

Termodinàmica química

Sistema: és aquella part de l'univers que estudiem, la resta de l'univers que no és el sistema, és el que anomenem entorn.

El *sistema i l'entorn* poden interaccionar intercanviant matèria, energia o les dues coses. El sistema i l'entorn sempre estan separats per parets que poden ser reals o virtuals (per exemple interfase líquid-aire).

Sistema obert: aquell que intercanvia matèria i energia amb l'entorn.

Sistema tancat: aquell que únicament pot intercanviar energia.

Sistema aïllat: aquell que no pot intercanviar ni matèria ni energia amb l'entorn.

Les **variables termodinàmiques** són aquelles variables susceptibles de ser calculades en el laboratori, com per exemple: massa, volum, temperatura, densitat... aquestes variables termodinàmiques ens serveixen per descriure cada estat del sistema.

Les variables poden ser **extensives o intensives**: les *variables extensives* són aquelles que són proporcionals a la quantitat de matèria, com per exemple volum, massa..., mentre que les *variables intensives* són aquelles que no depenen de la quantitat de matèria i que per tant tenen el mateix valor a qualsevol punt del sistema, com per exemple la densitat, temperatura.

Anomenem **funcions d'estat** aquelles variables termodinàmiques el valor de les quals depèn únicament de l'estat del sistema (posició inicial i posició final) però que no depenen de com s'ha arribat a ell.

La seva variació no depèn del camí que segueix la transformació.

Una **transformació o canvi** és qualsevol variació produïda en l'estat d'un sistema termodinàmic, podem diferenciar els següents tipus de transformacions:

Adiabàtica: quan no hi ha una transferència de calor entre el sistema i l'entorn.

Isotèrmic: quan no varia la temperatura del sistema durant la transformació. Per exemple, el canvi d'estat.

Isobar: quan no hi ha variació de pressió del sistema. Per exemple, les transformacions a pressió atmosfèrica.

Isocor: quan el volum del sistema no varia durant la transformació.

Treball d'expansió

Primer principi de la termodinàmica.

Va ser enunciat per Celsius i Kelvin independentment i es tracta d'un principi de conservació de l'energia dels sistema. Es pot enunciar de la següent manera:

“En un sistema aïllat l'energia total del sistema es conserva”

L'energia total del sistema s'anomena: energia interna, U. És una funció d'estat extensiva i inclou totes les energies dels components d'un sistema: translació, rotació, vibració dels àtoms, translació d'electrons, potencials, energies gravitatòries, interaccions elèctriques...

El valor de U és pràcticament impossible de calcular. Només es pot calcular el valor de ΔU

Una altra manera d'enunciar el primer principi de la termodinàmica és:

“La suma a qualsevol transformació química, reversible o irreversible, del calor més el treball és una funció d'estat que anomenem energia interna”

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

Tenim, per tant, que l'energia interna d'un sistema és igual al calor que ha absorbit o que li hem comunicat, Q, el sistema manco el treball, W, que ha realitzat.

Perquè els termes d'energia i treball quedin perfectament definits la transformació s'ha de fer a pressió constant o a temperatura constant.

Entalpia:

Definim una nova variable termodinàmica, que també és una funció d'estat. Per definició l'entalpia d'un sistema és H i es calcula d'acord amb l'equació:

$$H = U + p V$$

L'entalpia d'un sistema, al igual que l'energia interna, no es pot calcular; només es poden calcular variacions d'entalpia:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p$$

Les variacions d'entalpia es defineixen per transformacions a pressió constant, aleshores tendrem:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + p \Delta V$$

$p\Delta V$ Treball d'expansió o treball hidrostàtic. $\Delta H = Q_p$ variació d'energia a pressió constant.

Calor de reacció a volum i a pressió constants.

Recordem que d'acord al primer principi de la termodinàmica, l'energia interna era igual a la suma de calor més treball:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W$$

si en un sistema únicament tenim treball hidrostàtic tindrem:

$$W_{\text{hidrostàtic}} = p \Delta V$$

de manera que si substituïm en l'equació anterior tindrem:

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

si la reacció o transformació química es produeix a volum constant ($\Delta V = 0$), ens quedarà l'expressió següent:

$$\Delta U = Q_v$$

Per tant, quan la reacció té lloc a volum constant, (si únicament tenim treball hidrostàtic) el calor de reacció és igual a la variació d'energia interna que experimenta el sistema.

del primer principi de la termodinàmica també tenim:

$$\Delta U = Q - W \quad Q = \Delta U + W$$

si únicament tenim treball hidrostàtic:

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

si la transformació transcorre a pressió constant podem escriure:

$$Q = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1) = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1)$$

recordem que havíem definit entalpia com $H = U + p V$, amb la qual cosa obtenim:

$$Q = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$\Delta H = Q$$

Amb la qual cosa es pot afirmar que el calor de reacció obtingut a pressió constant és igual a la variació d'entalpia de la reacció química.

