

Termodinàmica

Termoquímica

Unitat 1

Introducció

- Termodinàmica: part de la ciència que estudia els intercanvis energètics que es produeixen en un sistema quan té lloc un procés termodinàmic.
- La termoquímica és la branca de la termodinàmica que estudia l'energia involucrada en els processos químics (Reaccions químiques)

Sistema

Part de la realitat que aïllem mentalment per estudiar-la

- Ve definit per una sèrie de propietats: Variables termodinàmiques
 - Extensives* ($V, Q...$)
 - Intensives* ($T, d...$)
- Existeixen tres tipus de sistemes
 - OBERTS
 - TANCATS
 - AÏLLATS
- Els sistemes poden ser
 - HOMOGENIS
 - HETEROGENIS

Procés Termodinàmic

Transformació
que té lloc en un
sistema

- Reversibles/Irreversibles
- Exotèrmics/Endotèrmics
- Intervé l'energia
 - *Calorífica
 - *Ilumínica (fotosíntesi)
 - *Elèctrica (piles)

ENERGIA

- Qualsevol sistema pel fet d'estar format per partícules té

Energia Cinètica (Moviment)

Energia Potencial (Atraccions)

$$E_c + E_p = \text{Energia interna (U)}$$

$U = f(T, \text{composició, estat físic})$, és una funció d'estat. No es poden calcular valors absoluts d'energia interna, sempre calcularem variacions, ΔU .

Com pot un sistema transferir energia

- Calor (Q) Existeix una diferència de T entre dos sistemes.
- Treball (W) Existeix una força que recorre una distància

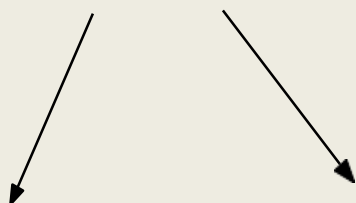
$$W = F \cdot d$$



Càlcul de la calor i el treball

CALOR

$$\underline{Q = mCe\Delta T}$$



$$\underline{Q = nC_v\Delta T} \quad \underline{Q = nC_p\Delta T}$$

$$\underline{Q = n \cdot L}$$

TREBALL

$$W = F \cdot d$$

$$F = F_{\text{ext}} \quad F_{\text{ext}} = P_{\text{ext}} \cdot S$$

$$W = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot d$$

$$W = P_{\text{ext}} \cdot \Delta V \quad W =$$

$$-P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

$$W = -\Delta nRT$$

Exemples resolts:

pag. 24/25

Exercicis: 1.2. pag 26

1.2 i 3 pag 50

Primer Principi de la Termodinàmica

- La variació de l'energia interna d'un sistema quan passa d'un estat a un altre és igual a la suma de la calor i el treball intercanviats amb l'exterior durant el procés

$$\Delta U = Q + W$$

Criteri de signes: pag. 26

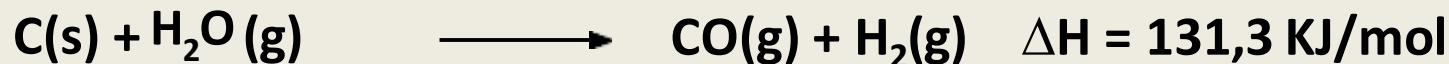
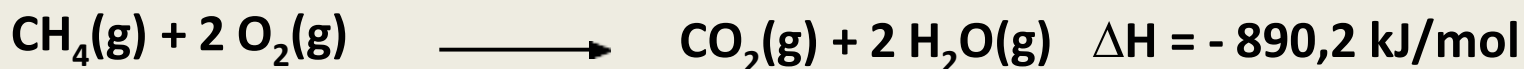
Tipus de processos

$$\Delta U = Q + W$$

Isocors	Volum constant $W=0$	$\Delta U = Q$ $\Delta U = Q_v$
Isotèrmics	T constant $\Delta U = 0$	$Q = -W$
Adiabàtics	No hi ha calor $Q = 0$	$\Delta U = W$
Isobàrics	Pressió constant	$\Delta U = Q_p - \Delta nRT$ $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

L'equació termoquímica

Equació química en la que han d'aparèixer els estats d'agregació de les substàncies que participen i el terme energètic que porta associat.



