

TERMODINÀMICA QUÍMICA

1. Conceptes bàsics de termodinàmica

La **termodinàmica** és la branca de la física que estudia la relació entre l'energia i els canvis de la matèria. Quan aquests canvis són químics, la branca passa a anomenar-se **termodinàmica química** o **termoquímica** i s'encarrega d'estudiar, estrictament, els canvis d'energia en les reaccions químiques.

Com ja sabem, gairebé totes les reaccions químiques absorbeixen o alliberen energia (en forma de calor per regla general) i en aquesta unitat el que pretenem és, no tant inspeccionar les reaccions químiques des de el punt de vista de les relacions de massa, sinó conèixer els canvis energètics que es produeixen quan els reactius passen a productes.

Abans de res, però, hem de definir el concepte de **sistema termodinàmic** com una part ben determinada de l'univers, de la qual estudiarem els bescanvis de la matèria i energia que té amb l'entorn. Es consideren tres tipus de sistemes:

BESCANVIAR
 Donar (alguna cosa) a algú i rebre'n una altra d'ell, com a equivalent, donar i rebre, lliurar i prendre, reciprocament. El s nuvis bescanviaren llurs anells. Bescanviar una cosa per una altra.

TIPUS DE SISTEMES		
Tipus de sistema	Bescanvi de matèria	Bescanvi d'energia
Sistemes oberts	Sí	Sí
Sistemes tancats	No	Sí
Sistemes aïllats	No	No

Ja que ens dedicarem a estudiar processos termodinàmics en els quals intervinguin canvis de matèria i energia, haurem de definir i especificar un conjunt de magnituds que defineixin les condicions del sistema en un instant donat i que anomenarem **variables termodinàmiques**. D'aquestes n'hi ha de diversos tipus. Això no obstant, aquest any, només estudiarem les anomenades **variables d'estat**, que permeten situar l'estat termodinàmic d'un sistema (energia que té un sistema) en un moment determinat. Aquestes variables, generalment, es relacionen entre elles per mitjà d'una equació matemàtica. Hi ha algunes variables d'estat anomenades **funcions d'estat** perquè només depenen dels valors que han adquirit a l'inici i al final del procés i no del camí seguit. Les *principals funcions d'estat* són:

Volum (V)	Energia interna (U)	Entropia (S)
Temperatura (T)	Entalpia (H)	Energia lliure de Gibbs (G)
Pressió (p)		

2. Calor i treball

La **calor** és una energia que influeix dels cosos que es troben a major temperatura als cosos que es troben a menor. Podem calcular la quantitat de calor que un sistema tancat reb o cedeix quan canvia la seva temperatura a través de l'expressió matemàtica següent:

$$Q = m \times c \times \Delta T$$

Q (Quantitat de calor) → J **c** (Calor específica) → J/kg · K
m (Massa) → kg **T** (Temperatura) → K

El **treball**, a física, es defineix com el producte de la força aplicada a un cos pel desplaçament ($W = F_{\text{externa}} \times \Delta x$) però en termodinàmica el treball té un significat molt més ampli, que inclou un treball mecànic i elèctric, entre d'altres. El treball mecànic, que pot ser de compressió o expansió, es defineix com l'energia transmesa a un sistema en aplicar-hi una força exterior.

Si sobre la superfície (S) d'un sistema gasós hi actua una pressió determinada (p), el sistema s'expandeix o comprimeix. La força exterior (F_{externa}) que actua sobre el sistema es pot calcular aplicant l'expressió següent:

$$p = \frac{F}{S}$$

$$F = p \times s \rightarrow F_{\text{externa}} = p_{\text{externa}} \times S$$

Imaginem que el sistema està format per un gas tancat a l'interior d'un cilindre proveït d'un pistó mòbil i ideal (no té pes ni provoca fricció). Si el gas s'expandeix es produeix un treball.

$$\text{La força exterior produïda pel gas és} \rightarrow F_{\text{externa}} = p_{\text{externa}} \times S$$

$$\text{El treball termodinàmic exercit pel gas és} \rightarrow W = F_{\text{gas}} \times \Delta x$$

$$\text{El treball exercit per la força exterior és} \rightarrow W = -F_{\text{exterior}} \times \Delta x \quad (\text{té signe negatiu ja que la força exterior i el desplaçament tenen sentits contraris i si l'un és positiu l'altre ha de ser necessàriament negatiu})$$

