

Termoquímica (II) Espontaneidad de las reacciones químicas

IES La Magdalena.
Avilés. Asturias

La Termodinámica proporciona criterios para determinar si una reacción química es espontánea o no. Matificemos lo que queremos decir con "espontáneo".

- **Se considera que un proceso es espontáneo cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por sí mismo sin aporte de energía desde el exterior.**

Ejemplos:

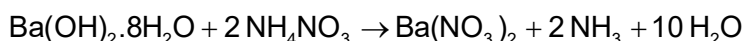
Evaporación del agua a temperatura ambiente.
Combustión del alcohol.
Descenso de una bola por un plano inclinado.

- **Que un proceso sea espontáneo, no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.** Existen procesos que, aunque desde el punto de vista termodinámico son espontáneos, su velocidad es muy pequeña (inapreciable en la práctica), debido a que tienen una energía de activación alta y, en consecuencia, necesitan de un aporte de energía para iniciarse. Por ejemplo, la síntesis de agua líquida a partir de sus elementos es un proceso espontáneo desde el punto de vista termodinámico, pero su velocidad de reacción a temperatura y presión ordinarias es prácticamente nula. No obstante, basta que la reacción se inicie mediante una chispa para que la reacción continúe por sí sola.
- **Que un proceso sea no espontáneo, no implica que sea irrealizable.** Es factible, pero **debemos aportar energía desde el exterior durante todo el tiempo que dure el proceso.** Por ejemplo, el paso de agua líquida a sólida a temperatura y presión normales es un proceso no espontáneo, pero puede lograrse si aportamos la energía necesaria para "bombear" energía del agua al ambiente (lo que implica que el calor pase de un cuerpo más frío a uno más caliente). Es el proceso que tiene lugar en los frigoríficos.

Históricamente el primer criterio de espontaneidad es la llamada **regla de Berthelot-Thomsen (1870)**:

"Todas las reacciones espontáneas son exotérmicas."

Esta regla, evidentemente, no es cierta ya que existen procesos que, aun siendo espontáneos, son endotérmicos. Por ejemplo, la reacción entre el hidróxido de bario (hidratado) y el nitrato de amonio tienen lugar a temperatura ambiente con solo mezclar ambos compuestos.



No obstante, el proceso es fuertemente endotérmico. El matraz en el que tiene lugar la reacción se enfría tanto que si previamente se ha humedecido con agua esta llega a congelar.

Un criterio de espontaneidad mucho más elaborado es el que hace uso del **Segundo Principio de la Termodinámica** y del concepto de entropía (S)

"En todo proceso espontáneo, la entropía (desorden) de un sistema aislado, aumenta."

$$(\Delta S)_{\text{Sistema aislado}} > 0$$

Según la interpretación estadística de Boltzmann **la entropía (S) es una medida del desorden de un sistema. Cuanto más desordenado esté un sistema, mayor será su entropía; cuanto más ordenado, menor entropía.**

Por tanto, aplicándolo a las reacciones químicas:

Reactivos (mayor desorden) \rightarrow Productos (menor desorden); $S_{\text{Reac}} > S_{\text{Prod}}$; $\Delta S = (S_{\text{Prod}} - S_{\text{Reac}}) < 0$

Reactivos (menor desorden) \rightarrow Productos (mayor desorden); $S_{\text{Reac}} < S_{\text{Prod}}$; $\Delta S = (S_{\text{Prod}} - S_{\text{Reac}}) > 0$

El cero de entropía se correspondería con lo que podríamos considerar un grado de desorden cero en la sustancia considerada, de ahí que **se considera nula la entropía de una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto**. Esta sugerencia para fijar el cero de entropía se debe a **Planck** (1912) y constituye el enunciado del **Tercer Principio de la Termodinámica**.

En la práctica se considera nula la entropía de una sustancia pura, en estado sólido, a 0 K.

Cuando la entropía de las sustancias se mide tomando como cero la del sólido puro a 0 K, se dice que la entropía está medida en condiciones estándar, y se nota como S^0 .

