

Energética y cinética química: Espontaneidad de las reacciones

Procesos espontáneos

Son aquellos que se realizan en un determinado sentido sin influencia externa.

El hecho de que un sistema evolucione en un sentido determinado no significa que la reacción sea rápida.

La gran mayoría de los procesos espontáneos son exotérmicos. Sin embargo, hay procesos físicos y químicos que se producen espontáneamente siendo endotérmicos.



Imagen 1 [Easy way](#), Uso no comercial

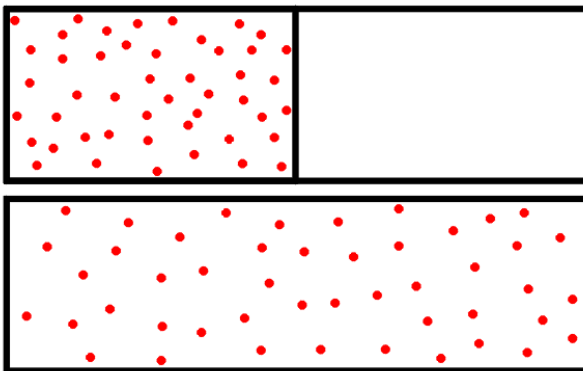


Imagen 2 [Aegon](#), Creative commons

Entropía

Estudiando los procesos espontáneos desde el punto de vista de las partículas, se puede comprobar que hay tendencia a que el desorden molecular aumente.

Se necesita una propiedad macroscópica que constituya una medida del desorden de las partículas de un sistema. Esa magnitud es la **entropía, S**.

Espontaneidad de las reacciones

Interpretación de la entropía

La entropía está relacionada con el grado de desconocimiento que se tiene de las propiedades de un sistema. En Química se cuantifica teniendo en cuenta el estado físico y la cantidad de sustancia presente.

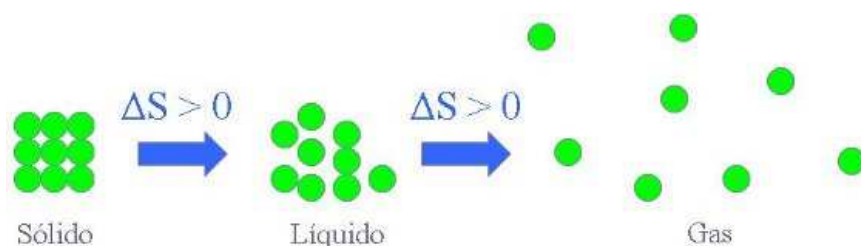


Imagen 3 Elaboración propia

● La entropía aumenta:

- En la secuencia sólido - líquido - gas.
- En los procesos de disolución de sólidos.
- Al aumentar la cantidad de sustancia.
- Al aumentar la temperatura.

Segundo principio de la Termodinámica

Cualquier proceso que ocurre espontáneamente produce un aumento de entropía del Universo ($\Delta S_U \geq 0$). En algunos casos puede producirse una disminución de entropía en el sistema, pero la del entorno aumentará al menos lo mismo.

Tercer principio de la Termodinámica

La entropía de un elemento puro en su forma condensada estable, formando una red sólida cristalina sin defectos, es cero cuando la temperatura tiende a cero.

La variación de la entropía en una reacción química puede determinarse a partir de las entropías molares estándar de reactivos y productos:

$$\Delta S_r^0 = \sum n_p S^0_{(productos)} - \sum n_r S^0_{(reactivos)}$$

Espontaneidad de las reacciones

Energía libre de Gibbs o entalpía libre

Los sistemas tienden a pasar espontáneamente a estados de mínima energía ($\Delta H < 0$) y de máxima entropía ($\Delta S > 0$).

Para tener en cuenta la influencia de ambas magnitudes, H y S, se define una nueva función termodinámica, la energía libre de Gibbs (o entalpía libre), G, definida como

$$G = H - TS$$

La variación de energía libre de un sistema, a presión y temperatura constantes, viene dada por **$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$**

Entalpías libres de formación y de reacción

En una reacción química se cumple que

$$\Delta G_r^0 = \sum n_p \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n_r \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

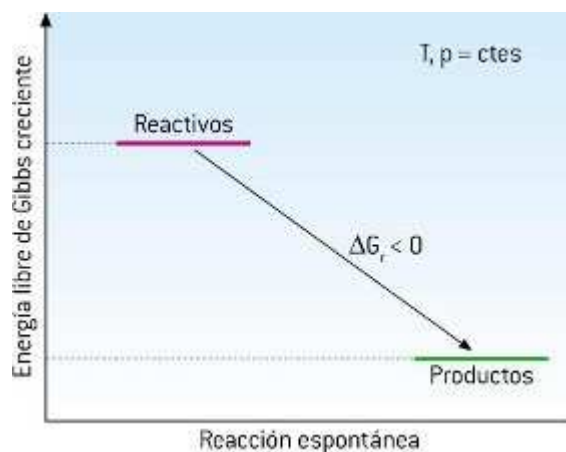


Imagen 4 Elaboración propia

Se puede tomar como criterio de espontaneidad que **para que un proceso sea espontáneo**, su ΔG ha de ser negativo, **$\Delta G < 0$** , es decir, la energía libre del sistema debe disminuir.

Espontaneidad de las reacciones

Espontaneidad y temperatura

Hay procesos que siempre son espontáneos, otros que no lo son nunca y en el resto la espontaneidad depende de la temperatura.

	ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ siempre	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
2	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Depende de T	$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$
3	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Depende de T	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$
4	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ siempre	$6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g})$

Para determinar la temperatura a que se produce el cambio de espontaneidad hay que sustituir los valores de ΔH y ΔS en la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ y calcular T.

ΔG y grado de reacción

Que un proceso sea espontáneo o no espontáneo no quiere decir que haya o no haya reacción. Siendo α el grado de reacción, (el porcentaje de reactivos que reacciona), cuanto más negativo sea ΔG de una reacción dada, mayor será el grado de reacción. Es decir, si un proceso no es espontáneo no significa que no se produzca, sino que el grado de reacción es pequeño.