



Termodinàmica química



- **Conceptes bàsics**
- **Primer principi de la termodinàmica**
- **Entalpia**
- **Entropia: segon i tercer principis**
- **Espontaneïtat de les reaccions**



Termodinàmica

La termodinàmica és la ciència que estudia els **canvis d'energia** que es produeixen en els **processos físics i químics**.



La termodinàmica ens ajudarà a respondre a
2 preguntes importants:

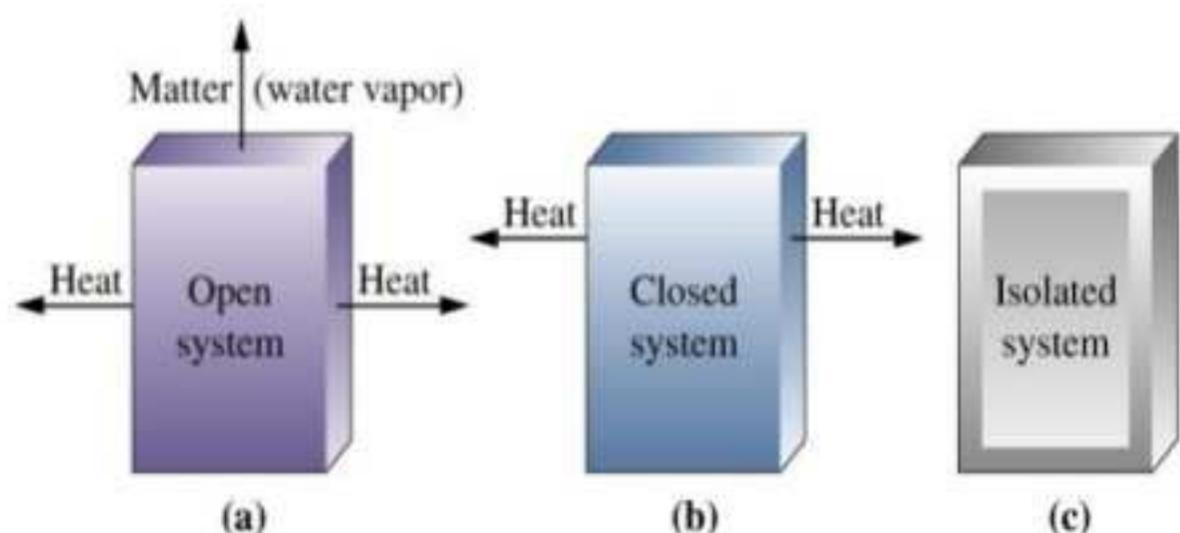


Quina **quantitat d'energia** s'allibera o s'absorbeix en una reacció química?

En quines condicions la reacció es produirà de manera **espontània**?

Sistema termodinàmic

És una part de l'univers que considerem separadament per sotmetre-la a estudi.



Sistema	Intercanvi de matèria	Intercanvi d'energia
Obert	SÍ	Sí
Tancat	NO	Sí
Aïllat	NO	NO

Variables termodinàmiques

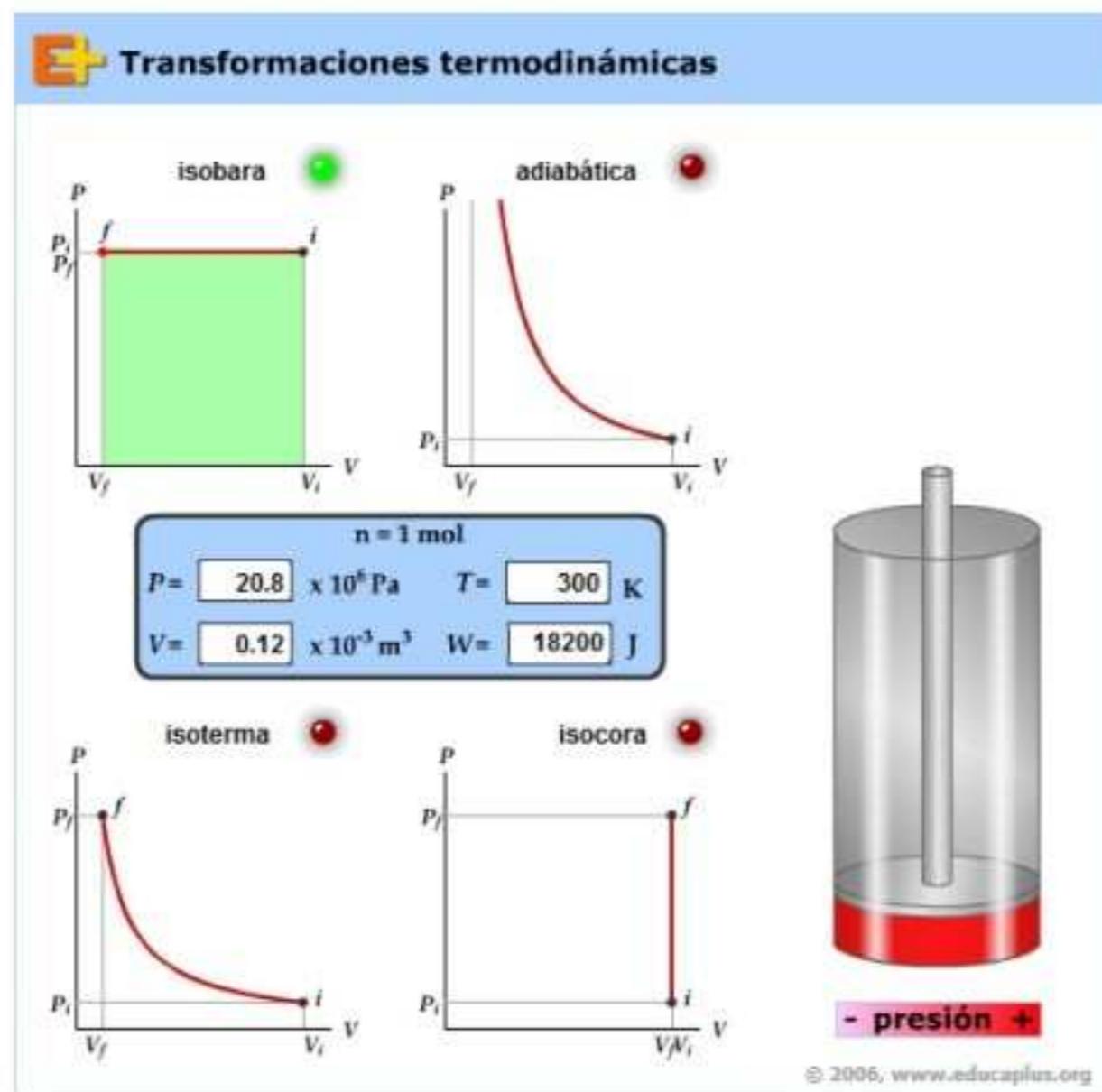
Són les **magnituds** que caracteritzen l'**estat d'un sistema**. Són variables termodinàmiques la temperatura, el volum, la pressió, la massa, etc.

