

LA ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS. LA ENTROPÍA:

“En general los procesos espontáneos son aquellos que llevan al sistema a un estado de menor energía y/o mayor desorden”.

- Se considera que un proceso es espontáneo cuando, una vez iniciado, puede transcurrir por sí solo sin aporte de energía desde el exterior.
- Que un proceso sea espontáneo no quiere decir que se verifique a velocidad apreciable.
- Que un proceso no sea espontáneo no implica que sea irrealizable.

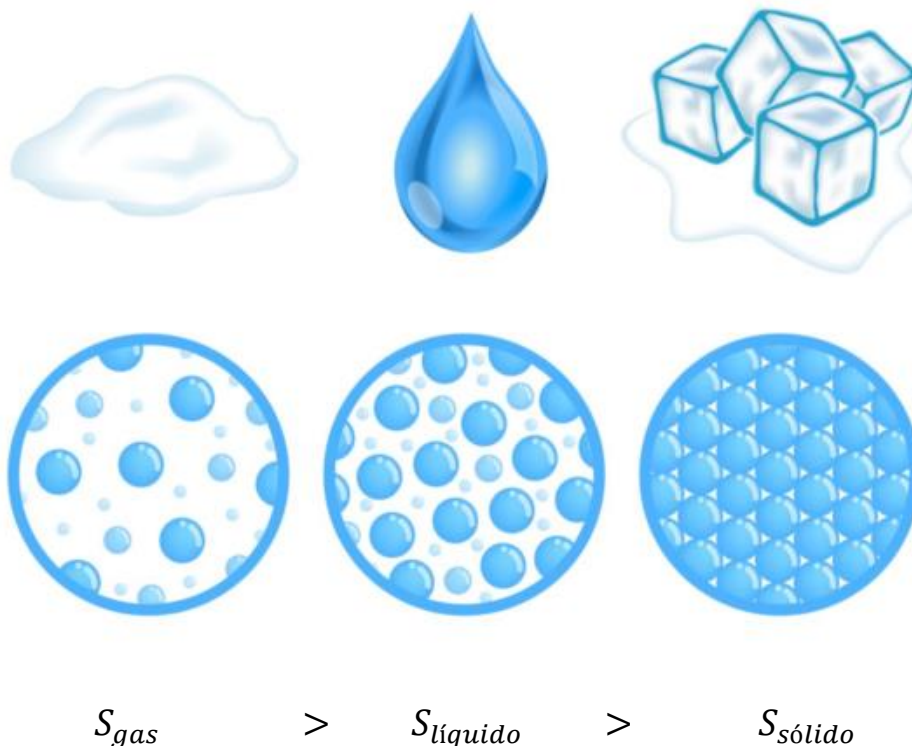
Son ejemplos de procesos espontáneos:

- Una sustancia que se disuelve en agua distribuyéndose uniformemente por todo el disolvente.
- Un cuerpo más caliente que el entorno enfriándose hasta igualar la temperatura ambiental.
- Un plato rompiéndose en mil pedazos al rebotar contra el suelo.

¿Qué es la entropía?

La entropía es una magnitud que mide el grado de desorden de un sistema. A mayor desorden, mayor es la entropía. Se representa con la letra S .

El desorden de un sistema está relacionado con la movilidad de sus partículas, por ejemplo:



Pasar de un estado a otro de desorden (entropía) implica una transferencia de energía (ΔQ) y todo ello a una temperatura dada, ya que una misma cantidad de calor o energía transferida supone una variación menor de la entropía del sistema si este se encuentra a una temperatura elevada, porque en esas condiciones las partículas del sistema ya tienen una movilidad alta.

Podemos definir la variación de entropía como:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Tercer principio de la termodinámica:

A la temperatura de 0 K se considera que no hay movimiento de las partículas que constituyen las sustancias, o por lo menos el movimiento es el menor posible, ya que incluso a 0 K los electrones continúan moviéndose.

Este razonamiento sirvió para fijar el cero de entropía para una sustancia pura cristalina perfecta en el cero absoluto:

“A la temperatura de cero Kelvin la entropía de cualquier sustancia pura es cero”

Tenemos una escala real de valores de entropía que empiezan en cero y solo pueden aumentar, por tanto, las sustancias tendrán valores de entropía absolutos y positivos.

- Nótese la diferencia en la variación de entalpía, ya que en el caso de esta solamente podemos medir variaciones, tomando como valor cero la entalpía de los elementos puros. Sin embargo, con la entropía lo que se recoge en las tablas de entropía no son variaciones de entropía sino simplemente entropías.
- Las tablas de entropía suelen venir dadas para condiciones estándar, que en el caso de la termodinámica son; presión de 10^5 Pa y temperatura de 25 °C, para un mol de sustancia.