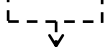
I sabent que:

$$p = \frac{F}{S}$$

$$F = p \times s \rightarrow F_{\text{externa}} = p_{\text{externa}} \times S$$

Arribem a la conclusió de que:

$$W = -F_{\text{exterior}} \times \Delta x$$

$$W = -p_{\text{externa}} \times S \times \Delta x$$


$$W = -p_{\text{externa}} (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) = -p_{\text{externa}} \times \Delta V$$

3. Energia interna

Com ja sabem, en tota reacció química que té lloc a un sistema tancat, s'acompleix la llei de la conservació de la massa. Ara aprendrem que, juntament amb aquesta llei, se n'acompleix una altra: la **lleï de la conservació de l'energia**, que diu que l'energia d'un sistema aïllat es conserva. L'**energia d'un sistema** o **energia interna** (U) és la suma de totes les energies de les partícules que el formen i es transfereix a l'entorn en forma de calor y treball:

$$\Delta U = Q + W \rightarrow \text{Aquest és el PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.}$$

El valor absolut de l'energia interna U no es pot mesurar; només se'n pot mesurar la variació (ΔU), que s'expressa en Joules (J) o kilojoules (kJ). De l'energia interna en qualsevol procés només ens interessen els valors que té al principi i al final del procés, no pas el seu recorregut.

L'equació anterior ($\Delta U = Q + W$) s'ha escrit seguint el **conveni de signes** següent:

- Tot terme energètic transferit al sistema (tan si és calor com treball), és positiu, ja que la seva energia interna augmenta.
- Tot terme energètic transferit del sistema a l'entorn és negatiu, ja que la seva energia interna disminueix
- Si l'entorn realitza un treball sobre el sistema, el treball és positiu, ja que l'energia és transferida al sistema
- Si el sistema realitza un treball sobre l'entorn, el treball és negatiu, ja que l'energia és transferida des del sistema
- Si el sistema absorbeix calor de l'entorn, la calor té signe positiu, ja que l'energia es transmet al sistema
- Si el sistema desprèn calor, la calor té signe negatiu, ja que l'energia és transferida des del sistema

Diem que un **procés és exotèrmic** quan desprèn energia i **procés endotèrmic** quan n'absorbeix.

Si en una reacció química **el volum es manté constant**, el primer principi de la termodinàmica queda així:

$$\Delta U = Q + W$$

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

$$\Delta U = Q - p \cdot 0$$

$$\Delta U = Q - 0$$

$\Delta U = Q_v = m \cdot c \cdot \Delta T$ → En tota reacció a volum constant, la variació de l'energia interna només és causada per la calor transferida durant el procés.

Si en una reacció química el que **es manté constant és la pressió**, el primer principi queda així:

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V \rightarrow Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}} + p (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}})$$

4. Entalpia

Definirem **ENTALPIA** com la quantitat d'energia que un sistema pot intercanviar amb el seu entorn. És una magnitud que a termodinàmica es simbolitza amb la lletra H i es mesura, dins el Sistema Internacional d'Unitats, en Joules. La variació d'entalpia (ΔH) expressa una mida de la quantitat d'energia absorbida o cedida per un sistema termodinàmic, o, el que és el mateix, la quantitat d'energia que un sistema pot intercanviar amb el seu entorn.

L'entalpia es defineix mitjançant la fórmula $H = U + p \cdot \Delta V$, on U és l'energia interna, p la pressió i V el volum, tots del sistema. En un procés, però, només és possible mesurar variacions d'entalpia (ΔH), no pas valors absoluts (H).

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p \cdot \Delta V = U_f - U_o - p (V_f - V_o) = U_f - U_o - p \cdot V_f - p \cdot V_o = (U_f + p \cdot V_f) - (U_o + p \cdot V_o) = \\ &= H_f - H_o = \Delta H \end{aligned}$$

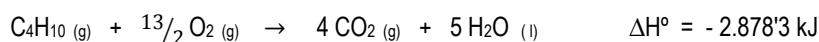
A partir de la variació d'entalpia podem dir que:

→ Si $\Delta H > 0$, el procés al qual correspon absorbeix calor. És, per tant, un **procés endotèrmic**.

