

Unitat 1 – Termodinàmica química

Introducció:

- La **termodinàmica química** és la ciència que estudia els canvis energètics en les reaccions químiques.
- Un **sistema termodinàmic** és la part de l'univers de la qual estudiem els bescanvis de matèria i energia amb l'entorn.
- Hi ha **3 tipus de sistemes termodinàmics**:
 - ✓ **Obert**: Intercanvia matèria i energia (E) amb l'entorn. **Exemple**: Olla destapada amb H₂O bullint.
 - ✓ **Tancat**: Només intercanvia energia (E) amb l'entorn. **Exemple**: Olla tapada (no permet la sortida del vapor).
 - ✓ **Aïllat**: No intercanvia ni matèria ni energia (E) amb l'entorn. **Exemple**: Una bombona de gas a condicions normals.
- Hi ha **dues maneres** de poder **transferir energia**:
 1. Transferint **calor (Q)**.
 2. Realitzant un **treball (W)**.
- Les **magnituds** que utilitzarem per estudiar el **sistema termodinàmic** seran les anomenades: **variables d'estat** i el seu valor només dependrà de l'estat inicial i final d'un procés determinat.

✓ **Energia interna: (U)** → J (Joules).

✓ **Pressió: (P)** → atm (atmosferaes), Pa (Pascals).

✓ **Entalpia: (H)** → J (Joules).

✓ **Volum: (V)** → cm³, L (litres), m³ (metres cúbics).

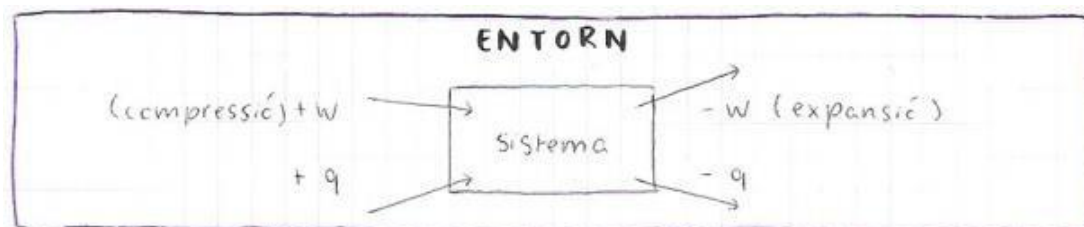
✓ **Entropia: (S)** → J (Joules).

✓ **Temperatura: (T)** → K (Kelvins), C° (centígrads).

✓ **Energia lliure de Gibbs: (G)** → J (Joules).

1er Principi de la termodinàmica:

- El **Primer principi de la Termodinàmica** diu que l'energia (E) no es crea ni es destrueix, sinó que es transforma.



- Calor i treball:

→ Calor:

- És una forma **d'intercanvi d'energia**.

- **Fórmula:** $Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$

Q = calor (J).

m = massa (Kg).

C_e o C = calor específica [J/(kg·K)].

ΔT = increment de temperatura (K).

- Si es produeix un **canvi d'estat**:

- **Fórmula:** $Q = m \cdot L$ (T° = constant).

Q = calor (J).

m = massa (Kg).

L = calor latent del canvi d'estat (J/kg).

→ Treball:

- És el producte de la força aplicada a un cos pel **desplaçament**.

- **Fórmula:** $W = F \cdot \Delta x$

W = treball.

F = força.

Δx = increment d' x (desplaçament).

- Si l'enunciat del problema ens diu que determinem el treball (W), però no tenim el valor de la força (F), hem de fer el següent:

$$P = F / S \rightarrow F = P \cdot S \rightarrow W = (P \cdot S) \cdot \Delta x$$

W = treball.

P = pressió (Pa).

S = superfície (m^2).

Δx = increment d' x (desplaçament) (m)



$$m^2 + m = m^3$$

- Energia interna:

- És la **suma de totes les energies de les partícules del sistema**, com: Energia cinètica (E_c), Energia potencial (E_p), Energia vibracional (E_v), etc.

- Es transfereix en forma de **Q** i **W**.

- És una funció d'estat.

- **Fórmula:** $\Delta U = Q + W$

ΔU = energia interna (J).

Q = calor (J).

W = treball.

· Relació entre l'energia interna i l'entalpia:

◦ En una reacció química es desprèn o s'absorbeix energia. A conseqüència, classifiquem aquests processos en exotèrmics o endotèrmics.

✓ **Procés exotèrmic:** Quan els processos **desprenen calor**.

✓ **Procés endotèrmic:** Quan els processos **absorbeixen calor**.

◦ Si el procés és a **volum (V) constant**:

$$\Delta U = Q + W \rightarrow Q + p \cdot \Delta v \rightarrow \Delta U = Q_v \text{ on } \Delta V = 0, \text{ per tant, } p \cdot \Delta V = 0$$

◦ Si el procés és a **pressió (P) constant**:

A partir de la suma de les dues energies: U i $p\Delta V$, obtenim una altre magnitud que adopta les característiques d'una altre energia: l'**entalpia**. Determinarem l'entalpia amb la següent expressió: **H**.