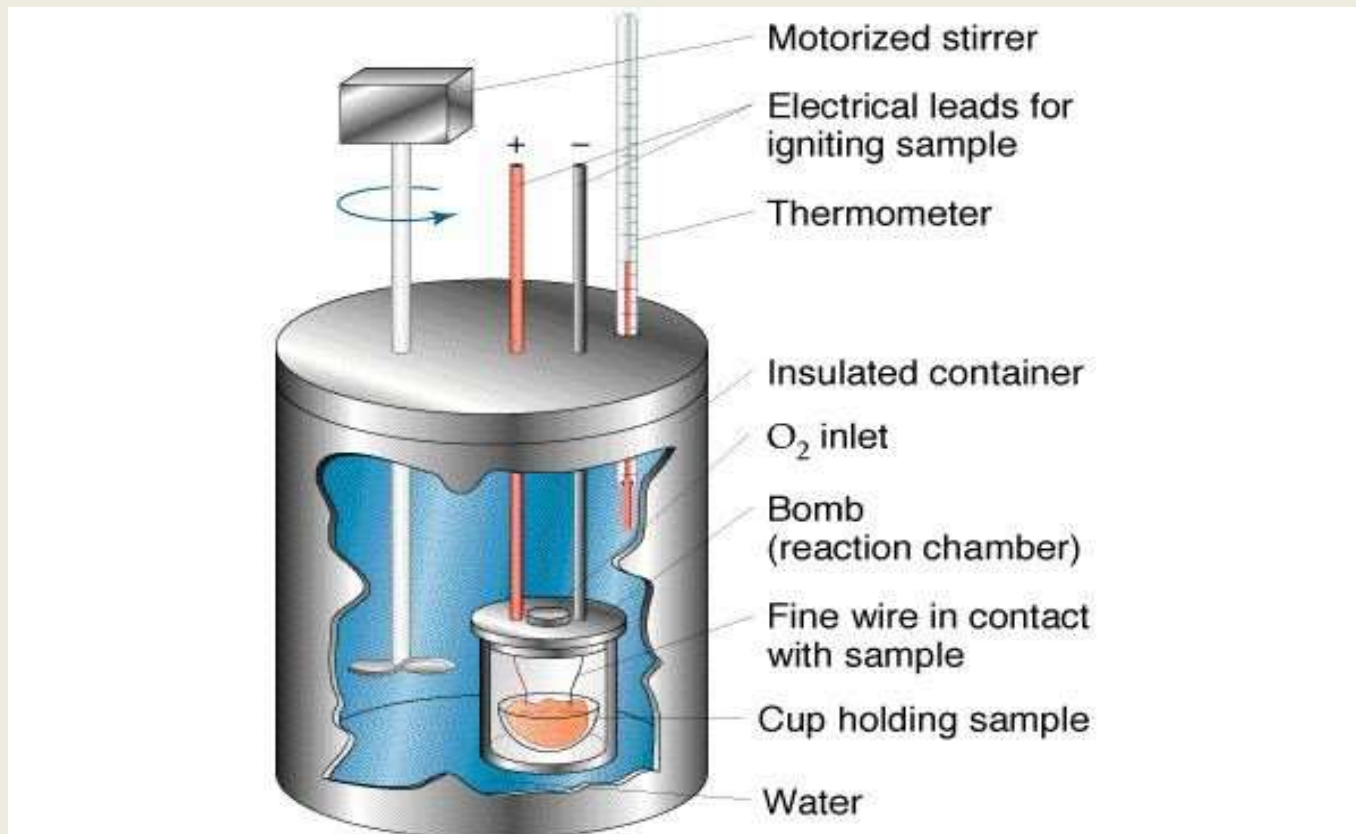
*****En cremar 58g de butà a pressió constant es transfereix una quantitat de calor de 1112KJ cap a l'entorn, un cop la temperatura ha tornat al valor inicial de 25°C. Escriu l'equació termoquímica completa.***

Com es pot calcular l'entalpia d'una reacció?