Processos termodinàmics

Són transformacions del sistema. En un procés termodinàmic el sistema passa d'un **estat inicial** a un **estat final**.

- **Isotèrmics**: temperatura constant ($\Delta T = 0$)
- **Isocors**: volum constant ($\Delta V = 0$)
- **Isobàrics**: pressió constant ($\Delta P = 0$)
- **Adiabàtics**: sense intercanvi de calor ($Q = 0$)
- **Exotèrmics**: desprenen calor ($\Delta H < 0$)
- **Endotèrmics**: absorbeixen calor ($\Delta H > 0$)

Processos termodinàmics



Reacció exotèrmica



(a)

Reacció endotèrmica



(b)

Funcions d'estat

Són variables termodinàmiques el valor de les quals **només depèn de l'estat en que es trobi el sistema**, sense importar com s'ha arribat fins aquest estat o el procés seguit per passar d'un estat a un altre.

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Les principals **funcions d'estat** són el volum (**V**), la pressió (**P**), la temperatura (**T**), l'energia interna (**U**), l'entalpia (**H**), l'entropia (**S**) i l'energia lliure de Gibbs (**G**).

$$Ep_{\text{final}} = 200 \text{ J}$$



Funcions d'estat

La variació d'una funció d'estat no depèn del procés seguit, només dels valors inicial i final.

$$\begin{aligned}\Delta Ep(1) &= \Delta Ep(2) = \\ \Delta Ep(3) &= Ep_{\text{final}} - Ep_{\text{inicial}} = \\ 200 \text{ J} - 50 \text{ J} &= 150 \text{ J}\end{aligned}$$

L'energia potencial (Ep) és un exemple de funció d'estat.





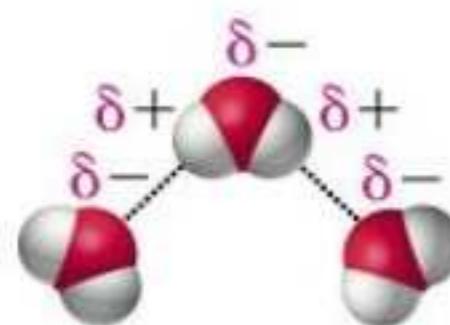
Translational



Rotational



Vibrational



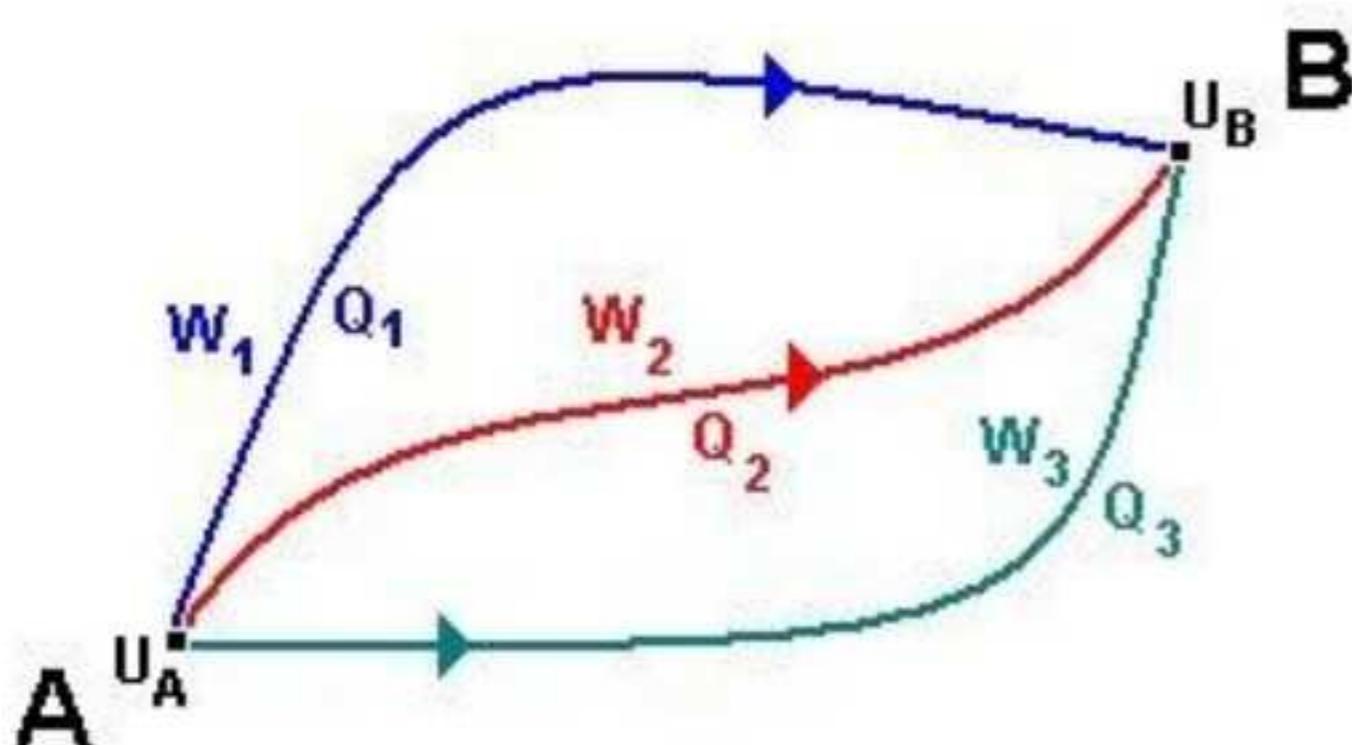
Electrostatic

(Intermolecular attractions)

Energia interna d'un sistema (U)

És la **suma de totes les energies** (cinètica, potencial, vibratòria, etc.) que posseeixen les **partícules** que formen el sistema.

El **valor absolut d'U** no es pot mesurar, però en la pràctica tan sols ens interessarà conèixer la seva variació en un procés (**ΔU**).

