



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Espontaneidad de las reacciones químicas

Apellidos, nombre	Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es) Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universitat Politècnica de València)



1 Resumen de las ideas clave

En este objeto de aprendizaje, vas a ver conceptos como:

Procesos reversibles e irreversibles

Procesos espontáneos

Entropía: Segunda y tercera ley de la termodinámica

Energía libre de Gibbs

2 Introducción

Este objeto de aprendizaje comenzará estableciendo las diferencias entre un proceso **reversible e irreversible**. A continuación, se comentará que en la naturaleza se producen **procesos espontáneos** en un determinado sentido. Para explicar este fenómeno se introduce una nueva función de estado, **la entropía**, utilizada para predecir la espontaneidad de un proceso. Se enunciará **el segundo principio de la termodinámica o principio de entropía**, abordándose los cambios de entropía en distintas condiciones.

También se introduce la **tercera Ley de la termodinámica**, que nos va a permitir determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia.

Al adentrarnos más en el tema veremos que es necesario introducir una nueva magnitud termodinámica denominada **energía libre de Gibbs** para estudiar la espontaneidad del sistema. Mientras que la entropía indica la espontaneidad para el sistema y los alrededores, esta nueva magnitud está definida solo para el sistema.

3 Objetivos

El objetivo principal de este artículo es comprender porque los procesos se ven favorecidos en un sentido determinado. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- Poder predecir si una reacción química tendrá lugar (si es espontánea o no)
- Conocer que los factores que influyen en la espontaneidad del proceso no son solo energéticos
- Introducir nuevas variables termodinámicas que nos indicarán si un proceso será espontáneo o no espontáneo.

4 Desarrollo

En este artículo se introducen la **segunda Ley de la termodinámica** y el concepto de **entropía**. La **tercera Ley** nos permitirá determinar el valor absoluto de la entropía.



Por último, se introduce la **energía libre de Gibbs**, que nos indicará el sentido en el que una reacción es espontánea.

Para desarrollar todos estos conceptos necesitamos nociones previas como distinguir entre proceso **reversible e irreversible**.

4.1 Proceso reversible e irreversible

Antes de iniciar el estudio de las propiedades termodinámicas, vamos a diferenciar entre variaciones de estado **reversible e irreversible**. Para ello, vamos a considerar la expansión de un gas ideal contra una presión externa (P_e)

a) Si durante la expansión la presión interna del gas (P_i) y la externa (P_e) difieren una cantidad infinitesimal (dP), $P_i = P_e + dP$, entonces se puede considerar que $P_i = P_e$. En esta situación, la expansión será infinitamente lenta (casi estática), y en cualquier momento el proceso puede ser invertido. Así pues, el trabajo realizado en un proceso reversible (w_r) de expansión, viene dado por la siguiente ecuación:

$$w_r = -\int_{V_1}^{V_2} P_i dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Un proceso que se realice de esta forma es llamado **reversible**

b) Por el contrario, cuando la diferencia de presión es muy grande el proceso no se podrá invertir y ocurre bruscamente. En este caso se tiene **un proceso irreversible** y P_i y P_e son muy diferentes. En estas condiciones el trabajo realizado (w_i) viene dado por la siguiente expresión:

$$w_i = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV = -P_e (V_2 - V_1)$$

Los procesos reversibles son una abstracción no realizable, pero son importantes en termodinámica, ya que el trabajo realizado de forma reversible es mayor que el realizado mediante un proceso irreversible.

4.2 Procesos espontáneos

En este apartado, vamos a intentar responder si una reacción química tendrá lugar o no de forma espontánea. Esto es de gran importancia a la hora de producir compuestos sintéticos, como determinados fármacos, plaguicidas, etc. Una reacción que se produce al mezclar unos reactivos se dice que es espontánea y si no, es no espontánea.

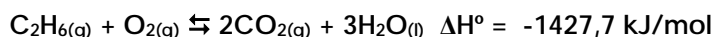
Si observamos la naturaleza vemos que hay procesos tanto físicos como químicos que son espontáneos en determinados sentidos:

- El calor fluye espontáneamente del cuerpo caliente al frío, pero nunca sucede el proceso contrario.
- Un gas se expande en un recipiente al vacío espontáneamente pero su compresión es un proceso no espontáneo.



- El hierro expuesto al agua y al oxígeno se oxida formando herrumbre, pero el óxido no se convierte en hierro espontáneamente.