- Experimentalment, utilitzant un calorímetre.
- A partir de les entalpies de formació de les diferents substàncies que formen part de la reacció.
- A partir de les entalpies d'enllaç.
- A partir de la llei de Hess

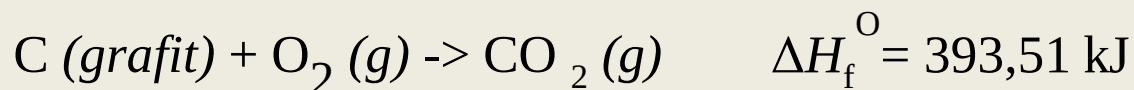
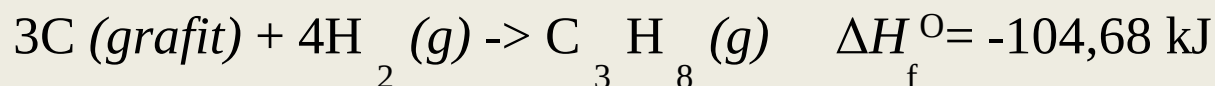
Calorímetre

- Es pot fer servir aquest mètode quan les reaccions són ràpides completes i sense reaccions secundàries. (*Exemple pag. 34*)



Entalpies de formació

l'entalpia estàndard de formació, ΔH_f^0 , d'un compost és el canvi d'entalpia que acompanya a la formació d'un mol d'aquesta substància a partir dels seus elements, amb totes les substàncies en els seus estats estàndard



sempre indica la formació d'un mol de producte.

Per definició l'Entalpia de formació d'un element és 0

***Taules d'entalpies de formació a la pàg. 33

Càlcul de l' $\Delta H^\circ_{\text{reacció}}$ a partir de les ΔH°_f

$$\bullet \Delta H_{\text{reacció}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{Reactius})$$

- Com únicament es poden mesurar les variacions d'entalpia ΔH i no les entalpies H , cal definir un valor de referència. ***L'entalpia dels elements químics en la seva forma més estable i en les condicions estàndard es considera zero.***

Per exemple $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2)=0$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)=0$; $\Delta H_f^\circ(\text{Zn}_s)=0$

- Taules d'entalpies de formació pag. 33

**Exemples pàgina 36/37

***fer exercicis 7, 8 pag. 39; 7, 8 i 13 38 pag. 50: altres: 15, 16 i 17 pag. 51

Càlcul de l' $\Delta H^\circ_{\text{reacció}}$ a partir de les $\Delta H^\circ_{\text{d'enllaç}}$

L'entalpia d'enllaç és l'energia necessària per trencar un mol d'un determinat enllaç.

Com que una reacció no és res més que la ruptura i formació d'enllaços, sembla lògic pensar que la calor de reacció es pot calcular a partir del balanç energètic d'aquests processos. Així el calor de reacció es pot calcular a partir de l'equació:

$$\Delta H = \sum nE_{\text{enllaços trencats}} - \sum mE_{\text{enllaços formats}}$$

• Taula d'entalpies d'enllaç pag. 40

***Exemples pag. 40

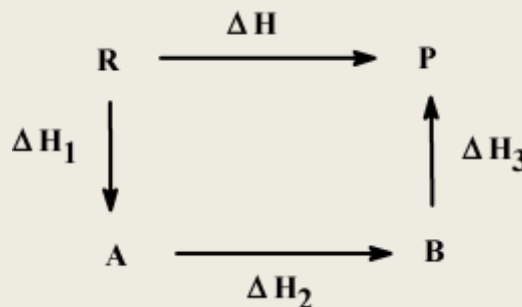
***Exemple: A partir de les energies mitjanes d'enllaç, calcula l'entalpia de la reacció d'hidrogenació de l'acetilè (C_2H_2) per a formar età (C_2H_6).