Energia interna d'un sistema (U)

$$W_1 \neq W_2 \neq W_3$$

$$Q_1 \neq Q_2 \neq Q_3$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = U_B - U_A$$

$$\Delta U = \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$$

L'energia interna, U , és una funció d'estat, és a dir, el seu valor només depèn dels estats inicial i final del sistema i no del camí seguit per passar d'un a l'altre.

Per contra, la **calor (Q)** i el **treball (W) no són funcions d'estat**, el seu valor numèric depèn tant de condicions inicials i finals com dels estats intermedis aconseguits per passar d'un estat a l'altre.

Primer principi de la termodinàmica

L'energia interna d'un sistema (U) es pot transferir en forma de calor (Q) i treball (W).

La **variació d'energia interna d'un sistema (ΔU)** és igual a la suma de la **calor (Q)** intercanviada entre el sistema i l'entorn, i el **treball (W)** realitzat pel sistema o sobre el sistema:

$$\Delta U = Q + W$$

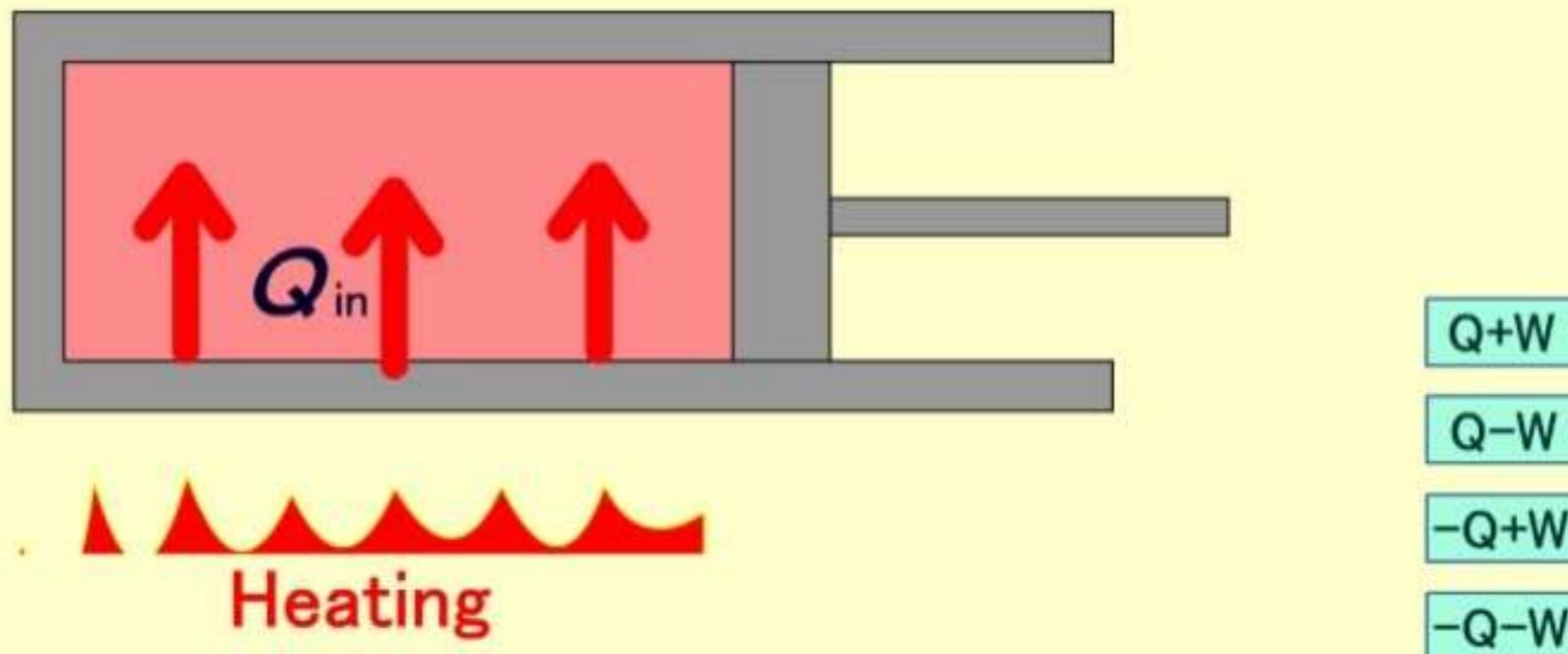
Aquest principi és una versió de la **llei de conservació de l'energia.**

Q i W no són funcions d'estat.

Primer principi de la termodinàmica

Change in internal energy

$$\Delta U = Q_{in}$$



Calor (Q)

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

Si hi ha un **augment o disminució de la temperatura de la substància** es calcula amb l'expressió:

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

m = massa (kg)

c = **calor específica** (J · kg⁻¹ · K⁻¹)

ΔT = variació de temperatura (K)