Evidentemente, estos cambios se pueden invertir, pero efectuando un trabajo. **¿Por qué estos cambios tienen lugar espontáneamente en un sentido concreto?** La experiencia demuestra que los procesos espontáneos se producen en el sentido que conlleva una disminución de energía. Por ello, todas las reacciones exotérmicas deberían ser espontáneas, por ejemplo la combustión del etano:



Si consideramos la fusión del agua: $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ = 6,01 \text{ kJ/mol}$

Vemos que es un proceso endotérmico y a pesar de ello es espontáneo, es decir falla la suposición de que en los procesos espontáneos disminuye la energía, lo mismo sucede en la disolución del nitrato amónico:



Observando estos ejemplos, podemos concluir que los procesos endotérmicos favorecen la espontaneidad de las reacciones, pero no lo garantizan. En otras palabras, no podemos predecir la espontaneidad de un proceso considerando únicamente los cambios energéticos. Para ello necesitamos introducir una nueva magnitud termodinámica, **la entropía**.

4.3 Entropía

Si observamos los ejemplos anteriores vemos que además de los factores energéticos hay algún otro, este factor es la tendencia que tienen los sistemas a desordenarse. Así, en la reacción de la evaporación del agua se genera agua en estado gaseoso, y por ello aumenta el desorden. Es decir, que las moléculas tienden a alcanzar el máximo desorden. Esta tendencia está cuantificada por una función termodinámica del sistema, **la entropía**, que contribuye a predecir si un proceso es espontáneo o no. La definición de esta magnitud viene dada por el **segundo principio de la termodinámica**.

4.3.1 Segundo Principio de la Termodinámica

El **segundo principio o ley de la Termodinámica** relaciona la espontaneidad de una reacción con la entropía: La entropía de un sistema (S) es función de estado y cumple:

- En un proceso irreversible la entropía del Universo (sistema + alrededores) aumenta: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$
- En un proceso reversible en equilibrio la entropía del Universo, permanece constante: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} = 0$
- El valor está definido únicamente cuando el sistema está en equilibrio y su valor se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$



ΔS es la variación de entropía entre el estado inicial y final

q_{rev} es el calor ganado o perdido de forma reversible

T es la temperatura absoluta a la que tiene lugar el cambio.

Nota: para un proceso espontáneo, la segunda ley establece que $\Delta S_{universo}$ debe ser mayor que cero (es decir todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo), pero no restringe los valores de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} , pudiendo ΔS_{sist} o ΔS_{alred} ser negativos. En un proceso en equilibrio, $\Delta S_{universo}$ debe ser cero, por lo que los valores de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} deben ser iguales, pero de signo contrario. **¿Qué ocurre si en un proceso $\Delta S_{universo}$ es negativo?** Ello implica que el proceso no es espontáneo en el sentido indicado, pero sí lo será en el sentido opuesto.

4.3.2 Cálculo de la entropía

a) Variación de la entropía en una expansión/compresión reversible e isoterma de un gas ideal

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{ev}}{T}$$

Si queremos expresar ΔS en función del volumen inicial o final del gas, recordemos que $\Delta U = q + w = 0$, para un proceso de expansión/compresión de un gas ideal a T constante, si además se produce de manera **reversible**:

$$q_{rev} = -w_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Como $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$, dado que $T_2 = T_1$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$ y por tanto:

$$\Delta S = \frac{q_{ev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

b) Variación de la entropía en cambio de Temperatura

Dado que: $\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$ y que en un proceso a presión constante

$dq_{rev} = nC_p dT$, si el valor de C_p no varía con la temperatura:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si el proceso es a volumen constante $dq_{rev} = nC_v dT$, y si el valor de C_v no varía con la temperatura:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

CONCLUSION: A medida que aumenta la temperatura, aumenta la entropía



c) Variación de la entropía en un cambio en un cambio de fase

Los procesos de cambio de fase, se producen a presión y temperatura constante y por ello se consideran que están en equilibrio.