→ Si $\Delta H < 0$, el procés al qual correspon desprèn calor. És, per tant, un **procés exotèrmic**.

Si l'entalpia ens ajuda a saber si un procés és exotèrmic o endotèrmic haurem, doncs, de deixar-la indicada a algun lloc:

Ex.



Els *líquids i els sòlids* són substàncies que, donat la seva mínima capacitat de compressió, mantenen el seu volum constant i, per tant: $\Delta U = Q_v + W = Q_v + p \cdot \Delta V = Q_v + p \cdot 0 = Q_v$

Donat que $\Delta H = Q_p$, $\Delta H = \Delta U = Q_v$ i, llavors, $Q_p = Q_v$ (PER A SÒLIDS I LÍQUIDS)

Els *gasos* són, en canvi, substàncies que van esdevenint més o menys voluminoses depenent del lloc en el que estiguin contingudes.

En el transcurs d'una reacció química en la que intervenen gasos, passem d'un estat inicial a un de final que, emprant la **fórmula dels gasos ideals** que vam treballar el curs anterior ($pV = nRT$), podem expressar de la forma següent:

$$\Delta(p \cdot V) = \Delta(n \cdot R \cdot T)$$

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

En el cas que el volum del gas no variï (el gas es trobi en un sistema tancat) tindrem que:

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

$$p \cdot 0 = \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n \cdot R \cdot T = 0$$

I, llavors, Δn valdrà necessàriament 0 (R i T són invariables), cosa que ens indica que el nombre de mols dels reactius és equivalent al nombre de mols dels productes quan el volum no varia. En conseqüència:

$$Q_p = Q_v + p \cdot \Delta V = Q_v + 0$$

$$Q_p = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U$$

En totes les reaccions gasoses en què el nombre de mols entre productes i reactius no varia, els valors de la calor a pressió constant (entalpia) i a volum constant (energia interna) no varien.

Un cop hem definit el concepte d'entalpia, tot fent els comentaris necessàries per assimilar-lo de forma adequada, parlarem de la mesura de la variació d'entalpia d'una reacció.

La variació d'entalpia d'una reacció depèn de dos coses:

1. L'estat físic dels reactius i dels productes (sòlid, líquid o gasós)
2. Les condicions de pressió i temperatura en què es realitza la reacció.

Per aquesta raó, i amb la finalitat de poder comparar les variacions d'entalpia de determinades reaccions, s'han definit unes condicions de referència: les **CONDICIONS ESTÀNDARD**. La variació d'entalpia d'una reacció en condicions estàndard se simbolitza per ΔH° i, tot i que a la pràctica les reaccions no solen tenir lloc en aquestes condicions, resulten, com hem dit anteriorment, molt pràctiques per comparar variacions d'entalpia en diverses reaccions.

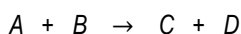
S'anomena **entalpia de formació estàndard** (ΔH_f°) el canvi d'entalpia que es produeix en la reacció de formació d'un mol de compost a partir dels elements que el constitueixen en el seu estat habitual i estable (on té un valor de zero i passa a anomenar-se, en aquest estat estable, **entalpia normal**) en les condicions estàndard de pressió i temperatura. Les entalpies estàndard de formació es troben en taules i tenen com a unitat el kJ/mol.

Les entalpies de formació d'un compost ens donen una idea de la seva estabilitat.

→ Si $\Delta H_f^\circ < 0$, el producte de la reacció és més estable que no pas els reactius a través dels quals s'ha format.

→ Si $\Delta H_f^\circ > 0$, el producte de la reacció és menys estable que els components dels quals prové.

