

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Para determinar si una reacción química está favorecida o no, hemos de conocer dos nuevas magnitudes termodinámicas: la entropía y la energía libre de Gibbs.

ENTROPIA

La entropía (S) es una **medida del desorden** microscópico de un sistema. A mayor desorden, mayor entropía. Teniendo en cuenta esto:

orden → **desorden** **→** **La entropía aumenta** $\Delta S > 0$

Un ejemplo de esto sería :

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g)$ en el paso de sólido a gas se produce un aumento del desorden

Por el contrario:

desorden → **orden** **→** **La entropía disminuye** $\Delta S < 0$

Por ejemplo en el proceso:

$I_2(g) \rightarrow I_2(s)$ en el paso de gas a sólido se produce una disminución del desorden

Se puede evaluar (cualitativamente) la variación de entropía de algunos procesos comunes y ligados a las reacciones químicas. Algunos ejemplos:

a) Obtener una disolución mezclando soluto y disolvente: $NaOH(s) \rightarrow NaOH(ac)$

El estado inicial con el soluto y el disolvente sin mezclar puede suponerse más ordenado que el estado final, soluto y disolvente mezclados, luego: $\Delta S > 0$

b) Reacción en la que partimos de reactivos en estado líquido o sólido y se forma un gas como producto:



Un gas es un sistema menos ordenado que un líquido o un sólido, luego: $\Delta S > 0$

c) Reacción en la que aumenta el número de moles gaseosos al pasar de los reactivos a los productos: $2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

Más cantidad de gas supone mayor desorden, luego: $\Delta S > 0$

Para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud **la energía de Gibbs (G)** : es una magnitud termodinámica que relaciona el calor intercambiado en el proceso ΔH , y el desorden alcanzado ΔS .

Se puede demostrar que una reacción será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente al proceso es negativa. La reacción no será espontánea si la variación de energía de Gibbs correspondiente es positiva.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$ proceso espontáneo (favorecido)

$\Delta G > 0$ proceso no espontáneo

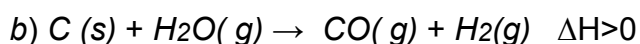
Que una reacción sea termodinámicamente favorable ($\Delta G < 0$) en unas condiciones de presión y de temperatura indica que la reacción es espontánea pero **NO nos informa nada sobre la velocidad** a la que ocurre la reacción.

Veamos los diferentes casos que se pueden dar:

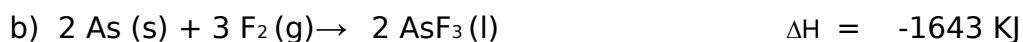
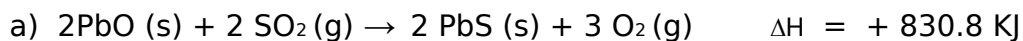
ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidad
< 0	> 0	< 0	Siempre es espontánea
< 0	< 0	< 0 a T baja	Espontánea a temperaturas bajas
> 0	< 0	> 0	Nunca es espontánea
> 0	> 0	< 0 a T alta	Espontánea a temperaturas altas

PROBLEMAS Y CUESTIONES

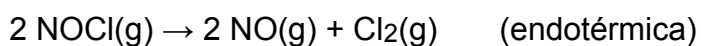
1. Predice el signo de ΔS y la espontaneidad de los procesos:



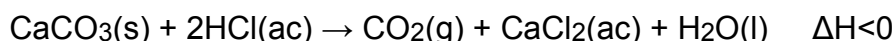
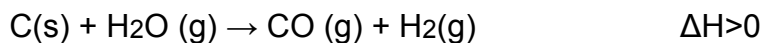
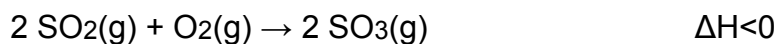
2. Predice el signo de la variación de entropía y la espontaneidad de las siguientes reacciones :



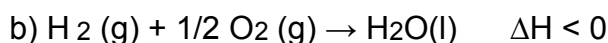
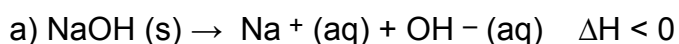
3. ¿Será espontánea la siguiente reacción? ¿Por qué?



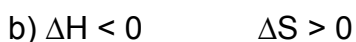
4. Indica, razonadamente, el signo de ΔS en los siguientes procesos. ¿Cuál será espontáneo y cuál no lo es con toda seguridad?



5. Considera los siguientes procesos químicos e intenta predecir si serán espontáneos:



6. Razona en que situaciones podrán ser espontáneos los siguientes procesos:



7. Para una determinada reacción química $\Delta H = 35,4 \text{ kJ}$ y $\Delta S = 85,5 \text{ J/K}$. Indica si:

a) ¿Es exotérmica o endotérmica?

a) ¿La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema?

b) ¿La reacción será espontánea a 298 K ?

8. En la reacción $4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$, la variación de entalpía y la variación de entropía a 25°C y 1 atm valen -61,1 kJ y -132,1 J/K respectivamente.

Suponiendo que estos valores son independientes de la temperatura, determinar si:

a) ¿Será espontánea en esas condiciones b) ¿y a 500°C?

9. El carbonato de calcio se descompone según la siguiente ecuación:



a) Determinar la variación de entalpía de esta reacción.

b) Calcular el volumen de dióxido de carbono medido a 1,5 atm y 27 °C, que se origina al descomponerse 100 kg de carbonato.

c) En esta reacción, la entropía, ¿aumenta, disminuye o no se modifica?

d) ¿Qué cantidad de calor se necesitaría para producir 7 000 kg de óxido de calcio ?

Datos: entalpías de formación: $\text{CO}_2(\text{g}) = -393 \text{ kJ/mol}$, $\text{CaCO}_3(\text{s}) = -1207 \text{ kJ/mol}$; $\text{CaO}(\text{s}) = -635 \text{ kJ/mol}$.

10.

a) Dada la reacción endotérmica: $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$; ¿las temperaturas bajas, favorecen su espontaneidad?

b) Dada la reacción exotérmica: $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$; ¿las temperaturas bajas favorecen su espontaneidad?