

U.4 ESPONTANEÏTAT DE LES REACCIONS QUÍMIQUES

L'estudi de les reaccions és força complex i abraça innumbrables aspectes, per això una vegada introduït l'estudi energètic estudiarem una característica fonamental per a entendre com evolucionen els sistemes químics: el concepte d'espontaneïtat d'una reacció. Els aspectes que anem a desenvolupar en aquest tema són:

1. Concepte qualitatiu d'espontaneïtat
2. Evolució d'un sistema aïllat. Concepte d'entropia
3. Segon principi de la termodinàmica
4. Evolució d'un sistema que intercanvia energia amb l'exterior.
Concepte d'energia lliure
5. Activitats complementàries

Presentació José Ángel Hernández (IES Badalona VII):

<http://www.slideshare.net/joseangelb7/termodinamica-quimica-presentation>



Perquè el foc crema i no gela?

1. CONCEPTE QUALITATIU D'ESPONTANEÏTAT

- A.1** Doneu una explicació a perquè ocorren de forma espontània els fenòmens següents i, tanmateix, els contraris no ocorren mai:
- Quan posem aigua al foc, l'aigua s'escalfa gràcies a l'energia interna del foc, però mai ocorre que l'aigua es refredi i el foc s'escalfe més.
 - Quan s'obri una ampolla de perfum, l'olor s'escampa per l'habitació, però mai ocorre que una substància olorosa present a l'habitació se n'entre tota sola a l'ampolla.
 - El carbó crema espontàniament en l'aire per la presència d'oxigen i forma diòxid de carboni, però aquest normalment no es descompon en carboni i oxigen de forma espontània.

El primer principi de la termodinàmica no ens proporciona cap informació sobre la possibilitat que determinat procés tinga lloc, és a dir, sobre les causes que fan que un procés evolucione de forma espontània en determinat sentit i no en altre. Un exemple ben clarificador és el següent: quan fem contacte dos cossos originalment a distinta temperatura, el primer principi no ens diu quin d'ells és el que guanyarà energia, només ens assegura que l'energia que guanya l'un serà igual a la que perd l'altre, puix es tracta únicament d'un principi de conservació, i això sempre que el sistema en conjunt siga aïllat, condició *sine qua non* perquè es compleixi l'esmentat principi. En altres paraules, per què l'energia interna sempre flueix dels cossos calents als freds i mai a l'inrevés, cas en el qual també es compliria el primer principi. La resposta és que ens calen noves magnituds que permeten de fer aquesta predicció i una nova llei bàsica: el *segon principi de la termodinàmica*.

Començarem veient alguns processos espontanis senzills a fi que puguem analitzar les condicions en què ocorren per tal de comprendre les causes que motiven l'evolució del sistema en un sentit o altre.

- A.2** Esmenteu altres exemples senzills de processos espontanis i tracteu d'establir les causes de la seua evolució.

Tal com podem veure, hi ha molts processos espontanis on s'observa una pèrdua d'energia (una pedra que cau, la combustió és exoenergètica), tanmateix també hi ha processos espontanis on no ocorren pèrdues d'energia, com ara l'evaporació, la dissolució de clorur d'amoni en aigua (endoenergètica), etc. És evident, doncs, que ens cal una nova magnitud per estudiar l'evolució d'un procés.

Per tal de simplificar el problema, estudiarem primerament el cas dels sistemes aïllats, és a dir, aquells que no intercanvien energia amb l'exterior. Una vegada aclarida quina és la causa d'evolució en aquest cas, passarem a situacions més complexes on els sistemes intercanvien energia amb l'exterior, cas d'altra banda més freqüent.

2. EVOLUCIÓ D'UN SISTEMA AÏLLAT. CONCEPTE D'ENTROPIA

- A.3** Considereu alguns sistemes aïllats ($\Delta U = 0$) que evolucionen de forma espontània, com ara:
- Dos cossos a distinta temperatura que intercanvien energia en forma de calor quan els fem contacte, fins arribar a la mateixa temperatura.
 - Dos gasos diferents que es difonen l'un en l'altre.
- Tracteu de donar una explicació qualitativa de les causes que permeten que aquests sistemes evolucionen de forma espontània en el sentit indicat.