Podem **calcular la variació d'entalpia de qualsevol reacció** (ΔH_r°) a partir de les energies normals o estàndard de formació dels productes i reactius. Vegem-ho amb un exemple:

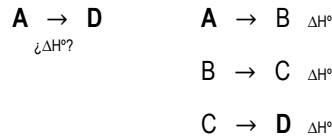


$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(C) + \Delta H_f^\circ(D)] - [\Delta H_f^\circ(A) + \Delta H_f^\circ(B)]$$

→ *Aquesta és una fórmula pensada per a un mol de cadascun dels productes i reactius de la reacció. Si tenim més d'un mol de cadascun dels productes i dels reactius, haurem de multiplicar pel nombre de mols cadascuna de les variacions d'energia de formació dels productes o reactius.*

La **lleï de Hess** de les entalpies de reacció fou enunciat per Hess, un químic rus, a mitjan segle XIX i diu que en una reacció química expressada com a suma algebraica d'altres reaccions químiques, l'entalpia de reacció, en ser funció d'estat, és també la suma algebraica de les entalpies de les altres reaccions.

Aquesta lleï és útil per calcular indirectament les variacions d'entalpia de reaccions de les quals és difícil mesurar les entalpies experimentalment:



Per obtenir l'entalpia d'una reacció determinada, els **passos que hem de fer** per obtenir-la són els següents:

1. Cercar en taules de bibliografia especialitzada reaccions en que intervinguin els productes o els reactius de la reacció de la qual no sabem l'entalpia (*reacció incògnita*).
2. Comprovem que l'estat dels compostos d'aquestes reaccions que hem cercat sigui el mateix que el de la reacció incògnita (*o tots en estat líquid o tots en estat gasós*).
3. Buscar una combinació de reaccions que ens resulti, al sumar-les, la reacció de la qual desconeixem l'entalpia.
 - * Si multipliquem o dividim una equació, també hem de multiplicar o dividir la seva entalpia.
 - * Si canviem el sentit de qualsevol de les equacions (*Ex. de $B \rightarrow C$ a $C \rightarrow B$*) també hem de canviar el signe de la seva entalpia.
4. Sumar les entalpies de les reaccions a partir de les quals obtindrem la reacció incògnita.

És important recordar que **els reactius s'anul·len amb els productes**.

Tots sabem que una reacció química consisteix a reagrupar àtoms dels reactius per formar productes, procés durant el qual es trenquen i es formen enllaços.

Com també hauríem de saber: - Per trenar enllaços es necessita energia (*PROCÈS ENDOTÈRMIC*)
- Per formar enllaços es desprèn energia (*PROCÈS EXOTÈRMIC*).

Taules com la que adjunto tot seguit ens donen informació sobre l'energia dels enllaços entre àtoms de reactius i productes:

Enllaç	ΔH° (kJ/mol)	Enllaç	ΔH° (kJ/mol)
H – H	436	F – F	155
C – C	347	C – Cl	330
N – N	159	N = O	221
N = N	418	N – Br	242
C = C	820	Cl – Cl	244
H – S	338	N – H	388
H – Br	368	C – O	352
C – F	485	C = O	715
C – I	234	H – I	297
N – Cl	200	N \equiv N	945
I – I	150	H – Cl	431
C – H	414	C – S	259
C – N	285	C – Br	276
C = C	610	N – F	272
O = O	498	Br – Br	192
C \equiv N	887	O – H	528
H – F	564		

Quan es treballa a pressió constant, s'ha de parlar d'entalpia de reacció o entalpia d'enllaç i, si tenim en compte el conveni de signes, haurem de marcar amb un + l'energia absorbida i amb un - l'alliberada.

En el cas que vulguem calcular entalpies de reaccions en les quals intervinguin substàncies en estat gasós, podrem aplicar:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Reacció}} = \sum \text{Energia dels enllaços trencats} - \sum \text{Energia dels enllaços formats}$$

I tinguem en compte que, fins i tot en aquests casos, els valors que s'obtenen són aproximats. Això és degut a que:

- No es tenen en compte les energies necessàries per trencar les forces intermoleculares existents.
- Els valors de les energies d'enllaç són valors mitjans donat que l'energia d'un enllaç determinat dependrà de quins siguin els àtoms units a cadascun dels àtoms enllaçants.

5. Entropia

Els processos físics i químics evolucionen, per natura, a un estat de mínima energia i màxim grau de desordre microscòpic, és a dir, una màxima ENTROPIA.