Si la calor produeix un **canvi d'estat (fusió o vaporització)**

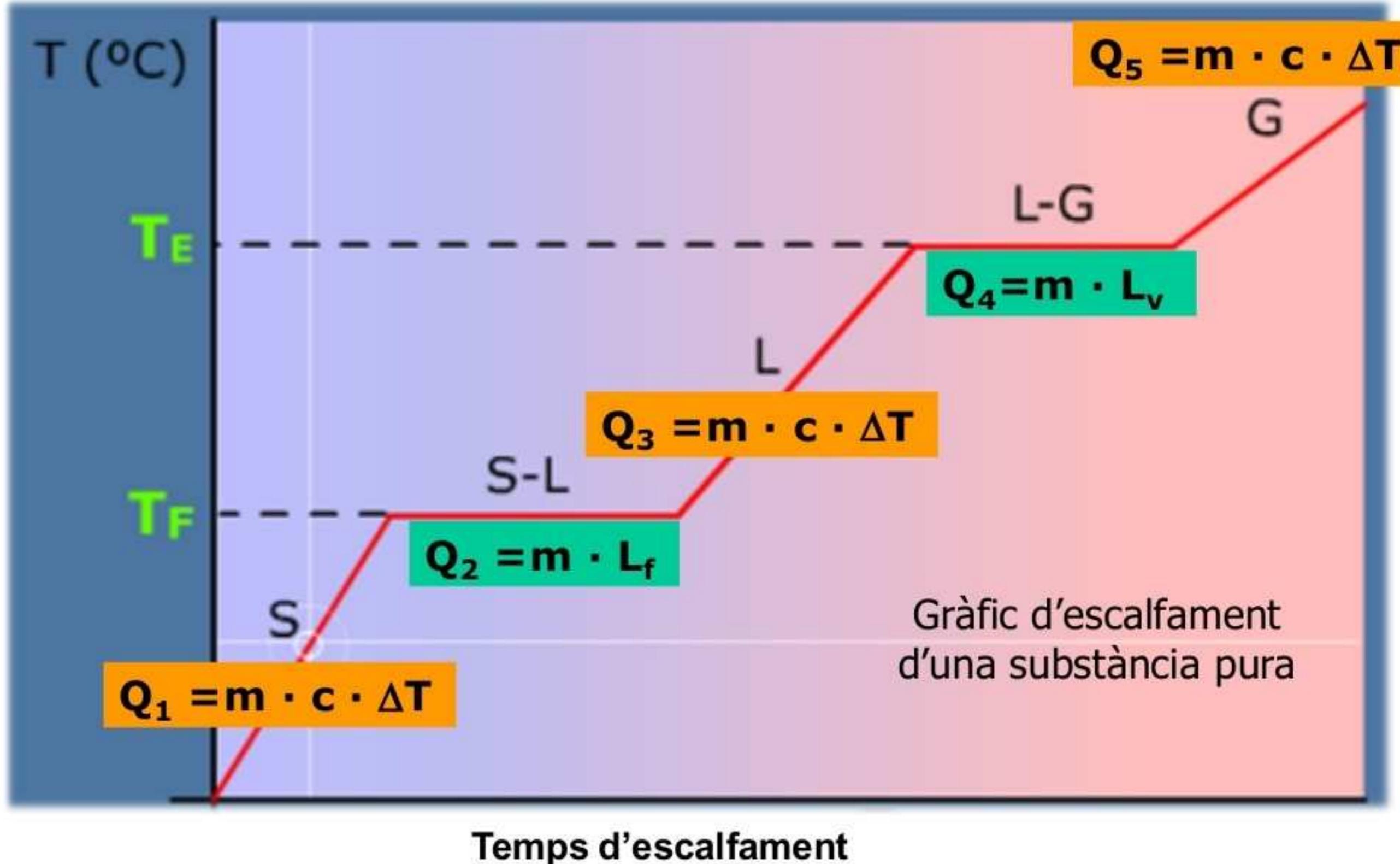
$$Q = m \cdot L$$

m = massa (kg)

L_f i L_v = **calor latent** de canvi d'estat (J · kg⁻¹)

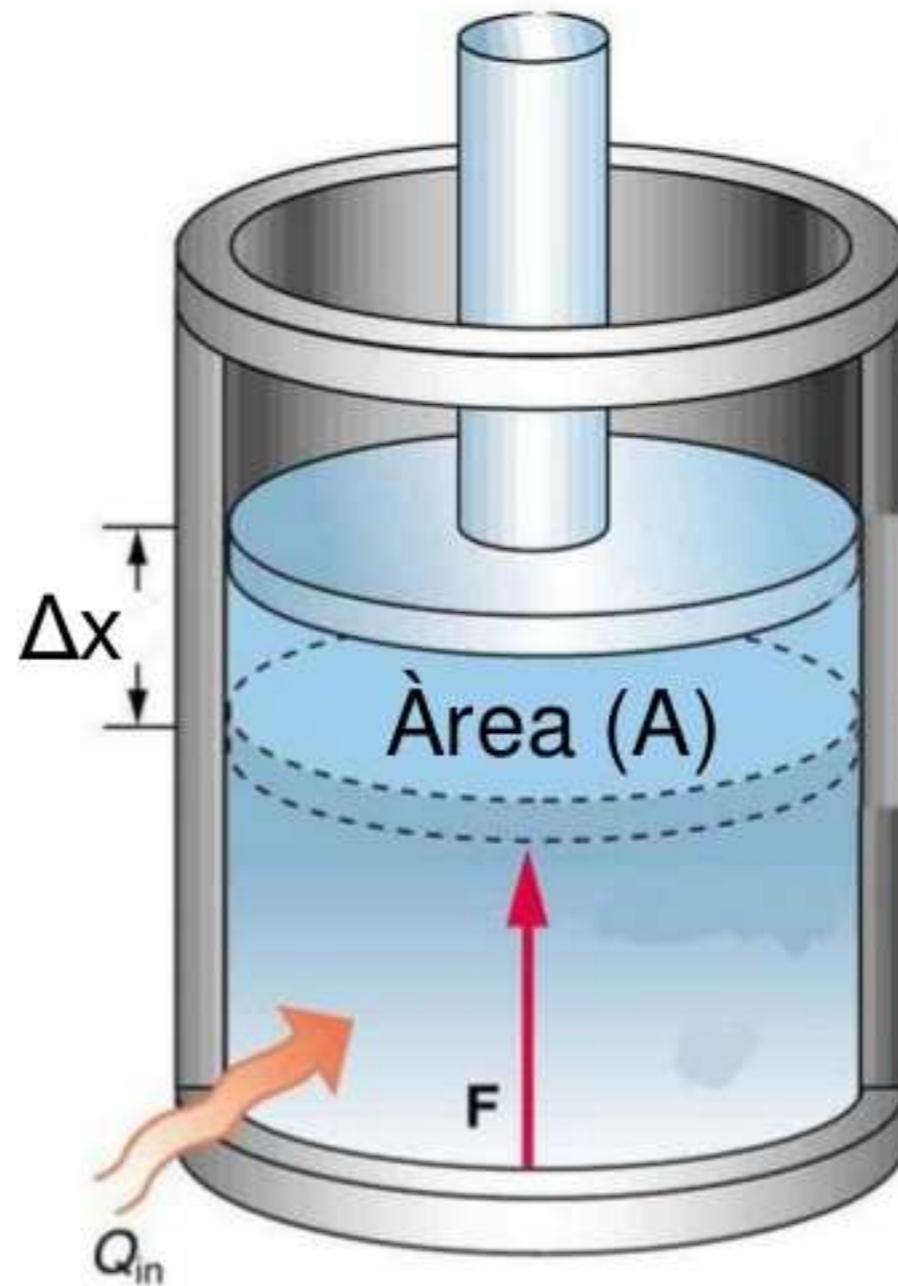
T = temperatura (K) ; és constant durant el canvi d'estat

Calor (Q)



Treball (W)

