzar el Equilibrio.

También el enlace influye sobre el Equilibrio Químico y la Cinética Química. También muy importante: Equilibrio y Cinética no son lo mismo.