La variación de entropía en estos caso se calcula utilizando la expresión:

$$\Delta S_{\text{cambiodefase}} = \frac{\Delta H_{\text{cambiodefase}}}{T_{\text{cambiodefase}}}$$

Ejemplo 1: La variación de entropía que tiene lugar en el proceso de fusión sería:



$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{6,01 \text{ kJ/mol}}{273} = 0,022 \text{ kJ/mol} \cdot \text{grado}^{-1}$$

4.3.3 Las entropías absolutas y la Tercera Ley de la Termodinámica

Para determinar la entropía absoluta para una sustancia determinada y a una temperatura dada, tenemos que adoptar un sistema de referencia. **En este caso, el estado de referencia elegido es el cero absoluto**, ya que a esa temperatura todos los elementos y compuestos tienen un orden perfecto, o de entropía cero. Esto permite enunciar la **Tercera Ley de la Termodinámica**: "La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos es cero a la temperatura del cero absoluto"

La tercera ley nos permite asignar una entropía absoluta a cada elemento y a cada compuesto a cualquier temperatura:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

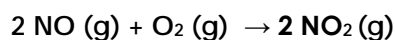
Si $T_1 = 0 \text{ K}$ y $T_2 = T$ (cualquier temperatura), la ecuación anterior queda:

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T - 0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

Solo nos queda abordar la variación de entropía estándar de una reacción química, como: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta S^\circ = cS^\circ(\text{C}) + dS^\circ(\text{D}) - aS^\circ(\text{A}) - bS^\circ(\text{B}) = \Sigma S^\circ_{\text{productos}} - \Sigma S^\circ_{\text{reactivos}}$$

Ejemplo: Calcular la variación de entropía que acompaña a la reacción:



$$\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ_{\text{productos}} - \Sigma S^\circ_{\text{reactivos}} = 2 S^\circ(\text{NO}_2) - 2 S^\circ(\text{NO}) - S^\circ(\text{O}_2) =$$

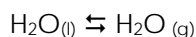
$$2 \cdot (240,1) - 2 \cdot (210,8) - 205,1 = -146,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Este cálculo indica que la entropía disminuye en este proceso químico, lo cual es lógico, ya que la variación del número de moles gaseosos disminuye: $\Delta n = 2 \text{ (moles de NO}_2) - 2 \text{ (moles de NO)} - 1 \text{ (mol de O}_2) = -1$.



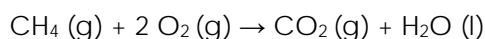
Este ejemplo nos indica que cualitativamente podemos saber si la variación de entropía será positiva o negativa observando la variación del número de moles gaseosos (Δn), lo que nos lleva a la siguiente **CONCLUSION**:

- La entropía de una reacción en la que intervienen gases aumenta, ($\Delta S > 0$) si el número de moles gaseosos aumenta ($\Delta n > 0$):



$\Delta n = 1$ (moles de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) - $0 = 1$ por lo que $\Delta S > 0$, realizando el cálculo vemos que $\Delta S = 0,109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

- La entropía de una reacción en la que intervienen gases disminuye, ($\Delta S < 0$) si el número de moles gaseosos disminuye ($\Delta n < 0$):



$\Delta n = 1$ (moles de CO_2) - 1 (moles de CH_4) - 2 (mol de O_2) = $- 2$ por lo que $\Delta S < 0$ lo puedes comprobar utilizando los datos de entropía de las tablas

4.4 Energía libre de Gibbs

4.4.1 Ecuación de Gibbs-Helmholtz

La segunda Ley indica que en una reacción espontánea la entropía del universo aumenta ($\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} > 0$), pero en general nos interesa conocer lo que ocurre en un sistema, por ello es útil tener una función termodinámica que proporcione un criterio de espontaneidad solo para el sistema.

Dado que los procesos espontáneos tienden hacia un estado de mínima energía y máximo desorden, la termodinámica introduce una nueva magnitud (ΔG) que combina ambas tendencias:

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

ΔG :

- Es la energía libre de Gibbs y es función de estado, porque H, T y S lo son
- Tiene unidades de energía
- Es la energía disponible para realizar trabajo a partir de un proceso a presión y temperatura constante
- Indica si una reacción será espontánea o no, sin importar lo que ocurra al resto del universo:
 - Si $\Delta G < 0$ la reacción será espontánea (cesión de energía)
 - Si $\Delta G > 0$ la reacción será no espontánea (absorción de energía)
 - Si $\Delta G = 0$ la reacción está en equilibrio

4.4.2 Cambios de energía libre

a) Cambio de energía libre estándar



Energía libre estándar de reacción, $\Delta G_{reacción}^0$, es el cambio de energía libre que se produce en condiciones estándar, cuando los reactivos en condiciones estándar se convierten en productos en estado estándar.