Treball d'expansió-compressió d'un gas

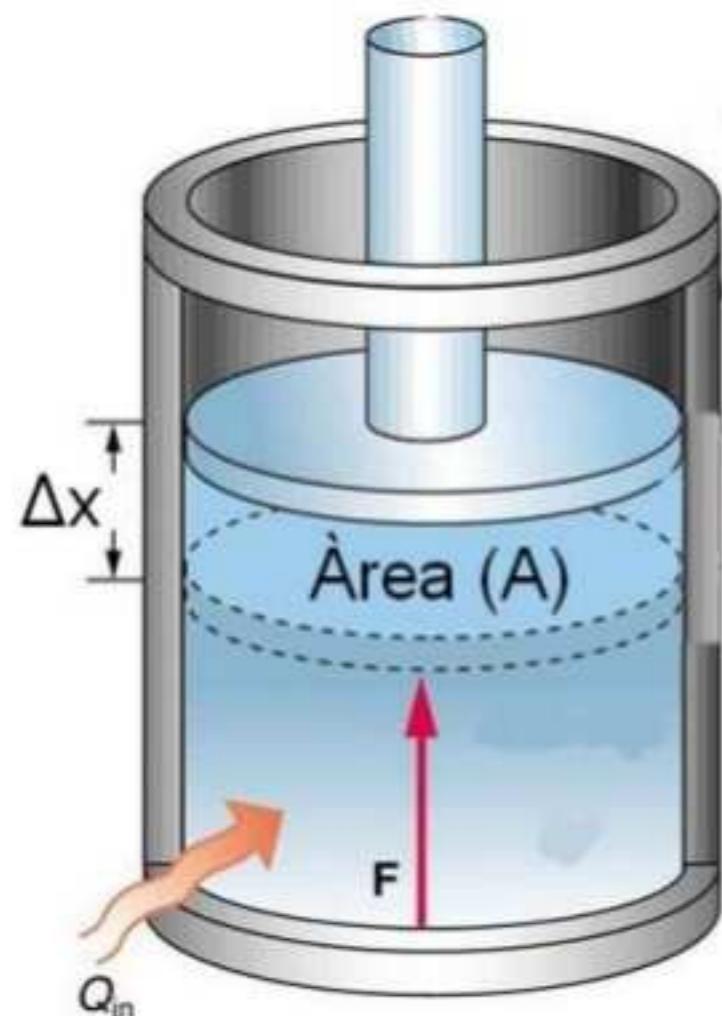


$$W = -F \cdot \Delta x = -P \cdot A \cdot \Delta x = - P \cdot \Delta V$$

Treball (W)

Treball d'expansió-compressió d'un gas

$$W = -F \cdot \Delta x = -P \cdot A \cdot \Delta x = - P \cdot \Delta V$$



$W = \text{treball (J)}$

$F = \text{força (N)}$

$\Delta x = \text{desplaçament èmbol (m)}$

$P = \text{pressió externa (Pa)}$

$A = \text{àrea de l'èmbol (m}^2\text{)}$

$\Delta V = \text{variació de volum (m}^3\text{)}$

Treball (W)

Unitats de pressió:

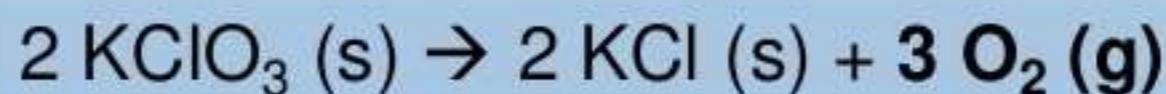
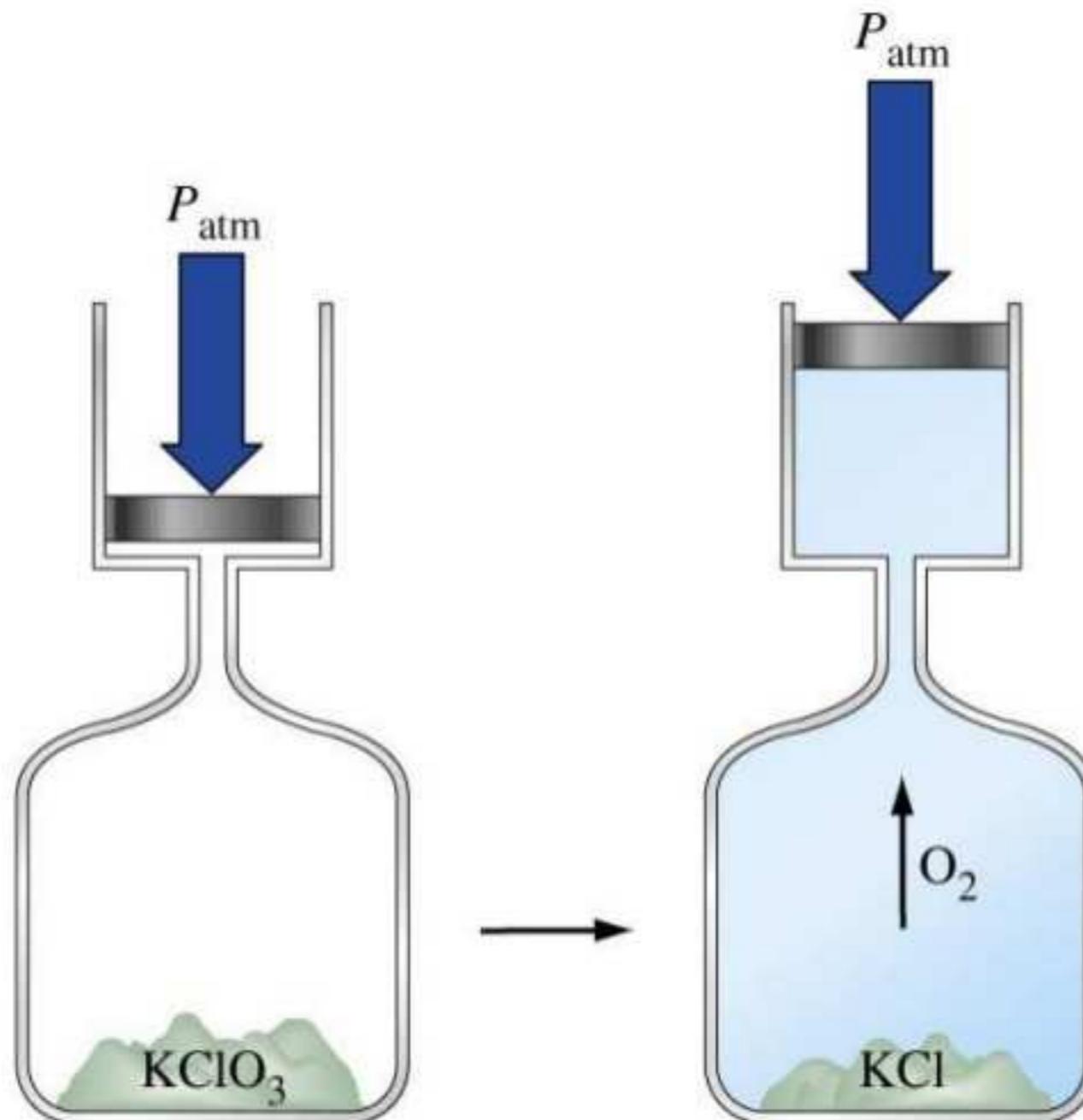
1 atm = 1,01325 bar = 101.325 Pa = 760 mmHg