Vegem exemples, tant de la vida quotidiana com els referents a processos químics, en els que es compleixi el que he anunciat anteriorment:

- Si es trenca la separació entre el compartiment dels cargols i les femelles d'una caixa d'eines, els dos compartiments es converteixen en un de sol on es barregen cargols i femelles, de manera que augmenta el desordre (l'entropia).
- En un cristall de sal, els ions clorur i sodi estan col·locats de forma ordenada. Quan el cristall es dissol en aigua, els ions es desordenen i circulen per l'aigua. A la dissolució hi ha hagut un augment d'entropia.
- Quan l'aigua en estat sòlid passa a estat líquid o gasos es produeix un enorme augment de l'entropia del sistema (més si passa de sòlid a gas que no pas si ho fa de sòlid a líquid).

De tota manera, **hi ha casos en els què el sistema s'encamina cap a un estat de menys desordre perquè al voltant seu s'ha generat més desordre del que hi havia.**

Ex.

Quan una sal cristal·litza, l'ordre que s'hi ha generat és molt menor que el desordre que s'ha generat a l'entorn pel fet que el dissolvent, que abans era líquid, ha passat a l'estat gasós, el qual és molt més desordenat.

Amb tota aquesta informació podem enunciar el **segon principi de la termodinàmica**: l'Univers tendeix a l'estat de màxim desordre, és a dir, a la màxima entropia (el que hem dit al començament de l'apartat).

En un sistema perfectament ordenat, l'entropia tindrà un valor mínim i, qual la temperatura a la que es trobi aquest mateix sistema sigui la de 0°K, l'entropia serà completament nul·la. Aquest és el **tercer principi de la termodinàmica**.

L'entropia és una funció d'estat i, per tant, els únics valors que d'ella ens interessin són l'inicial i el final. Calculem sempre la variació d'entropia:

$$\Delta S = S_{\text{Final}} - S_{\text{Inicial}}$$

$$\Delta S < 0 \rightarrow \text{El sistema s'ordena.}$$

$$\Delta S > 0 \rightarrow \text{El sistema es desordena i esdevé, per tant, entròpicament favorable.}$$

6. Energia lliure de Gibbs

Hi ha reaccions que es produeixen de manera espontània i d'altres que necessiten una aportació energètica per esdevenir. Els químics del segle XIX van arribar a la conclusió que l'espontaneïtat d'un procés no depèn solament de ΔH , sinó que també de ΔS . Gibbs i Helmholtz van establir l'equació matemàtica que les relaciona i que ens facilita l'anàlisi de l'espontaneïtat d'un procés o una reacció.

Per a tot procés a **pressió constant**, van definir el concepte d'**entalpia lliure o energia lliure de Gibbs**:

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

Si un procés es duu a terme a **pressió i temperatura constants**, la seva variació és:

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

En condicions estàndard, obtenim **la variació d'energia lliure estàndard de Gibbs**:

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

Perquè una reacció sigui espontània, a pressió i temperatura constant, hi ha d'haver una disminució de l'energia lliure de Gibbs, tal i com podem veure a la taula següent:

ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneïtat de la reacció $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
< 0	> 0	< 0	La reacció és espontània a qualsevol temperatura. La T no hi influeix.
> 0	< 0	> 0	La reacció no és espontània. Es produeix el procés invers.
< 0		A T baixa < 0 A T alta < 0	A baixa temperatura, la reacció no és espontània A alta temperatura, la reacció és espontània quan: $ T\Delta S > \Delta H $
< 0		A T baixa < 0 A T alta < 0	A baixa temperatura, la reacció és espontània quan: $ T\Delta S < \Delta H $ A alta temperatura, la reacció no es espontània quan: $ T\Delta S > \Delta H $

© Mc.Graw Hill

Per calcular **l'energia lliure de Gibbs de reacció** hem d'aplicar la fórmula següent:

$$\Delta G_r = \sum n_{\text{Productes}} \cdot \Delta G_f^{\text{Productes}} - \sum n_{\text{Reactius}} \cdot \Delta G_f^{\text{Reactius}}$$

→ Si $\Delta G_r < 0$ la reacció serà espontània.

→ Si $\Delta G_r > 0$ la reacció no serà espontània.