Dades: Energies mitjanes d'enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$: 830 ; $\text{C}-\text{C}$: 347; $\text{C}-\text{H}$: 415; $\text{H}-\text{H}$: 436 ; en (KJ/mol)

La llei de Hess

- enunciada per aquest químic rus a mitjans del segle passat
“Ens diu que si una reacció química es pot expressar com una suma algebraica (suma o diferència) d'altres reaccions químiques parcials, l'entalpia d'aquella reacció, com que és una funció d'estat, valdrà també la suma algebraica de les entalpies de les reaccions parcials”.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



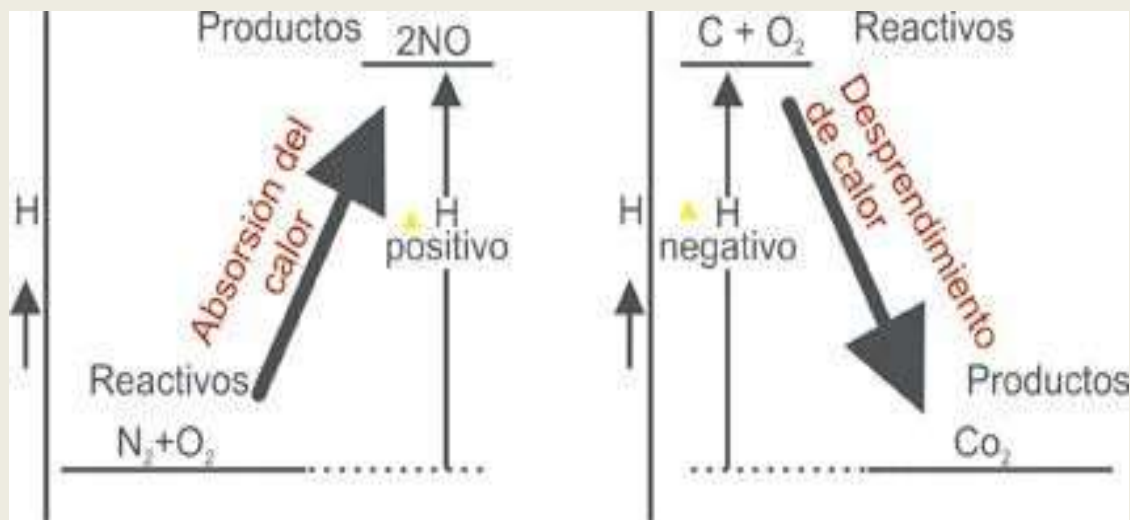
***Exemples pàg. 39

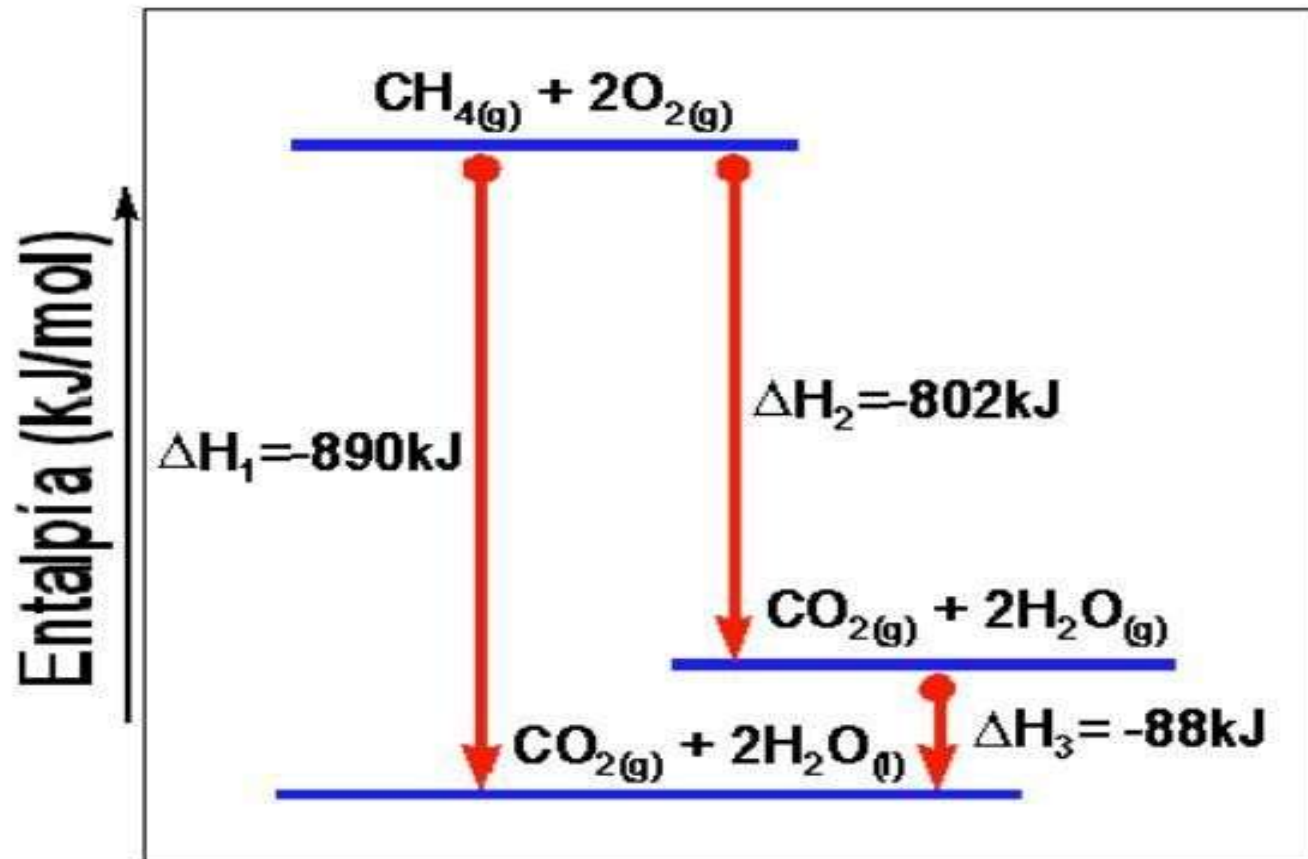
Exemple aplicació Llei de Hess

$2 \times \left(\frac{1}{2} \text{N}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{NO}(g) \right)$	$\Delta H^\circ = 2 \cdot 90,25 \text{ kJ} = 180,5 \text{ kJ}$