Unitats de volum:

1 m³ = 1.000 L (1.000 dm³)

Treball (W)

Expansió d'un gas durant una reacció química



Treball (W)

Expansió d'un gas durant una reacció química



vinegar soda balloon

Buscar

Explorar

Fizz Inflator Science Experiment with Science Bob

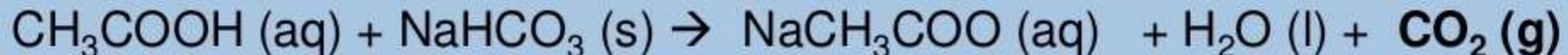
ScienceBob

23 vídeos

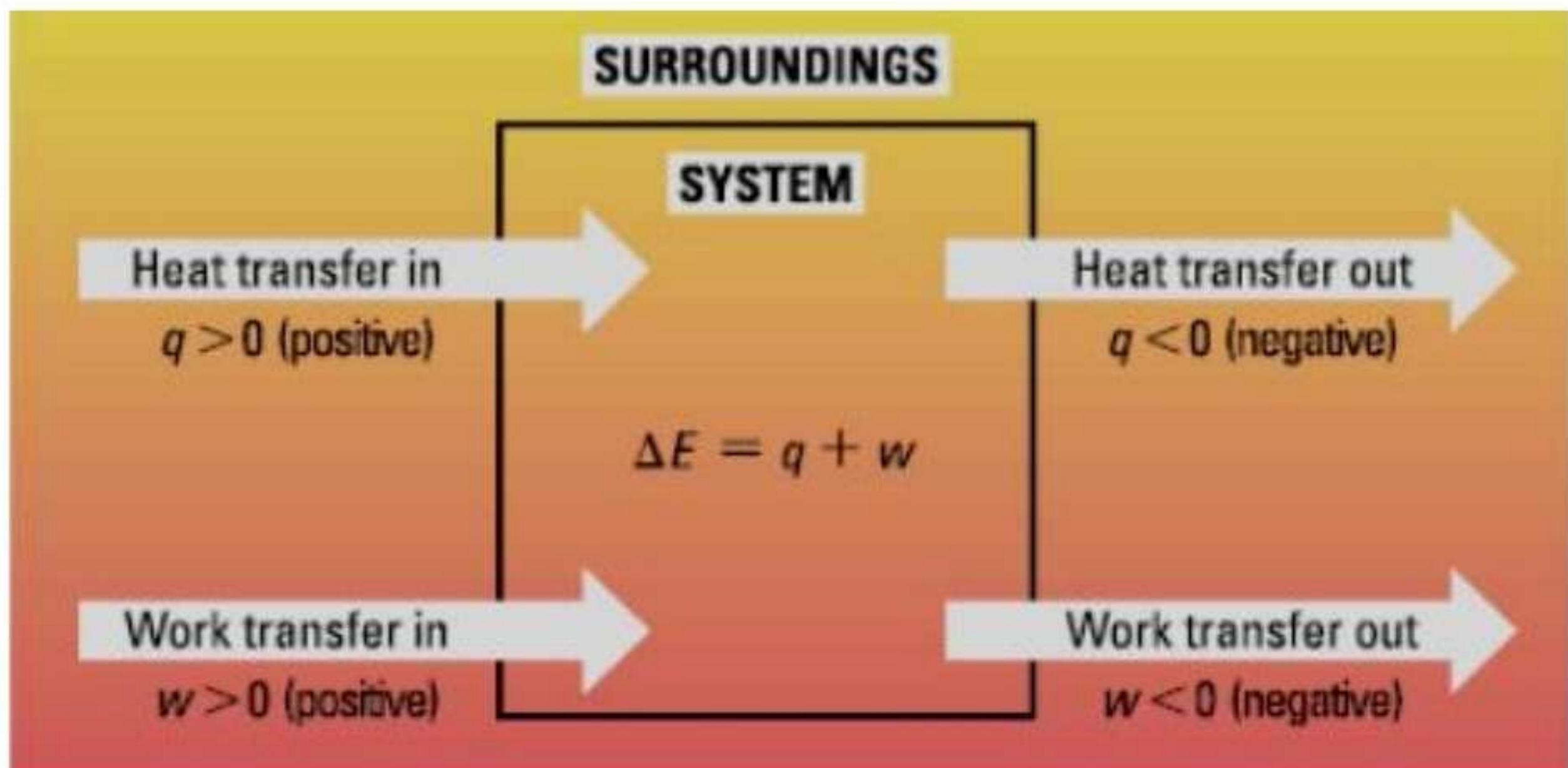
Suscribirse



<http://www.youtube.com/watch?v=wPz9uIM5oXY>



Q i W : criteri de signes



Primer principi de la termodinàmica

Isobaric	Constant pressure $W = -P\Delta V$
Isochoric	Constant volume $W = 0$
Isothermal	Constant temperature $Q = W$
Adiabatic	No heat transfer $Q = 0$

Table 1: Summary of Simple Thermodynamic Processes



Entalpia (H)

És una **funció d'estat** termodinàmica que es defineix com:

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

Variació d'entalpia (ΔH)

La **calor intercanviada** en un procés **a pressió constant** (Q_p) coincideix amb la **variació d'entalpia**:

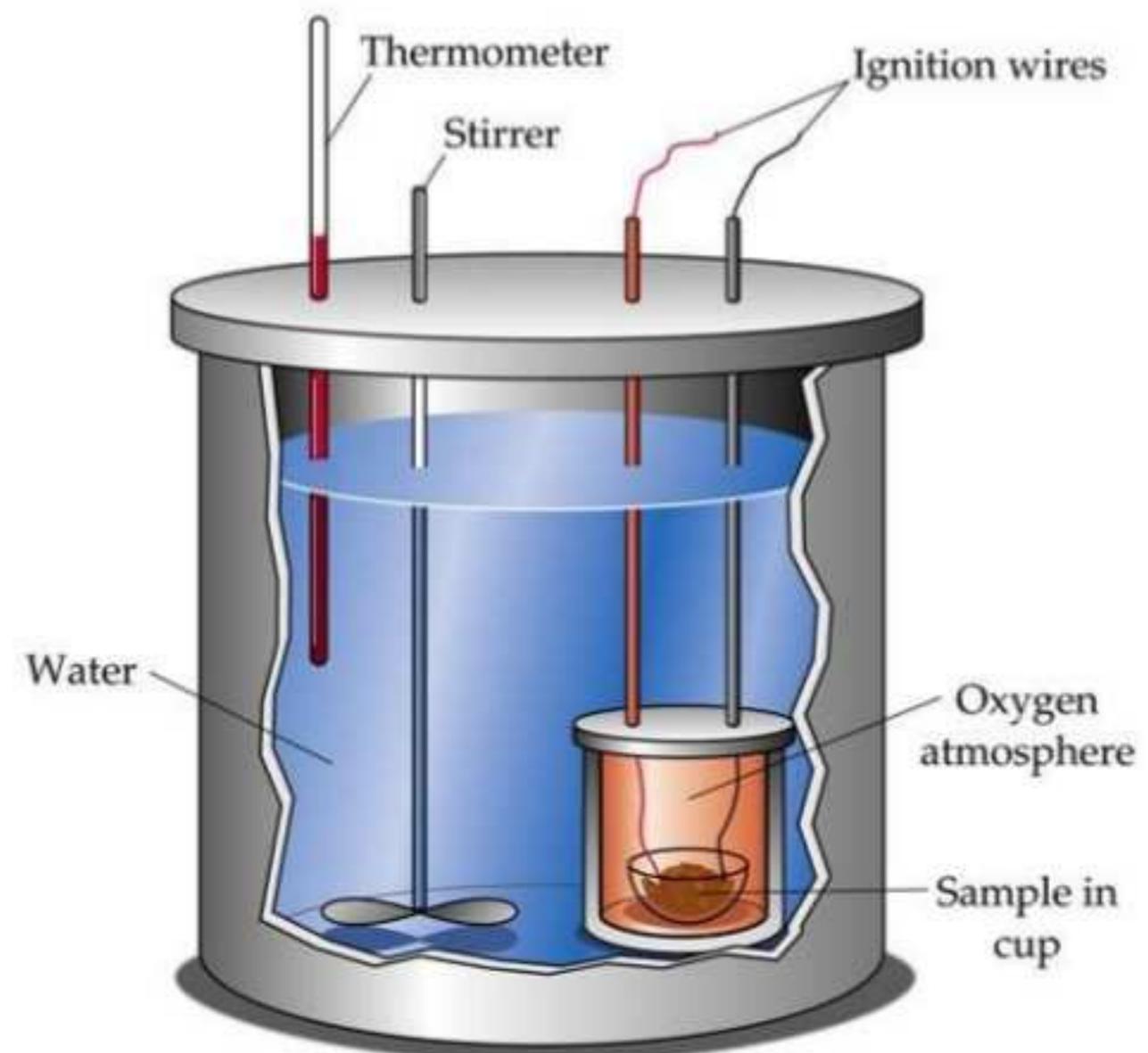
$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Reaccions endotèrmiques $\Delta H > 0$

Reaccions exotèrmiques $\Delta H < 0$

Entalpia (H)

Reaccions amb intercanvi de **calor a pressió constant**



Calorímetre

Relació entre l'energia interna i l'entalpia

$Q_v = Q$ intercanviada a V constant = ΔU

$Q_p = Q$ intercanviada a P constant = ΔH

Si susbstituem Q_v i Q_p en l'expressió de ΔH :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + P \cdot \Delta V \\ Q_p &= Q_v + P \cdot \Delta V\end{aligned}$$

Si la reacció és **entre gasos**:

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

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta n = n^{\circ} \text{ mols gas productes} - n^{\circ} \text{ mols gas reactius}$

Entalpia estàndard de reacció (ΔH°)

És la **variació d'entalpia** en una reacció en què els reactius i els productes es troben en **estat estàndard**.

L'estat estàndard d'una substància és la **forma pura més estable a 1 atm i 25 °C**.



SCIENCEphotOLIBRARY

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

Métode 1

A partir de la definició d'entalpia

Métode 2

A partir de dades d'entalpies estàndard de formació (ΔH°_f)

Métode 3

A partir de dades d'entalpies d'enllaç

Métode 4

Llei de Hess

Métode 5

Determinació experimental amb un calorímetre

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

Mètode 1

A partir de la definició d'entalpia

La variació d'entalpia (ΔH) és la **calor intercanviada** en un procés **a pressió constant** (Q_p)

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + P \cdot \Delta V \\ Q_p &= Q_v + P \cdot \Delta V\end{aligned}$$

Si la reacció és entre **gasos**:

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

$\Delta n =$ mols de gas productes - mols de gas reactius

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

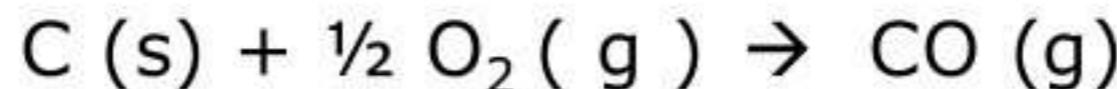
Mètode 2

A partir de dades d'entalpies estàndard de formació (ΔH°_f)

$$\Delta H^\circ = \sum n_p \cdot \Delta H^\circ_f \text{ (productes)} - \sum n_r \cdot \Delta H^\circ_f \text{ (reactius)}$$

n_p i n_r = coeficients estequiomètrics de cada reactiu i producte.