A l'activitat anterior apareix el concepte d'*homogeneïtzació* o pèrdua d'un cert ordre. Aquesta idea està relacionada amb una funció d'estat nova que anomenarem *entropia* (S) i que a grans trets podem dir que mesura el grau de desordre o manca d'informació d'un sistema. Com més desordenat estiga el sistema o menor informació continga, major serà el valor de l'entropia.

Ara, com podem mesurar objectivament allò que anomenem desordre. Suposem que en el cas "b" anterior, dels dos gasos diferents que es difonen, començarem per imaginar que cada gas està format per una sola partícula i els tenim separat en dos recipients comunicats per una clau de pas. Un senzill càlcul de probabilitats ens dona que hi ha 4 maneres diferents de situar les partícules en ambdós recipients ($D=2^2=4$). Si augmentem el nombre de partícules, els casos possibles van creixent ($D=2^n$), però si escollim com estat d'ordre macroscòpic l'únic cas en què totes les partícules d'un gas estan en un sol recipient, és a dir, sense mesclar-se, comprovarem que la probabilitat que això ocorregui va disminuint a mesura que creix "n". Per tant, si pensem en una quantitat macroscòpica de gas que tinguera, per exemple 1 mol de gas, el resultat faria que D fóra tan gran que la probabilitat de tenir els gasos separats espontàniament seria zero.

$$D \text{ (distribució de casos possibles)} = 2^n = 2^{N_A} \approx 2^{10^{23}} \approx \infty$$

$$F \text{ (casos favorables a l'ordre macroscòpic)} = 1$$

$$p \text{ (probabilitat que F ocorregui)} = F / D = 1 / \infty \approx 0$$

En els dos exemples estudiats podem dir que *augmenta el desordre o se'n perd informació* i per tant *augmenta l'entropia* ($\Delta S > 0$). La definició operativa d'aquesta magnitud la farem de forma intuïtiva a partir del primer exemple, el cos calent i el cos fred en contacte. Per això haurem de buscar una magnitud que augmenti en el sentit d'evolució del sistema i disminueixi en el sentit contrari.

Significat molecular de l'entropia (S)

L'*entropia* és una magnitud macroscòpica però té un sentit molecular força interessant. Com que es tracta de la mesura del desordre d'un sistema està relacionada amb la probabilitat d'existència d'un determinat estat macroscòpic, cosa que depèn únicament del nombre de microestats possibles que configuren l'estat macroscòpic.

L'explicació microscòpica de perquè els sistemes evolucionen de forma espontània cap al desordre és ben senzilla: *el desordre és més probable que l'ordre*. Nombrosos exemples ens ho aclareixen. Quan llancem una moneda a l'aire sabem que hi ha un 50 % de probabilitat que surti cara. Ara bé, si llancem 1000 monedes a l'aire i tracem una ratlla en terra, tot i que la probabilitat indica que unes 500 monedes donaran cara i unes 500 creu, és molt poc probable que totes les cares caiguen a l'esquerra de la ratlla i totes les creus a la dreta. Per què?

La interpretació és com segueix: l'estat macroscòpic definit per totes les monedes ordenades (cares a l'esquerra i creus a la dreta) correspon a un *únic cas particular* d'ordenació de les monedes: **un únic estat microscòpic**; qualsevol cas de moneda a la banda de la ratlla oposada ja es tracta d'un estat microscòpic diferent que no correspon a l'ordenació desitjada, de manera que **hi ha molts més estats microscòpics de no-ordenació** i per tant l'estat macroscòpic de no-ordenació té una probabilitat major. Vegem un altre exemple clarificador. ¿Per què quan barallem les cartes és tan difícil que queden ordenades? La resposta és clara: només un estat microscòpic correspon a la baralla a l'estat macroscòpic ordenada, mentre que els casos en què la baralla està desordenada en són molts més (de fet qualsevol altre estat és de desordre), per això, únicament per raons de probabilitat, és més freqüent que trobem la baralla a l'estat macroscòpic de desordre.