$2 \text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{NO}_2(g)$	$\Delta H^\circ = -114,1 \text{ kJ}$
$\frac{1}{2} \times (4 \text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2 \text{N}_2\text{O}_5(g))$	$\Delta H^\circ = -\frac{110,2}{2} = -55,1 \text{ kJ}$
$\text{N}_2(g) + \frac{5}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5(g)$	$\Delta H^\circ = 180,5 - 114,1 - 55,1$ $= 11,3 \text{ kJ}$

Diagrames d'entalpia

Representen les variacions d'entalpia que es produeixen en el transcurs d'una reacció química.



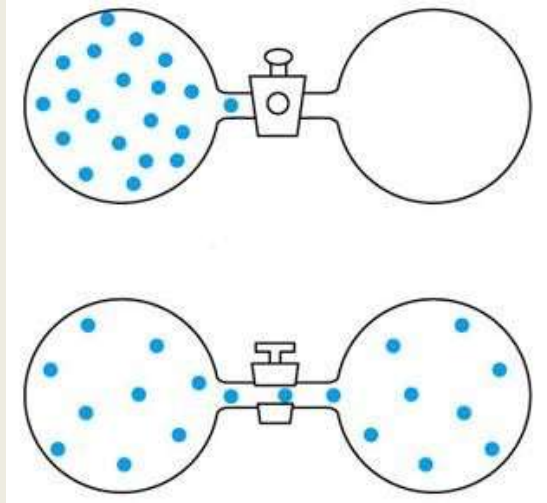


El Segon principi de la Termodinàmica. L'entropia

- Imagineu-vos els sistemes següents:
 - * Ferro calent dins d'un bany d'aigua freda.
 - * Dos dits de cafè dins d'un got de llet
 - * Dos recipients units per una clau de pas. Un buit, l'altre conté un gas. S'obre la clau...

QUÈ PASSARÀ?