Sustancia	S° (J/mol K)	Sustancia	S° (J/mol K)	Sustancia	S° (J/mol K)
C (diamante)	2,5	H ₂ O (l)	69,8	Hl (g)	206,0
C (grafito)	5,7	Hg (l)	77,3	CO ₂ (g)	213,8
Al (s)	28,3	C ₆ H ₆ (l)	172,2	H ₂ O (g)	188,7
Na (s)	51,3	CH ₃ OH (l)	126,6	NH ₃ (g)	192,3
I ₂ (s)	117,0	CHCl ₃ (l)	202,7	H ₂ (g)	130,7
NaCl (s)	72,3	Br ₂ (l)	152,1	NO ₂ (g)	241,2
CaO (s)	39,7	H ₂ SO ₄ (l)	145,9	I ₂ (g)	260,6
SiO ₂ (s)	41,5	HNO ₃ (l)	155,6	C ₂ H ₆ (g)	229,7
Al ₂ O ₃ (s)	50,9	C ₂ H ₅ OH (l)	160,5	N ₂ O ₄ (g)	303,9
C ₃ CO ₃ (s)	92,9	CCl ₄ (l)	214,4	Br ₂ (g)	245
NH ₄ NO ₃ (s)	151,1	NH ₄ NO ₃ (ac)	259,8	SO ₃ (g)	256,6

- La entropía en el SI se mide en J/K.

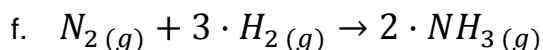
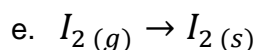
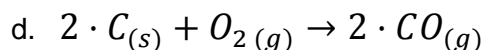
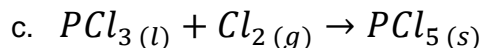
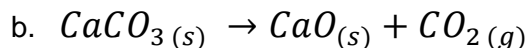
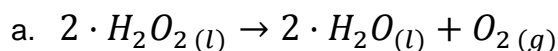
La entropía es función de estado:

Esto significa que solo depende del estado inicial y final del sistema, y no del camino tomado para llegar de un estado a otro. Podemos escribir entonces, al igual que en el caso de la entalpía, la variación de entropía como:

$$\Delta S_{reacción}^0 = \sum n_p \cdot S_{productos}^0 - \sum n_r \cdot S_{reactivos}^0$$

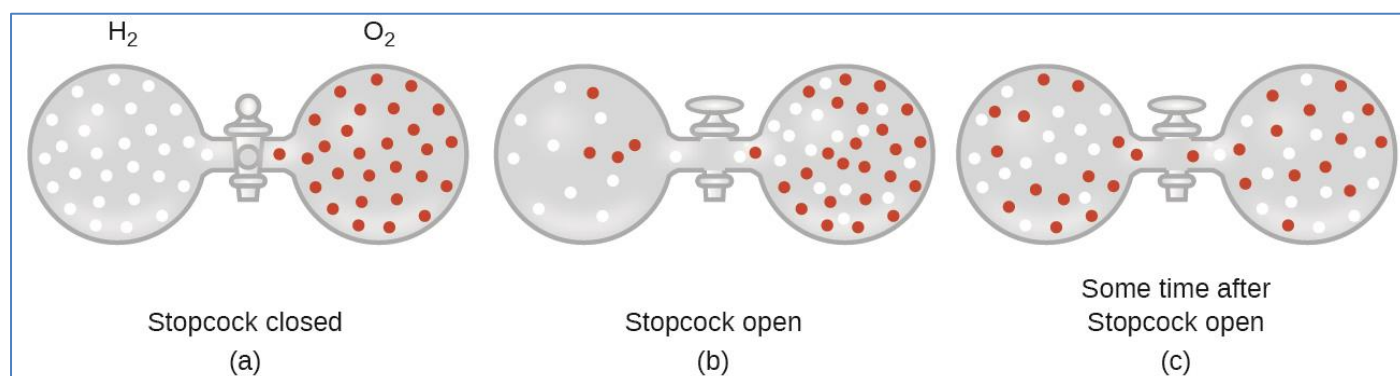
Ejercicios:

1. Sin hacer ningún cálculo predice el signo de la variación de entropía de los siguientes procesos. Finalmente comprueba tus predicciones con los datos de la tabla de entropías estándar que se recogen en tu libro de texto:

**Segundo principio de la termodinámica:**

“Un sistema evoluciona de manera espontánea en el sentido en que aumenta la entropía del universo”.

$$\Delta S_{universo} > 0$$



¿Significa esto que una reacción química siempre tendrá una variación de entropía positiva? No, porque la reacción química no es un sistema aislado. La entropía del sistema podrá disminuir siempre y cuando la entropía del entorno aumente en una cantidad superior, de modo que:

$$\Delta S_{universo} = (\Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno}) > 0$$