Procés endotèrmic $\rightarrow$ el sistema absorbeix calor (energia) de l'entorn ($\Delta H > 0$)

Procés exotèrmic $\rightarrow$ el sistema cedeix calor (energia) a l'entorn ($\Delta H < 0$)

Transformacions entre gasos ideals

Havíem vist que si la reacció transcorria a pressió constant l'entalpia podia calcular-se d'acord a l'expressió següent:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + p \Delta V$$

En el cas de reaccions en fase sòlida o líquida la variació de volum sol ser tan petita que generalment pot considerar-se menyspreable:

$$\Delta H = \Delta U$$

En les reaccions en les que intervenen gasos pot suposar-se un comportament ideal de manera que el treball d'expansió serà:

$$p \Delta V = \Delta n R T$$

essent Δn l'augment o disminució del nombre de mols de les substàncies gasoses de la reacció.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

Recordeu:

Una reacció química és, bàsicament, un procés de reordenament dels àtoms, i això implica la ruptura de certs enllaços i la formació d'altres. Per trencar enllaços fa falta subministrar energia mentre que en la seva formació es desprèn energia, per tant, si l'energia dels enllaços trencats és inferior a la dels enllaços formats, la reacció serà exotèrmica. En cas contrari, serà endotèrmica.

- L'energia d'una reacció química depèn de l'estat físic dels reactius i productes.
- També depèn de les condicions de pressió i temperatura en què es duu a terme la reacció.
- Les condicions estàndard són: temperatura = 298.16 K = 25°C i pressió = 1 atm.
- Equació termoquímica és l'equació d'una reacció química igualada i amb el valor de la variació d'energia.

Entalpies de reacció.

La majoria de reaccions químiques es produeixen a pressió atmosfèrica, és a dir, a pressió constant. L'energia que es mesura és la variació d'entalpia.

La variació d'entalpia d'una reacció és la diferència entre les entalpies dels productes i la dels reactius multiplicades pel nombre de mols que indiquen l'estequiometria.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \sum (n_P H_P) - \sum (n_R H_R)$$

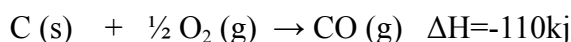
En condicions estàndard la variació d'entalpia d'una reacció s'anomena variació d'entalpia estàndard i es representa per ΔH^0 .

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

Entalpies de formació d'un compost (ΔH_f)

És la variació d'entalpia de la reacció en què es produeix un compost a partir dels seus elements. Exemple:



Si la reacció es produeix en condicions estàndards parlarem entalpies de formació estàndard.

D'acord a aquesta definició, i com que l'entalpia és un funció d'estat (únicament depèn de l'estat inicial i de l'estat final), podem calcular el calor (l'entalpia) de reacció com:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_f (\text{productes}) - \Sigma \Delta H_f (\text{reactius})$$

Entalpies d'enllaç.

És l'energia necessària per rompre un mol d'un determinat enllaç.

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

$$\Delta H = \Sigma E_{\text{enllaços romputs}} - \Sigma E_{\text{enllaços formats}}$$

Si $\Delta H_{\text{enllaç}} = -E_{\text{enllaç}}$. L'energia d'enllaç és la que es desprèn quan es forma un mol d'enllaços.

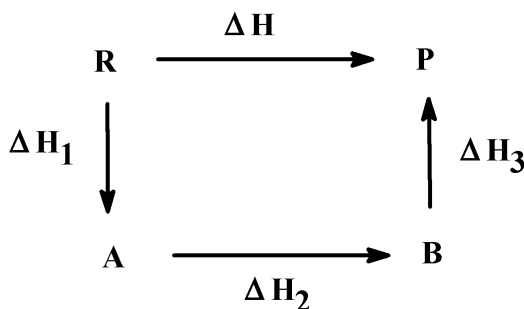
$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{formats}} - \Sigma \Delta H_{\text{romputs}}$$

Entalpies de combustió.

Variació d'entalpia de la reacció de combustió d'una substància amb oxigen, que forma com a productes $\text{H}_2\text{O(l)}$ i $\text{CO}_2\text{(g)}$.

Additivitat de les entalpies de reacció. Llei de Hess.

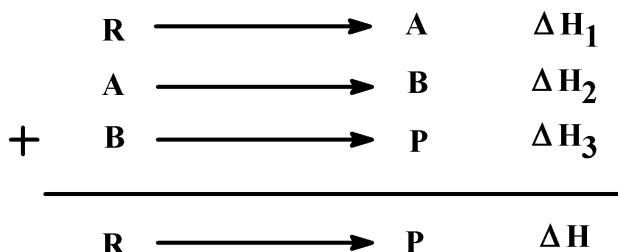
La variació d'entalpia d'un procés, com amb totes les funcions d'estat, únicament depenen dels estats inicials i finals. Per tant, si partim d'uns reactius R, i es poden obtenir uns productes P, en les mateixes condicions per més d'un camí, la variació d'entalpia per un camí i per l'altre ha de ser la mateixa.