aigua bullent



habitació ordenada



baralla de cartes ordenada



gasos que es mesclen

3. SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

Una manera d'arribar a una expressió per calcular l'entropia és la següent. Si anomenem T_c la temperatura d'un cos calent, T_f la temperatura d'un cos fred i Q l'energia transmesa en forma de calor d'un a l'altre durant un temps tan breu que la temperatura es manté constant, tindrem:

- cos **calent**: haurà perdut : $-Q$ J
- cos **fred**: haurà guanyat : Q J
- temperatures: $T_c > T_f$
- si calculem: per al cos calent: $-Q/T_c$ i per al cos fred: Q/T_f

Com l'energia va del cos calent al fred, la variació global de la magnitud $\Delta Q/T$ valdrà:

$$Q/T_f - Q/T_c > 0$$

i és evident que si l'energia fluïra en sentit contrari, del cos fred al calent:

$$-Q/T_f + Q/T_c < 0$$

Aquest raonament indica que la magnitud $\Delta Q/T$ podria ser una bona definició de la variació d'entropia experimentada durant el procés, de manera que:

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

Com que aquests càlculs mostren que els sistemes físics i químics tenen un sentit espontani segons el qual evolucionen podem usar aquests plantejaments per enunciar el *segon principi de la termodinàmica* de la següent forma:

L'entropia total d'un sistema aïllat sempre augmenta en un procés espontani ($\Delta S > 0$)

Es pot demostrar que l'entropia també és una funció d'estat i per tant el valor de ΔS no depèn del camí seguit, sinó únicament dels estats inicial i final del sistema.

Expressió per al càlcul de la variació d'entropia del sistema (ΔS_{sis})

Una manera de calcular la variació d'entropia d'un sistema químic (reacció) és emprar la llei de Hess, posat que S és una funció d'estat i es disposa de les entropies de moltes substàncies químiques. A diferència de l'entalpia, el valor absolut de la qual no es pot calcular, les entropies de què disposem són *absolutes*.

$$\Delta S_{reacció}^0 = \sum_j b_j \cdot S_f^0[B_j] - \sum_i a_i \cdot S_f^0[A_i]$$

A.4 Prediguen de forma qualitativa si l'entropia augmentarà o disminuirà per a les reaccions següents i comproveu la vostra predicció amb el càlcul la variació d'entropia de la reacció a partir de les dades de la taula.

- a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
- b) $C(\text{grafit}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
- c) $2Mg(s) + O_2(g) \rightarrow 2MgO(s)$

TAULA

ENTROPIES ESTÀNDAR ABSOLUTES $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Substància	$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ a 298 K	Substància	$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ a 298 K
Al(s)	28,3	Br ₂ (l)	152,3
Mg(s)	32,7	Br ₂ (g)	245,3
C(diamant)	2,4	I ₂ (s)	116,7
C(grafit)	5,7	I ₂ (g)	260,6
MgO(s)	26,8	He(g)	126,1
MgCO ₃ (s)	65,7	Ne(g)	146,2
NO(g)	210,7	Ar(g)	154,7
CO ₂ (g)	213,7	N ₂ (g)	191,5
H ₂ O(s)	48,0	H ₂ (g)	130,6
H ₂ O(l)	70,0	NH ₃ (g)	192,3
H ₂ O(g)	188,7	SO ₂ (g)	248,1
O ₂ (g)	205,0	SO ₃ (g)	256,7

$$S^\circ_{sòlid} < S^\circ_{líquid} \ll S^\circ_{gas}$$

Expressió per al càlcul de la variació d'entropia de l'entorn (ΔS_{ent})