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

ΔH = variació d'entalpia (J).

ΔU = energia interna (J).

$p \cdot \Delta V$ = producte d' ΔV .

A pressió constant, la calor (Q_p) transferida durant el procés coincideix amb la variació d'entalpia:

$$\Delta H = Q_p$$

◦ Si en un procés intervenen **sòlids i líquids** diem que:

$$\Delta H = \Delta U, \text{ per tant, } Q_p = Q_v$$

◦ Si en un procés intervenen **gasos** diem que:

$$Q_p = Q_v + (\Delta n \cdot R \cdot T) \rightarrow \Delta H = \Delta U + (\Delta n \cdot R \cdot T)$$

ΔH = variació d'entalpia (J).

ΔU = energia interna (J).

Δn = increment de mols (n). $\rightarrow \Delta n = n_{\text{gasos productes}} - n_{\text{gasos reactius}}$.

R = constant [J/(mol·K)].

T = temperatura (K).

- Entalpia:

- L'entalpia (ΔH) depèn de l'estat físic dels reactius i productes i de les condicions de pressió i temperatura en què es fa la reacció.
- Per a poder comparar les variacions d'entalpia (ΔH) en diferents reaccions, s'han definit unes condicions de referència, anomenades: **condicions estàndard**.
- Les **condicions estàndard són**:

✓ **Temperatura:** A 25 °C $\rightarrow$ 298 K. **$T^\circ = (X^\circ\text{C}) + 273\text{ K}$** on X és el valor de la T° en centígrads.

✓ **Pressió:** A 1 atm $\rightarrow$ $1,01 \cdot 10^5$ Pa.

- Quan l'entalpia és estàndard, la expressem de la següent manera: ΔH° .

· Mètodes per a calcular l'entalpia d'una reacció:

Mètode 1: A partir de la **definició d'entalpia**, és a dir, $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V \quad \text{o} \quad \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (\text{és el mateix}).$$

- Si és entre **gasos**:

$$Q_p = Q_v + (\Delta n \cdot R \cdot T) \quad \text{o} \quad \Delta H = \Delta U + (\Delta n \cdot R \cdot T) \quad (\text{és el mateix}).$$

Mètode 2: A partir de les dades **d'entalpies estàndard de formació**, és a dir, ΔH_f°

- **L'entalpia estàndard de formació** és la variació d'entalpia en la reacció de formació d'un mol de substrat en **condicions estàndard** a partir dels seus elements.

- **Fórmula:**

$$\Delta H_r^\circ = [\sum n_{\text{productes}} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{productes})] - [\sum n_{\text{reactius}} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{reactius})] \quad \text{on } n = \text{mols.}$$

- L'entalpia estàndard de formació (ΔH_f°) dels elements, **sempre és zero**.

Mètode 3: A partir de les dades **d'entalpies d'enllaç**.

- **L'entalpia d'enllaç** és l'energia necessària per a trencar aquest enllaç en un mol de molècules a pressió constant ($P = \text{cte}$) i en estat gasós (KJ/mol).

- **Fórmula:**

$$\Delta H_r^\circ = [\sum n_{\text{reactius}} \cdot E_{\text{enllaços trencats}}] - [\sum n_{\text{productes}} \cdot E_{\text{enllaços formats}}] \quad \text{on } n = \text{número d'enllaços.}$$

Repasar formulació inorgànica i orgànica, per tal de saber els diferents tipus d'enllaços. Recordar que un carboni sempre formarà 4 enllaços, un oxigen 2 i un hidrogen 1.

Mètode 4: A partir de la **Llei de Hess**.

- La **Llei de Hess** diu que la ΔH_r° per a una reacció que té lloc per etapes, és igual a la suma de les variacions d'entalpia de les diferents etapes, és a dir, **$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_i$**

Mètode 5: A partir de $Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$

◦ $Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$ (KJ) on $\Delta T = T_f$ (després de la reacció) - T_i (principi de la reacció)

◦ Si la pressió és constant ($P = cte$):

$\Delta T = Q / n_{\text{mols reactiu}}$ (KJ/mol) on n = número de mols.

2^{er} Principi de la termodinàmica:

- Entropia:

◦ A l'univers, tots els processos químics i físics solen evolucionar cap a un estat de **menys energia**.

◦ En les reaccions químiques l'espontaneïtat depèn, en part, de l'energia dels reactius (R) i els productes (P).

◦ **Espontaneïtat**: Un procés espontani és un procés que té una tendència natural a produir-se sense tindre que ser realitzat per una influència externa. Per exemple, una reacció reversible seria un procés espontani.

◦ Per a determinar si una reacció és espontània, hem de partir de la fórmula de Gibbs (que s'explicarà posteriorment).