Para la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ su cambio de energía libre viene dado por:

$$\Delta G_{reacción}^0 = [c\Delta G_f^0(C) + d\Delta G_f^0(D)] - [a\Delta G_f^0(A) + b\Delta G_f^0(B)] \text{ o, en general:}$$

$$\Delta G_{reacción}^0 = \Sigma \Delta G_f^0(\text{productos}) - \Sigma \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

Cálculo análogo al utilizado para calcular entalpías de reacción

Energía libre estándar de formación de un compuesto, ΔG_f^0 , es el cambio de energía libre que se produce cuando se forma un mol de compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar. Por convenio, la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma más estable es cero



y por tanto, en este ejemplo, $\Delta G_{reacción}^0 = \Delta G_f^0(H_2O)$

b) Cambio de energía libre estándar con la temperatura

De acuerdo con la ecuación: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, para conocer el signo de ΔG necesitamos saber los signos de ΔH y de ΔS , lo que nos lleva a las siguientes situaciones:

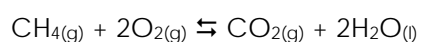
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G = -\Delta H - (-T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S$ $\Delta G < 0$ será espontánea cuando $\Delta H > T\Delta S$, es decir a bajas temperaturas
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta G < 0$ será espontánea cuando $T\Delta S > \Delta H$, es decir a altas temperaturas
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G = -\Delta H - T\Delta S$ $\Delta G < 0$ será espontánea a cualquier temperatura
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G = \Delta H - (-T\Delta S) = \Delta H + T\Delta S$ $\Delta G > 0$ nunca será espontánea.

Actividad 1 ¿En qué condiciones una reacción exotérmica será espontánea?

Actividad 2 ¿serán espontáneos los siguientes procesos?

1.- La descomposición del agua líquida en Oxígeno e Hidrogeno gaseoso. Este proceso requiere energía

2.- la combustión del etano según la reacción:





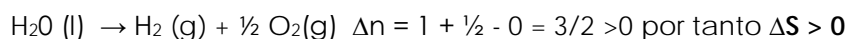
Solución:

Actividad 1

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G = -\Delta H - T\Delta S$ $\Delta G < 0$ será espontánea a cualquier temperatura
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G = -\Delta H - (-T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S$ $\Delta G < 0$ será espontánea cuando $\Delta H > T\Delta S$, es decir a bajas temperaturas

Actividad 2

1- $\Delta H > 0$ porque requiere aporte de energía



En definitiva $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ será < 0 cuando $T\Delta S > \Delta H$ es decir **espontánea a temperaturas altas**

2- $\Delta H < 0$ porque los procesos de combustión son exotérmicos



En definitiva $\Delta G = -\Delta H - (-T\Delta S) = -\Delta H + T\Delta S$ será < 0 cuando $\Delta H > T\Delta S$ es decir **espontánea a bajas temperaturas**

c) Cambio de energía libre con la presión

A lo largo del desarrollo de la Termodinámica hemos visto las definiciones de energía libre (G) y entalpía (H):

$$G = H - TS \quad (1)$$

$$H = U + PV \quad (2)$$

Sustituyendo la ecuación (1) en la (2): **$G = U + PV - TS$**

Una variación de la energía libre, viene dada por dG:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Si el proceso es reversible y solo se realiza trabajo de presión - volumen: **$dU = dq - PdV$** y por ello:

$$dG = dq - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = dq + VdP - TdS - SdT$$

Dado que en un proceso reversible **$dq = TdS$**

$$dG = TdS + dq + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

Y para un cambio de presión a temperatura constante: **$dG = VdP$**

- Las variaciones de energía libre correspondientes a una variación de presión para **líquidos y sólidos**, puede formularse como **$dG = VdP$** , ya que prácticamente son incompresibles y consideramos que el volumen permanece constante.

- **En los gases**, ΔG sí que depende de la presión. Así para un mol de gas ideal, como $PV = RT$:



$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} RT \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si $P_1 = 1$ atmósfera, $G_1 = G^\circ$:

$$G - G^\circ = RT \ln P \quad \text{y} \quad G = G^\circ + RT \ln P$$

5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, se han introducido términos como entropía y energía libre que indican la tendencia que tienen los procesos físicos y las reacciones químicas a producirse.

La entropía de un sistema o sustancia está relacionada con el orden, hay mayor entropía cuando el desorden es mayor. De hecho la segunda ley de la termodinámica indica que en un proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. Con la tercera Ley se definen las entropías estándar, y se calculan las variaciones que sufre la entropía en procesos isotermos, cuando cambia la temperatura en una reacción. Por último, se introduce el término energía libre de Gibbs y se estudia la influencia de la temperatura y la presión en la espontaneidad de las reacciones químicas.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 802-803, 808-816.

[2] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonette, C.: "Química General" 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 820-839