Per a calcular la variació d'entropia dels voltants hem de tenir en compte que depèn de dues variables, la variació d'entalpia canviada de signe, dividida per la temperatura absoluta. Vegem per què. La primera variable és l'increment d'entalpia del sistema. Si el sistema perd energia ($\Delta H < 0$) l'entropia de l'entorn ha d'augmentar perquè hi haurà més estats d'energia possibles i, doncs, major desordre. De la mateixa manera, en un procés endoenergètic ($\Delta H > 0$) en disminuir els estats d'energia augmentarà l'ordre. Per tant: $\Delta S \propto (-\Delta H)$. D'altra banda, segons la temperatura de l'entorn, els efectes de l'intercanvi d'energia són diferents. Si la temperatura és alta, la variació que experimenta l'entropia és petita, ja que un canvi d'energia representa una petita part de l'energia de l'entorn, mentre que quan la temperatura és baixa, el canvi d'energia afecta al conjunt notòriament, de manera que varia molt més l'entropia. Per tant: $\Delta S \propto (1/T)$.

Si resumim ambdós efectes en una sola equació tindrem:

$$\Delta S_{ent} = - \Delta H_{sis} / T$$

A partir de la variació d'entropia del sistema i la de l'entorn, finalment, si les sumem obtindrem la variació d'entropia total, que és la que ens dirà si l'evolució del sistema és espontània ($\Delta S_{\text{tot}} > 0$) o bé no espontània ($\Delta S_{\text{tot}} < 0$).

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}}$$

- A.5** Calculeu la ΔS soferta per 1 kg de gel a 0 °C en passar a aigua líquida a la mateixa temperatura (calor latent de fusió del gel 333,2 J/g).
- A.6** Per tal que es produeixi la fusió del gel el medi ambient ha de proporcionar calor i, per tant, cal que estigui a una temperatura superior a la del gel. Suposem que al cas de l'activitat anterior la temperatura de l'entorn fóra 20 °C i siga pràcticament constant. Quina serà la variació d'entropia experimentada per l'entorn, ΔS_{ent} , i el ΔS total del sistema aigua-entorn? Verifiqueu que ΔS_{total} és positiu en un procés com l'assenyalat, que s'anomena irreversible.
- A.7** Expliqueu de forma qualitativa el signe de ΔS als processos que segueixen:
- Evaporació de l'aigua.
 - $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3(\text{g})$.
 - Dissolució de sucre en aigua.
 - $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$.

4. EVOLUCIÓ D'UN SISTEMA QUE INTERCANVIA ENERGIA AMB L'EXTERIOR. CONCEPTE D'ENERGIA LLIURE

Abans hem establert un criteri d'espontaneïtat per a processos que ocorren en sistemes aïllats ($\Delta U = 0$): *el creixement de l'entropia total és el principi que hi governa l'evolució d'aquests sistemes*. Emperò, des del punt de vista científic, convé més establir un criteri d'espontaneïtat que només depengui de les propietats del sistema, sense comptar-hi les variacions que sofrirà el medi ambient. Això demana la introducció d'una nova funció d'estat que permeti de predir la possibilitat d'evolució d'un sistema qualsevol.

Si recordem quins factors poden influir a l'espontaneïtat, ja hem vist que en tractar-se de sistemes on no hi havia intercanvi energètic el criteri era:

$$\text{- màxima entropia:} \quad \Delta S > 0$$

D'altra banda, els sistemes on no hi ha pràcticament variació de l'entropia evolucionen de forma sistemàtica en sentit exotèrmic, és a dir hi preval el criteri de:

$$\text{- mínima entalpia:} \quad \Delta H < 0$$

A partir d'aquestes idees -i atès que l'entropia i l'entalpia són funcions d'estat heterogènies, és a dir no les podem relacionar simplement amb una suma o una resta- definim una nova funció d'estat, que anomenarem *energia lliure* (G) que inclogui ambdós criteris d'espontaneïtat, de forma que:

$$G = H - TS$$

i així per als processos *isotèrmics* tindrem:

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

També podem arribar-hi a partir de l'expressió de la variació d'entropia total, vegem com:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}} / T$$