Energía libre de Gibbs y espontaneidad de las reacciones químicas:

Un modo de saber si una reacción es espontánea es teniendo en cuenta el segundo principio de la termodinámica, que dice que cualquier proceso espontáneo debe aumentar la entropía del universo. Esto puede expresarse matemáticamente como:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Entorno} > 0$$

Cuando tiene lugar un proceso espontáneo a T y P constantes, el sistema intercambia calor con el entorno, de tal forma que el calor que uno cede el otro lo recibe y viceversa, por lo que podemos escribir:

$$\Delta Q_{Sistema} = -\Delta Q_{Entorno}$$

Como estamos a presión constante:

$$\Delta Q_{Sistema} = \Delta H_{Sistema} \Rightarrow \Delta Q_{Entorno} = -\Delta H_{Sistema}$$

Sustituyendo la variación de entropía del entorno por su correspondiente expresión matemática:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sistema} - \frac{\Delta H_{Sistema}}{T}$$

Despejando la T para eliminar fracciones:

$$T \cdot \Delta S_{Universo} = T \cdot \Delta S_{Sistema} - \Delta H_{Sistema}$$

Si se multiplica todo por (-1):

$$-T \cdot \Delta S_{Universo} = \Delta H_{Sistema} - T \cdot \Delta S_{Sistema}$$

Teniendo en cuenta que tanto la entalpía como la entropía son funciones de estado, su resta dará lugar a una nueva función de estado, que llamaremos energía libre de Gibbs y se representa con la letra G:

$$\Delta H_{Sistema} - T \cdot \Delta S_{Sistema} = \Delta G_{Sistema}$$

Volviendo a la ecuación inicial:

$$-T \cdot \Delta S_{Universo} = \Delta G_{Sistema}$$

Como la entropía del universo siempre aumenta y la temperatura solamente puede tomar valores positivos, se cumple que para todo proceso espontáneo la energía de Gibbs tiene que ser menor que cero.

$$\Delta G_{Sistema} = -T \cdot \Delta S_{Universo} \Rightarrow \Delta G_{Sistema} < 0$$

Cuando la variación de la energía libre de Gibbs sea negativa, el proceso ocurrirá espontáneamente y se le llamará "proceso exergónico".

Los procesos espontáneos son termodinámicamente irreversibles, es decir, no pueden revertir sin un aporte energético externo. Por ejemplo, la expansión de un gas en el vacío o la disolución de una sal soluble en agua son procesos espontáneos que sólo pueden revertirse mediante la intervención de un agente externo.

También puede ocurrir que:

- $\Delta G_{Sistema} > 0$, en este caso el proceso no es espontáneo en el sentido directo y requerirá de un aporte de energía continuo para que se produzca. Se llama "proceso endergónico".
- $\Delta G_{Sistema} = 0$, en este caso el sistema está en equilibrio, la reacción es reversible y ocurrirá tanto en un sentido como en el otro.

Resumiendo:

"Un sistema formado por dos o más reactivos que reaccionan químicamente entre sí tiende hacia un estado de mínima energía o entalpía, pero también hacia un estado de máximo desorden o entropía".

El sistema sufrirá un proceso espontáneo si:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

Influencia de la temperatura en la espontaneidad de la reacción:

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	<p><i>Espontánea a todas las T</i> ($\Delta G < 0$)</p>	<p><i>Espontánea a altas T</i> (cuando $T\Delta S$ es grande)</p>
$\Delta S < 0$	<p><i>Espontánea a bajas T</i> (cuando $T\Delta S$ es pequeña)</p>	<p><i>No espontánea a todas las T</i> ($\Delta G > 0$)</p>

Ejercicios:

- Para una determinada reacción química la $\Delta H^0 = -35,4 \text{ kJ}$ y $\Delta S^0 = -85,5 \text{ J/K}$. Indique si:
 - La reacción da lugar a un aumento o disminución del desorden.
 - La reacción será espontánea a 298 K y presión de 10^5 Pa (condiciones estándar).
- Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones, relativas a la variación de energía libre de Gibbs, es verdadera o falsa:
 - Puede ser positiva o negativa, pero nunca puede ser cero.
 - Es independiente de la temperatura.
 - Las reacciones espontáneas transcurren a gran velocidad.
- Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
 - Toda reacción exotérmica es espontánea.
 - En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva.
 - En el cambio de estado de agua líquida a agua gas se produce un aumento de entropía.
- Teniendo en cuenta los datos de la tabla adjunta, determina si el agua oxigenada se descompone espontáneamente en agua y oxígeno a 50 °C .

	$H_2O_2(l)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$
$H_f^0(\text{kJ/mol})$	- 187,8	- 285,8	0
$S^0\left(\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)$	109,6	69,9	205,1