◦ Hi ha reaccions endotèrmiques i espontànies degut a que intervé una altra magnitud: l'**entropia (S)**. L'entropia és una **funció d'estat** que mesura el grau de desordre molecular, tal que així:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

◦ Per tant, com mesurem el grau de desordre molecular d'una reacció? Doncs bé, tot dependrà de l'estat en que es trobin les molècules de la reacció en la banda dels reactius (R) i productes (P). Tal que així:

1. **Gas**: Estat amb **més grau de desordre** perquè les seves partícules estan disperses.

2. **Líquid**: Estat amb un **grau de desordre inferior que el del estat gasós** perquè, tot i que les seves partícules es trobin disperses, es troben més juntes en comparació.

3. **Sòlid**: Estat amb un **grau de desordre baix o nul** perquè les seves partícules es troben juntes.

◦ Llavors, el 2n principi de la termodinàmica diu:

Tots els **processos espontanis es produeixen en la direcció que augmenta el desordre de l'univers**, però l'entropia del sistema pot augmentar o disminuir. Tal que així: $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$

- Un exemple seria la **crystal·lització de la sal**.

3^{er} Principi de la termodinàmica:

◦ Una **substància sòlida cristal·lina pura perfectament ordenada a temperatura de 0 Kelvins**, té una **entropia de 0** ($\Delta S = 0$).

◦ **Les entropies estàndards** (ΔS°) dels elements, a diferència de les entalpies (ΔH°), **no són zero**.

◦ En condicions estàndard, direm que l'entropia serà: $\Delta S^\circ_r = [\sum n_{\text{productes}} \cdot \Delta S^\circ_{\text{productes}}] - [\sum n_{\text{reactius}} \cdot \Delta S^\circ_{\text{reactius}}]$

$S \rightarrow L \rightarrow G$
→
 $\Delta S > 0$ (augmenta el desordre)

ó

Mols inicials < mols finals
→
 $\Delta S > 0$ (augmenta el desordre)

- Energia Lliure de Gibbs:

○ És una funció d'estat que proporciona un criteri d'espontaneïtat de les reaccions.

○ A pressió constants: $G = H - (T \cdot S)$

G = energia lliure de Gibbs (J).

H = energia interna (J).

S = entropia (J).

T = temperatura (K).

○ A pressió i temperatura constants: $\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$

ΔG = variació d'energia lliure de Gibbs (J).

ΔH = energia interna (J).

ΔS = variació d'entropia (J).

T = temperatura (K).

○ A condicions estàndard ($P = 1,01 \cdot 10^5$; $T = 298$ K): $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (T \cdot \Delta S^\circ)$

ΔG° = variació d'energia lliure de Gibbs estàndard (J).

ΔH° = energia interna estàndard (J).

ΔS° = variació d'entropia estàndard (J).

T = temperatura (298 K).

○ Com hem dit, per a determinar si una reacció és espontània, hem de partir de la fórmula de Gibbs. Tal que així:

Com sabem si una reacció és espontània?

① Partim de la següent fórmula: $\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$

② Observem els signes: (dependent de l'enunciat); casos possibles:

$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S)$

① $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \quad \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} = - \quad \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} = - \rightarrow \Delta G \text{ negativa. } \Delta G < 0 \text{ ESPONTÀNIA.}$

② $\begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \quad \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} = + \quad \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} = - \rightarrow \Delta G \text{ negativa. } \Delta G < 0 \text{ ESPONTÀNIA.}$

③ $0 - 0 = 0 \rightarrow \Delta G \text{ estable. } \Delta G = 0 \text{ ESTABLE.}$

④ $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \quad \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} = - \quad \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} = + \rightarrow \Delta G \text{ positiva. } \Delta G > 0 \text{ NO ESPONTÀNIA.}$

⑤ $\begin{matrix} - \\ - \end{matrix} \quad \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} = + \quad \begin{matrix} - \\ + \end{matrix} = + \rightarrow \Delta G \text{ positiva. } \Delta G > 0 \text{ NO ESPONTÀNIA.}$

- Resumint: $\Delta G < 0$ (resultat negatiu) $\rightarrow$ Espontània.

$\Delta G = 0 \rightarrow$ Equilibri.

$\Delta G > 0$ (resultat positiu) $\rightarrow$ No espontània.

- Podem trobar dues maneres per a calcular la variació d'energia lliure de Gibbs (ΔG):

Mètode 1: A partir de les dades d'entalpia (ΔH) i entropia (ΔS), és a dir:

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S) < 0 \text{ Espontània.}$$

Mètode 1: A partir de les dades de la variació d'energia lliure de Gibbs estàndard de formació (ΔG°_f), és a dir: $\Delta G^\circ_r = [\sum n_{\text{productes}} \cdot \Delta G^\circ_{f(\text{productes})}] - [\sum n_{\text{reactius}} \cdot \Delta G^\circ_{f(\text{reactius})}]$ (J)