Si ara multipliquem tota l'equació per T per evitar fraccions quedarà:

$$T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = T \cdot \Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{sis}}$$

Tot seguit canviem els signes (multipliquem per -1):

$$- T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{sis}} - T \cdot \Delta S_{\text{sis}} = \Delta G_{\text{sis}}$$

I hem arribat a l'expressió de la magnitud, també funció d'estat, anomenada energia lliure (G), només que ara el criteri d'espontaneïtat ha canviat de signe, però amb l'avantatge que aquesta nova magnitud permet avaluar l'espontaneïtat sense tenir en compte l'entorn, només amb les dades del sistema i la temperatura.

El criteri d'espontaneïtat serà:

$$\Delta G < 0 \rightarrow \text{procés espontani}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow \text{sistema en equilibri}$$

$$\Delta G > 0 \rightarrow \text{procés no-espontani}$$

L'explicació és ben senzilla, només cal aplicar els criteris de *màxima entropia* i *mínima entalpia* simultàniament a la definició operativa d'energia lliure (ΔG), de manera que quan la seua variació siga negativa es donen les condicions òptimes d'espontaneïtat i com major siga ΔG en valor absolut més espontani és el procés. Aquesta funció d'estat és, doncs, una bona mesura de l'espontaneïtat, que considerat de forma quantitativa és el *gra d'extensió* en què ocorrerà un procés en un sentit determinat (ΔG^0).

A.8 Comenteu si seran espontanis aquells processos químics que ocorren:

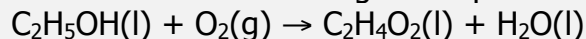
- exoenergèticament i amb augment de desordre;
- endoenergèticament i amb disminució de desordre;
- exoenergèticament i amb disminució de desordre;
- endoenergèticament i amb augment de desordre.

Els avantatges de disposar d'una funció d'estat són, entre d'altres, que també s'hi compleix la llei de Hess, cosa que permetrà de determinar les ΔG per a moltes reaccions i definir les *energies lliures de formació estàndard* de forma semblant a com definíem les entalpies i, per tant, podrem disposar de taules d'energies lliures de formació per a predir l'espontaneïtat de qualsevol reacció, simplement calculant-hi la variació d'energia lliure corresponent.

A.9 Determineu si el procés d'oxidació de l'etanol és o no un procés espontani a partir de les dades següents:

- $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta G_a^0 = -273 \text{ kJ}$
- $2 \text{C}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ $\Delta G_b^0 = -174,7 \text{ kJ}$
- $2 \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l})$ $\Delta G_c^0 = -392 \text{ kJ}$

Si el procés d'oxidació de l'alcohol té lloc segons l'equació:



Finalment aportarem una darrera informació que al·ludeix al nom d'aquesta funció d'estat. S'anomena energia *lliure* perquè correspon a la màxima quantitat d'energia aprofitable que es pot extraure d'una reacció, sense comptar amb la forma en què es faça. Un exemple concret: l'energia que subministra una pila electroquímica procedeix d'una reacció redox, de manera que el voltatge que subministra la pila -també anomenat *força electromotriu*- es calcula a partir de la variació d'energia lliure corresponent a la reacció de què es tracte.

A.10 Calculeu $\Delta S^\circ_{\text{sistema}}$, $\Delta S^\circ_{\text{entorn}}$ i $\Delta S^\circ_{\text{total}}$ per a les reaccions següents:

- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
- $\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

A.11 Calculeu ΔG° , a 298 K i a 1500 K, per a les reaccions següents:

- $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$
- $\text{C}(\text{grafit}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

A.12 L'obtenció del triòxid de sofre pot tenir lloc amb reacció química: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$. Si sabem que la reacció té una $\Delta H^\circ = -197,8 \text{ kJ/mol}$:

- Sense fer cap càlcul, predigieu si la ΔS° serà positiva o negativa.
- Calculeu ΔS° a partir de les dades de la taula de la pàgina 4.5.
- Abans de fer cap càlcul, indiqueu si termodinàmicament el procés està afavorit les temperatures altes o baixes.
- Calculeu a quina temperatura es compleix $\Delta G^\circ = 0$.