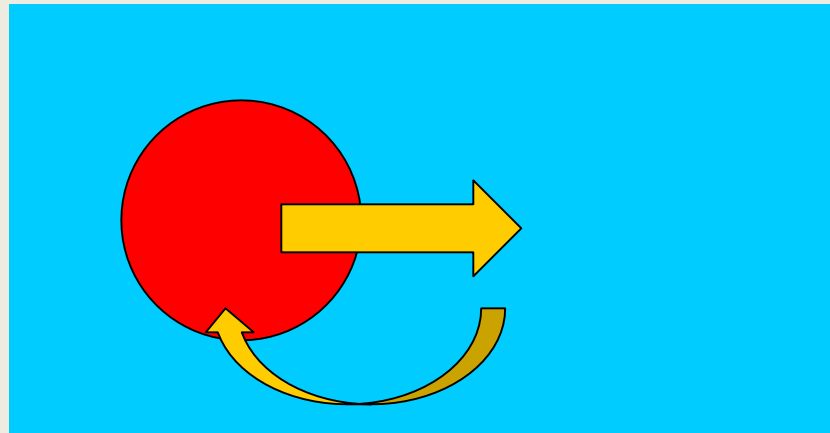
- *Per què els processos ocorren en un sentit i no en el contrari?*



- **1** •ESPONTANEÏTAT.
•NECESSITAT D'UNA SEGONA LLEI.

- **Canvi espontani:** Aquell que tendeix a ocórrer sense necessitat de ser impulsat per una influència externa.
- *Com es pot explicar aquesta direccionalitat?*
- *Amb el primer principi de la Termodinàmica?*

•No



• Primers intents d'explicació

- En molts processos espontanis l'energia disminueix.
- La direcció del canvi químic espontani és aquella en què disminueix l'entalpia del sistema.

• No

• Reacció exotèrmica $\Leftrightarrow$ Reacció espontània

• Però:



• 2 • SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA. ENTROPIA.

• 1r Principi $\longrightarrow$ Energia interna (U)

• 2n Principi $\longrightarrow$ Entropia (S)

• L'entropia pot considerar-se una mesura del **desordre**

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Entropia
(S)

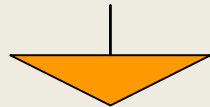
- Funció d'estat
- Propietat extensiva
- Unitats: $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

•Segon Principi de la Termodinàmica

- *En tot procés reversible, l'entropia de l'univers es manté constant.*
- *En tot procés irreversible, l'entropia de l'univers augmenta.*