de manera que podem escriure:

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

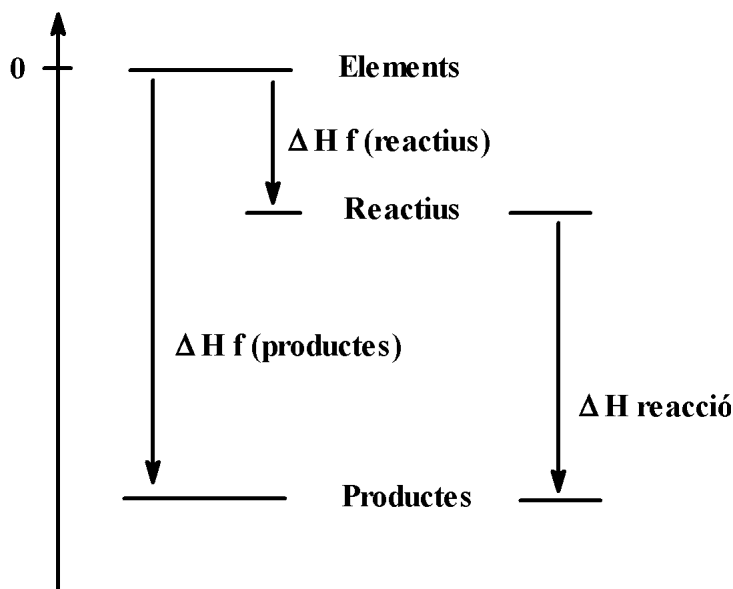
Una altra manera d'enunciar la llei de Hess és dir que, quan una reacció química es pot expressar com la suma algebraica de diverses reaccions, l'entalpia d'aquesta reacció ha de ser igual a la suma algebraica de les entalpies de les reaccions parcials. En l'exemple anterior tindriem:



i per tant: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

Diagrama d'entalpia.

Les variacions d'entalpia d'una reacció química es poden representar gràficament mitjançant diagrames en els quals també es pot aplicar la llei de Hess. En aquests diagrames es representa l'entalpia de formació dels reactius i la dels productes, i s'agafa com valor zero l'entalpia dels elements. D'acord amb el que ja sabem, la diferència entre l'entalpia de formació dels productes i l'entalpia de formació dels reactius proporciona la variació d'entalpia de la reacció.



Segon principi de la termodinàmica.

El segon principi de la termodinàmica s'introdueix a fi de poder preveure la direccionalitat i espontaneïtat d'una reacció química.

Nosaltres no veurem el segon principi de la termodinàmica però sí que parlarem breument de l'entropia (una nova funció termodinàmica que s'introdueix amb el segon principi).

ΔS (variació d'entropia): funció d'estat extensiva que mesura el desordre del sistema

Hi ha una relació entre l'entropia d'un sistema i el seu grau de desordre. El concepte d'entropia com a mesura del desordre és important, tant qualitativament com quantitativament. Sovint es pot saber si un procés va acompanyat d'un augment o d'un increment d'entropia simplement analitzant el grau de desordre de l'estat inicial i de l'estat final.

És important recordar que ***l'entropia d'un sistema augmenta quan augmenta el desordre.*** Per altra banda l'entropia d'un sistema aïllat no pot disminuir, únicament pot augmentar o mantenir-se constant. Això, òbviament, implica que si tenim un sistema no aïllat, la seva entropia pot disminuir, però sempre ha de passar que l'entropia dels altres sistemes que hi interaccionen augmenti com a mínim amb la mateixa quantitat.

Cal recordar també que **l'entropia pot crear-se, però no pot destruir-se.**

Criteris d'espontaneïtat.

La tendència d'un procés a produir-se ve determinat tant pel primer com pel segon principi:

- El primer principi indica que un sistema tendeix a evolucionar cap als estats de menor energia.
- El segon principi indica que els sistemes tendeixen a tenir la màxima entropia.

Amb la finalitat de conjugar en una única funció la influència del dos principis, es defineix l'entalpia lliure de Gibbs (ΔG), que també és una funció d'estat.

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

ΔH : variació d'entalpia del sistema

ΔS : variació d'entropia del sistema

T : temperatura en graus Kelvin (K)

Aquesta equació ens permetrà conèixer l'espontaneïtat o no d'un procés que transcorri a pressió i temperatura constant.

Els criteris d'espontaneïtat a pressió i temperatura constant són :

$\Delta G > 0$ NO espontani

$\Delta G = 0$ situació d'equilibri

$\Delta G < 0$ espontani

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

ΔH	ΔS	ΔG	
+	-	+	reacció No espontània
-	+	-	reacció espontània
+	+	+	si $\Delta H > T\Delta S$ reacció No espontània
		-	si $\Delta H < T\Delta S$ reacció espontània
-	-	+	si $ \Delta H < T\Delta S $ reacció No espontània
		-	si $ \Delta H > T\Delta S $ reacció espontània