5. ACTIVITATS COMPLEMENTÀRIES

A.13 Indiqueu raonadament en quin dels processos següents haurem d'esperar que s'hi produeixi una major disminució de l'entropia:

- $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$
- $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
- $\text{C}(\text{diamant}) \rightarrow \text{C}(\text{grafit})$

(R: En b, ja que tot són gasos i augmenta l'ordre, $\Delta v < 0$)

A.14 L'energia lliure de formació del fòsgè, COCl_2 , a 25 °C és -204,6 kJ/mol, la del CO val -137 kJ/mol. Les entalpies de formació valen: -223,6 kJ/mol i -110,3 kJ/mol, respectivament.

a) Calculeu ΔG° , ΔH° i ΔS° i indica si serà espontània a 25 °C la reacció:



b) Segons aquestes dades, predigieu de forma qualitativa la variació de ΔG en funció de la temperatura i determineu a partir de quines temperatures es descompondrà el fòsgè. (Per fer aquesta darrera predicció caldrà suposar que ΔH i ΔS no canvien amb la temperatura, cosa aproximada).

(R: $\Delta G^\circ = 67,6 \text{ kJ}$; $\Delta H^\circ = 113,3 \text{ kJ}$; $\Delta S^\circ = 0,15 \text{ kJ/K}$; $T \approx 755 \text{ K}$)

A.15 Volem obtenir clorur d'etil i posseïm età i etè, clor i clorur d'hidrogen, per la qual cosa podem emprar dos procediments diferents:

- $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$

D'altra banda disposem de dades d'entropies i entalpies de reacció i formació:

ΔS° per a la primera reacció: $2,09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ΔS° per a la segona reacció: $-128,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ΔH°_f (clorur d'etil-gas) = $-104,9 \text{ kJ/mol}$

ΔH°_f (clorur d'hidrogen-gas) = $-91,96 \text{ kJ/mol}$

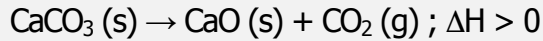
ΔH°_f (età-gas) = $-84,6 \text{ kJ/mol}$

ΔH°_f (etè-gas) = $52,5 \text{ kJ/mol}$

Decidiu raonadament quin d'ambdós mètodes és el més adequat.

(R: El primer mètode: $\Delta G^\circ_a = -112,26 \text{ kJ}$)

A.16 Considereu aquesta reacció ajustada de descomposició del carbonat de calci:



Expliqueu, justificant la resposta, si són certes o falses aquestes afirmacions:

- a) La reacció és espontània a qualsevol temperatura.
- b) La reacció només és espontània a baixes temperatures.
- c) La variació d'entropia s'oposa a l'espontaneïtat de la reacció.
- d) La reacció serà espontània a altes temperatures.

(R: a) i b) F; c) F; d) V)

(Setembre 2010)

A.17 El procés de vaporització d'un cert compost A pot expressar-se mitjançant la reacció química: $A (\text{l}) \rightleftharpoons A (\text{g})$. Tenint en compte que per a la reacció anterior $\Delta H^\circ = +38,0 \text{ kJ/mol}$ i $\Delta S^\circ = +112,9 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

- a) Indiqueu si la reacció de vaporització del compost A és espontània a 25 °C.
- b) Calculeu la temperatura a la qual A (l) es troba en equilibri amb A (g).

(R: a) No espontània; b) 336,6 K)

(Setembre 2006)

A.18 En la taula següent s'indiquen els signes de ΔH i de ΔS per a quatre processos diferents:

Procés	(I)	(II)	(III)	(IV)
Signe ΔH	-	+	-	+
Signe ΔS	+	-	-	+

Raoneu en cada cas si el procés serà espontani o no.

(R: (I) espontani; (II) no espontani; (III) i (IV) depèn de T)

(Setembre 2004)