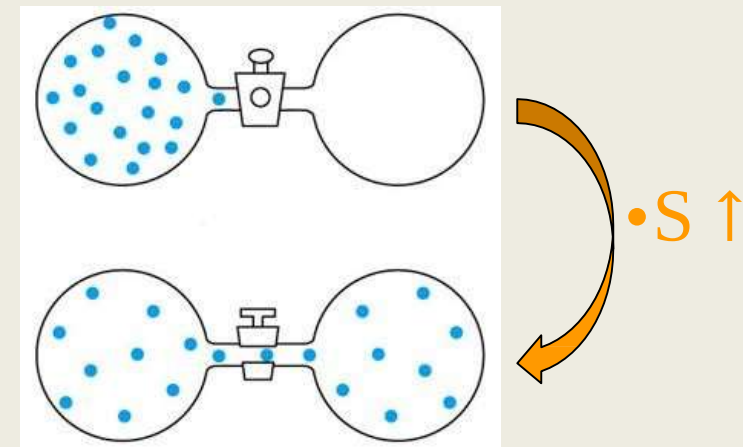
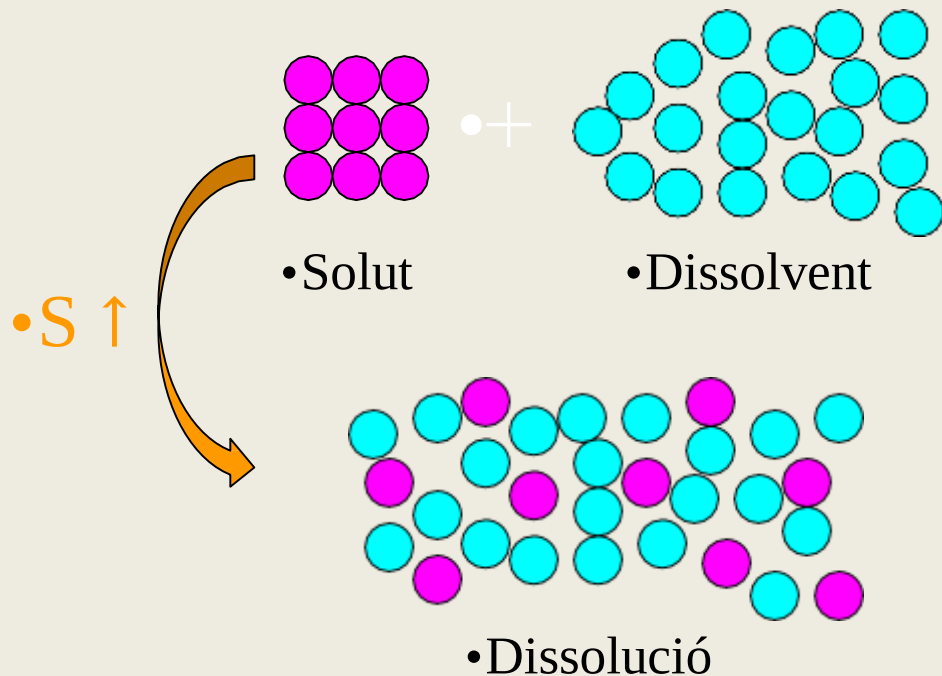
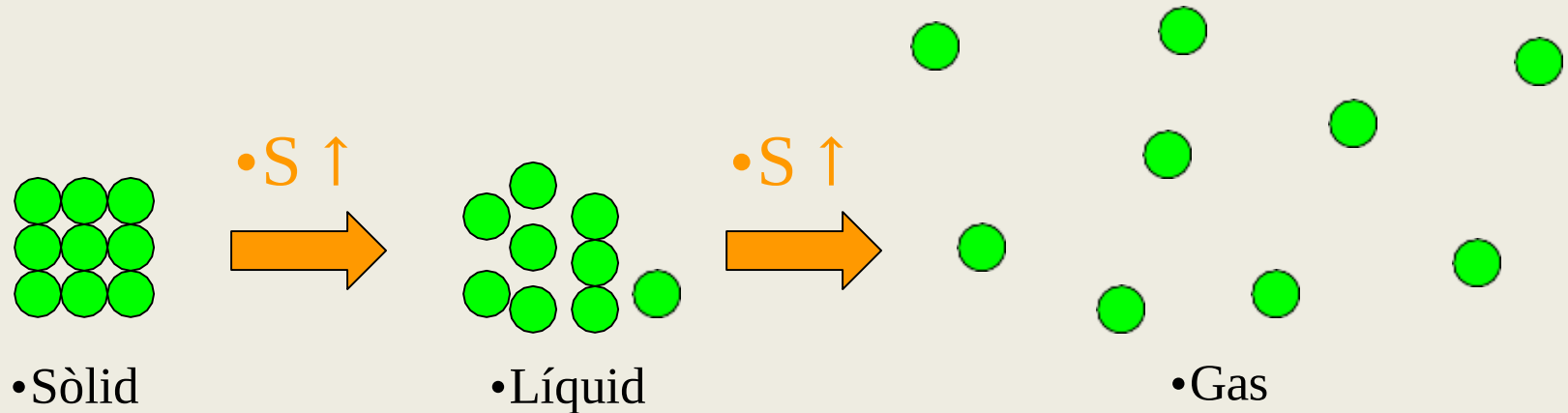
•Procés reversible: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$

•Procés irreversible: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$



espontani

- L'entropia pot considerar-se una mesura del **desordre**, els sistemes tendeixen a anar cap a sistemes més desordenats



Valoració qualitativa de l'entropia en diferents sistemes o processos

- Canvis d'estat
- Dissolucions: Sòlid-líquid, gas-líquid
- Mescla de gasos
- Variació de la temperatura
- Reaccions químiques amb variacions de mols

L'entropia

- En processos reversibles, es pot mesurar la quantitat d'entropia, el desordre, dividint la calor implicada en un procés a estudiar per la T del sistema.

$$\Delta S = Q/T$$

unitats J/K

****Exemple:** Calculeu l'entropia implicada en el procés d'evaporació de mig mol d'aigua a 100°C, $C_p = 40.600 \text{ J/mol}$

3 ENTROPIES ABSOLUTES.

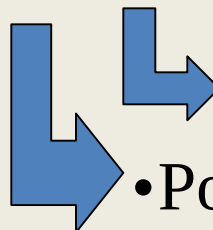
3r PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$$

- No la fem servir perquè no podem mesurar entalpies absolutes.