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

- Obtener una disolución mezclando soluto y disolvente.
El estado inicial con el soluto y el disolvente sin mezclar puede suponerse más ordenado que el estado final, soluto y disolvente mezclados, luego: $\Delta S^0 > 0$
- 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: $\Delta S^0 > 0$
- Reacción en la que aumenta el número de moles gaseosos al pasar de los reactivos a los productos:
Más cantidad de gas supone mayor desorden, luego: $\Delta S^0 > 0$
- Los compuestos con enlaces más fuertes, tienen menos entropía que los compuestos con enlaces más débiles:
Así el etano (enlace sencillo C-C) tiene mayor entropía que el eteno (enlace doble) y éste mayor que el etino (enlace triple).
- Si consideramos compuestos similares, o con masas atómicas parecidas, tiene más entropía el que tenga mayor número de átomos.
El SO_3 tiene una mayor entropía que el SO_2 .

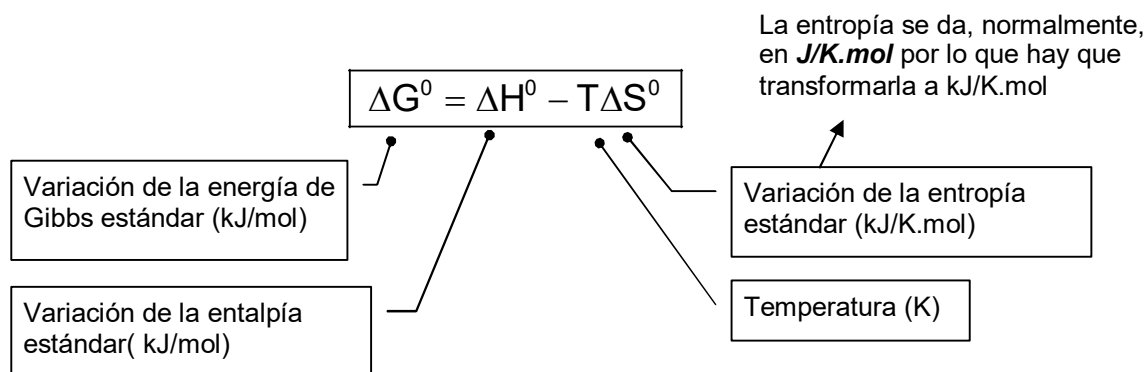
Usar el segundo principio de la termodinámica como criterio para saber si una reacción química es espontánea o no es complicado, ya que el enunciado hace referencia a **un sistema aislado** y una reacción química no lo es, porque intercambia energía con el medio ambiente⁽¹⁾

Realmente cuando se realiza una reacción química el sistema busca, no solamente el estado de mínima energía o entalpía, sino también el estado de máximo desorden o entropía.

Por tanto, para determinar la espontaneidad de una reacción química se define una nueva magnitud de estado, la **energía de Gibbs (G)**⁽²⁾:

$$G = H - TS$$

Si consideramos que tanto la entalpía como la entropía están medidas en condiciones estándar, la energía de Gibbs también estará medida en estas condiciones (G^0). Por tanto podremos escribir:

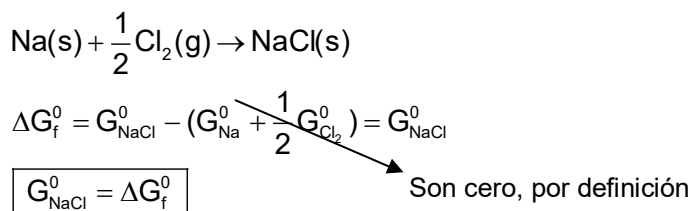


⁽¹⁾ Para aplicar el Segundo Principio como criterio de espontaneidad a una reacción química habría que considerar el conjunto de la reacción y su medio ambiente para poder manejar un sistema aislado, y evaluar la variación de entropía de la reacción y el experimentado por el medio ambiente (lo cual es muy difícil).

⁽²⁾ En honor de Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

De forma idéntica a cómo se procedía en la medida de las entalpías, **la energía estándar de Gibbs es nula para los elementos en su forma física más estable a 298 K y 1 atm.**

Según esta convención **la energía estándar de Gibbs para un compuesto es igual a su energía de Gibbs estándar de formación.** Ejemplo:



Si evaluamos la variación de la energía de Gibbs experimentada por una reacción química podemos predecir si el proceso va a ser espontáneo o no.