• 3r Principi de la Termodinàmica:

- L'entropia d'un cristall pur i perfecte a 0 K és zero.

- 
- Proporciona un origen d'entropies
 - Podem tabular entropies absolutes

- Es tabulen entropies molars estàndard (pag. 43)

- **Utilitat:** Càlcul d'entropies de reacció estàndard (ΔS°)

$$\Delta S^\circ = \sum n_{\text{prod}} S^\circ(\text{prod}) - \sum n_{\text{reac}} S^\circ(\text{reac})$$

Exercicis pag. 43

4 ENERGIA LLIURE DE GIBBS.

•Criteris d'espontaneïtat: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

$$\Delta H < 0$$

•*No podríem disposar d'un criteri d'espontaneïtat expressat en funció de les dues variables del sistema?*

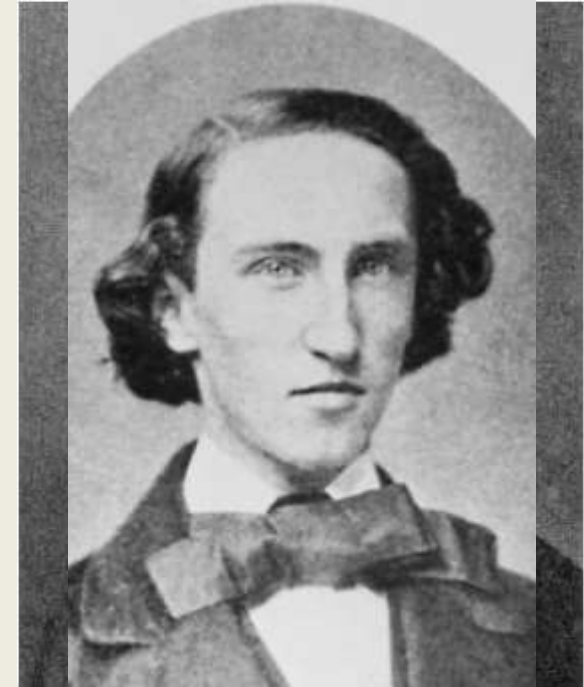
•ENERGIA LLIURE DE GIBBS

Energia lliure
de Gibbs (G)

- Funció d'estat
- Propietat extensiva
- Unitats: J

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

- Si $\Delta G < 0$ procés irreversible (espontani)
- Si $\Delta G > 0$ procés no espontani
- Si $\Delta G = 0$ procés reversible (equilibri)



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

A P i T constants, el sentit del canvi espontani és el sentit de la disminució de G.

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

ΔH	ΔS	ΔG	Espontani?
–	+	–	Sí
–	–	[– si $\Delta H > T\Delta S$ (T baixes) + si $\Delta H < T\Delta S$ (T altes)	Sí No
+	+	[+ si $\Delta H > T\Delta S$ (T baixes) – si $\Delta H < T\Delta S$ (T altes)	No Sí
+	–	+	No

- **Energia lliure estàndard de formació (ΔG_f°)** d'una substància:
Variació d'energia lliure estàndard de reacció per a la formació d'un mol de la substància a partir dels seus elements en el seu estat més estable. (Unit: J·mol⁻¹)

$$\Delta G^\circ = \sum n_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ(\text{prod}) - \sum n_{\text{reac}} \Delta G_f^\circ(\text{reac})$$

- Si $\Delta G^\circ < 0$ reactius $\rightarrow$ productes: espontània
- Si $\Delta G^\circ > 0$ reactius $\rightarrow$ productes: no espontània
- (reactius $\leftarrow$ productes: espontània)
- Si $\Delta G^\circ = 0$ estat d'equilibri: reactius $\leftrightarrow$ productes

Exemples pag. 45 i 46

Exercicis pag. 46 i 48