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

Proceso espontáneo: $\Delta G < 0$
 Proceso no espontáneo: $\Delta G > 0$

Como la variación de energía de Gibbs se calcula restando dos términos podemos tener:

Signo de ΔH^0 y ΔS^0	Procesos para los que:		Signo de ΔG^0	Espontaneidad
Distinto signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 > 0$	No espontánea a cualquier T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$	Espontánea a cualquier T
Igual signo	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T alta	Espontánea al elevar T
	$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0$	$\Delta G^0 < 0$ a T baja	Espontánea al bajar T

Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

Para una determinada reacción química $\Delta H^0 = -35,4 \text{ kJ}$ y $\Delta S^0 = -85,5 \text{ JK}^{-1}$. Indique, justificando la respuesta, si:

- La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden del sistema.
- La reacción será espontánea a 298 K y condiciones estándar.

Solución:

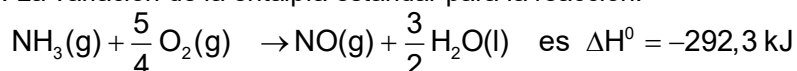
- El valor negativo de ΔS^0 indica que en la reacción **hay una disminución de entropía** al pasar de los reactivos a los productos. Según la interpretación de Boltzmann, la entropía es una medida del desorden de un sistema. Por tanto, **en este caso, el sistema disminuye su desorden. Esto es, los productos puede considerarse que están más ordenados que los reactivos.**
- Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K calculamos el valor de la energía de Gibbs (tener en cuenta las unidades de la variación de entropía)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -35,4 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \left(-0,0855 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \right) = -9,9 \text{ kJ}$$

Como la energía de Gibbs es negativa **la reacción será espontánea a esa temperatura.**

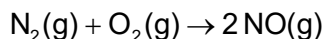
Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

Las entalpías estándar de formación del $\text{NH}_3(\text{g})$ y del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ son $-46,11$ y $-285,8$ kJ mol^{-1} , respectivamente. La variación de la entalpía estándar para la reacción:



A partir de los datos anteriores, calcule:

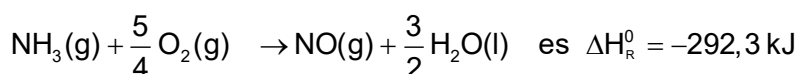
- a) La variación de entalpía estándar para la reacción:



- b) Justifique si la reacción anterior será o no espontánea.

Solución:**Solución 1:**

Nos damos cuenta que la entalpía pedida **se corresponde con el doble de la entalpía de formación del NO** (que desconocemos). La entalpía de formación del monóxido de nitrógeno podemos obtenerla con los datos termoquímicos que nos dan en el enunciado:



$$\Delta H_{\text{R}}^0 = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}} = \left[\Delta H_{\text{f}}^0(\text{NO}) + \frac{3}{2} \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) \right] - \left[5 \Delta H_{\text{f}}^0(\text{NH}_3) \right]$$

$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{NO}) = \Delta H_{\text{R}}^0 - \frac{3}{2} \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) + 5 \Delta H_{\text{f}}^0(\text{NH}_3)$$

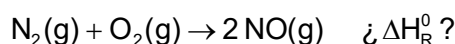
$$\Delta H_{\text{f}}^0(\text{NO}) = \Delta H_{\text{R}}^0 - \frac{3}{2} \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) + 5 \Delta H_{\text{f}}^0(\text{NH}_3) = \left[-292,3 - \frac{3}{2}(-285,8) + (-46,11) \right] \text{ kJ} = 90,3 \text{ kJ}$$

Luego la entalpía pedida será: 180,6 kJ

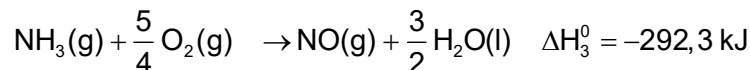
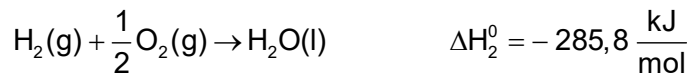
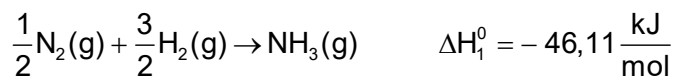
Solución 2:

Calculamos la variación de entalpía para la reacción dada aplicando la ley de Hess:

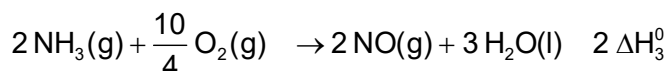
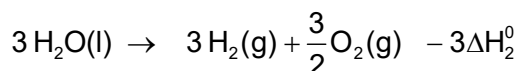
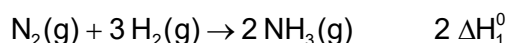
- ✓ Ecuación (ajustada) de la que se pretende saber la variación de entalpía estándar:



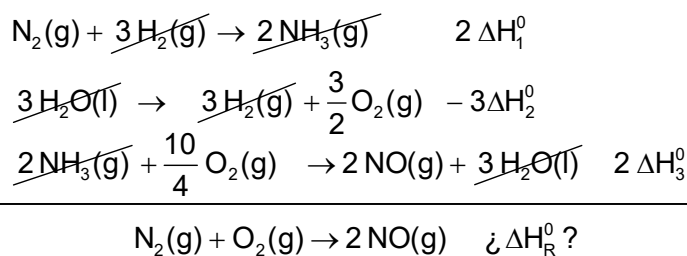
- ✓ Ecuaciones (ajustadas) de las cuales tenemos la variación de entalpía (por comodidad las variaciones de entalpía se numeran del 1 al 3).



- ✓ Escribimos las ecuaciones de forma tal que su suma dé la ecuación buscada:



3. Sumamos las ecuaciones químicas (miembro a miembro, como si fueran ecuaciones matemáticas) y comprobamos que obtenemos la reacción buscada:



$$\Delta\text{H}_R^0 = 2\Delta\text{H}_1^0 - 3\Delta\text{H}_2^0 + 2\Delta\text{H}_3^0 = [2(-46,11) - 3(-285,8) + 2(-292,3)]\text{kJ} = 180,6\text{ kJ}$$

Reacción endotérmica.

Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K deberíamos de determinar el signo de la energía de Gibbs: $\Delta\text{G}^0 = \Delta\text{H}^0 - T\Delta\text{S}^0$

No tenemos el valor de la variación de entropía pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existe el mismo número de moles gaseosos en los reactivos y en los productos, podríamos considerar (si no tenemos más datos) que $\Delta\text{S}^0 = 0$

Por tanto $\Delta\text{G}^0 > 0$ **Reacción no espontánea a 298 K y 1 atm.**

Ejemplo 3 (Oviedo. 2012-2013)

Para la reacción: $\text{N}_2\text{F}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NF}_2(\text{g}) \quad \Delta\text{H}^0 = 85,0\text{ kJ}$

Indique y justifique si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

Solución:

Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K determinamos el signo de ΔG^0

$$\Delta\text{G}^0 = \Delta\text{H}^0 - T\Delta\text{S}^0$$

No tenemos el valor de la variación de entropía pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existen dos moles de gas en los productos y solo uno en los reactivos. El número de moles de gas, por tanto, aumenta al pasar de los reactivos a los productos. En consecuencia el desorden aumenta al pasar de los reactivos a los productos. Luego: $\Delta\text{S}^0 > 0$

Como tanto la variación de entalpía como la de entropía son positivas, **la variación de energía de Gibbs tenderá a ser negativa al elevar la temperatura.**

Ejemplo 4 (Oviedo. 2010-2011)

Para la reacción: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta\text{H}^0 = 105,5\text{ kJ}$

Indique y justifique si existen condiciones de temperatura en las que la reacción anterior será espontánea.

Solución:

Para determinar si la reacción es espontánea a 298 K determinamos el signo de ΔG^0

$$\Delta\text{G}^0 = \Delta\text{H}^0 - T\Delta\text{S}^0$$

No tenemos el valor de la variación de entropía pero podemos hacer una evaluación de la misma. Existe un mol de gas en los productos y 1,5 moles de gas en los reactivos. El número de moles de gas, por tanto, disminuye al pasar de los reactivos a los productos. En consecuencia el desorden disminuye al pasar de los reactivos a los productos. Luego: $\Delta\text{S}^0 < 0$

Como la variación de entalpía es positiva y la de entropía negativa, **la variación de energía de Gibbs será positiva a cualquier temperatura. La reacción será no espontánea a cualquier temperatura.**