ΔH°_f = variació d'entalpia en la reacció de formació d'un mol de substància en estat estàndard a partir dels seus elements també en estat estàndard.



$$\Delta H^\circ_f(CO_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

Les **dades de ΔH°_f** les podem trobar en taules:

Some Standard Enthalpies of Formation at 298 K			
Substance	$\Delta H^\circ_{f, 298},$ kJ /mol ^a	Substance	$\Delta H^\circ_{f, 298},$ kJ /mol ^a
CO(g)	-110.5	HBr(g)	-36.40
CO ₂ (g)	-393.5	HI(g)	26.48
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₂ (g)	226.7	H ₂ O(l)	-285.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	H ₂ S(g)	-20.63
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	NH ₃ (g)	-46.11
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	NO(g)	90.25
C ₄ H ₁₀ (g)	-125.6	N ₂ O(g)	82.05
CH ₃ OH(l)	-238.7	NO ₂ (g)	33.18
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	N ₂ O ₄ (g)	9.16
HF(g)	-271.1	SO ₂ (g)	-296.8
HCl(g)	-92.31	SO ₃ (g)	-395.7

^aValues are for reactions in which one mole of substance is formed. Most of the data have been rounded off to four significant figures.

Les substàncies amb $\Delta H^\circ_f < 0$ són més **estables**, perquè el producte té menys energia que els elements

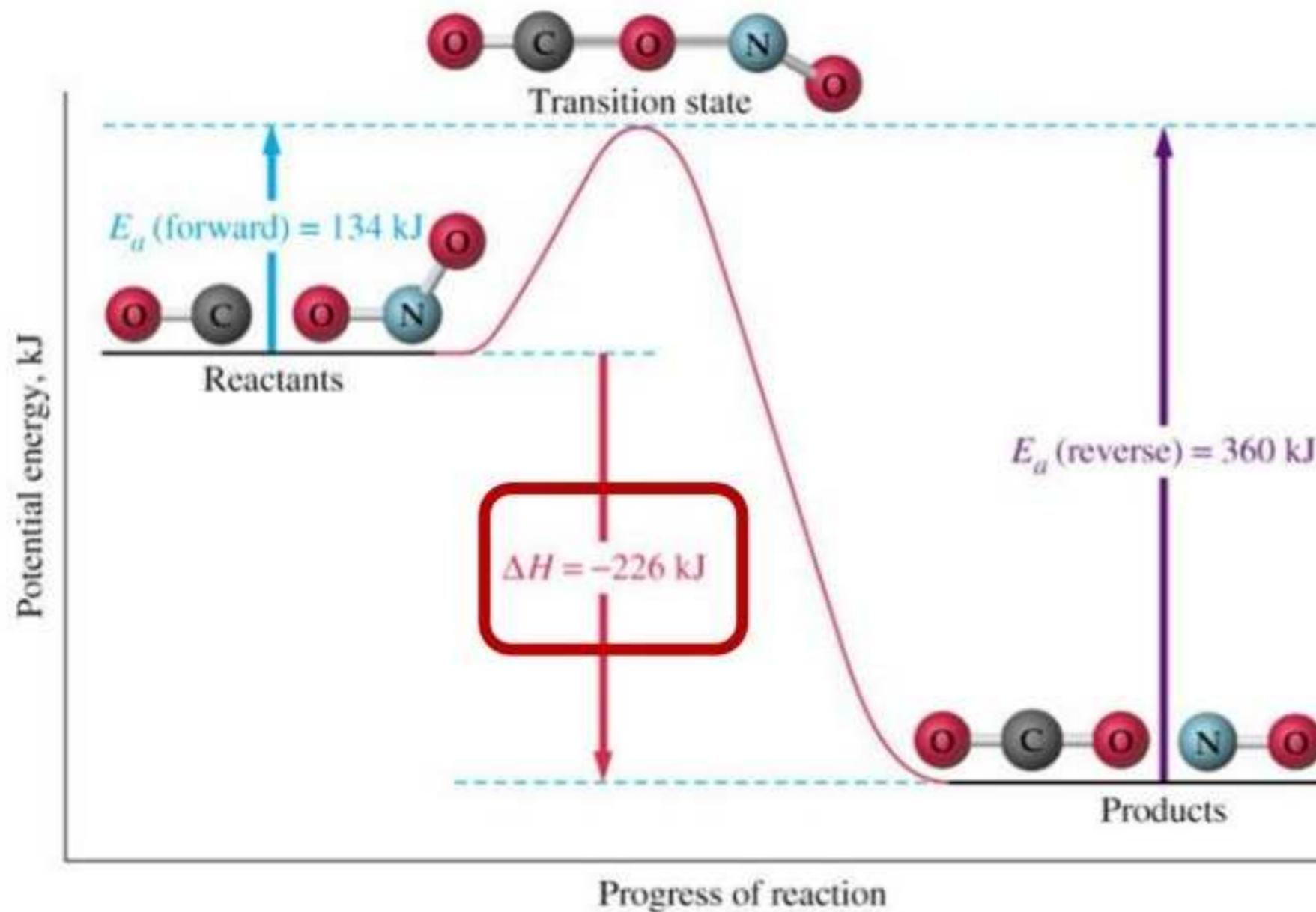
Per definició, l'entalpia de formació dels **elements** en estat estàndard és **zero**. Exemple: $\Delta H^\circ_f (O_{2(g)}) = 0$

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

Métode 3

A partir de dades d'entalpies d'enllaç

L'entalpia d'enllaç és l'energia necessària per trencar aquest enllaç en un mol de molècules a P constant i en **estat gasós**.



En una reacció química **es trenquen enllaços** en les molècules de **reactius** i **es formen enllaços nous** en les molècules de **productes**.

Bond Lengths and Bond Energies

	Bond Length (nm)	Bond Energy (kJ/mol)
H–H	0.074	435
H–Cl	0.127	431
Cl–Cl	0.198	243
H–C	0.109	414
C–Cl	0.177	328
C–C	0.154	331
C=C	0.134	590
C≡C	0.120	812
C–O	0.143	326
C=O	0.120	803
C≡O	0.113	1075
N–N	0.145	159
N=N	0.125	473
N≡N	0.110	941

Les **dades d'entalpies d'enllaç** estan tabulades.

Aquests valors són un promig de l'entalpia d'aquests enllaços en diferents molècules.

Quan més alt és el valor de l'energia d'enllaç, **més fort serà l'enllaç**.

Aquest és un **mètode aproximat** vàlid per a reaccions entre gasos.

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

Métode 4

Llei de Hess

Estableix que la variació d'entalpia per a una reacció que es porta a terme en una sèrie d'etapes és igual a la suma de les variacions d'entalpia de les diferents etapes individuals.

$$\Delta H = \sum \Delta H_i$$

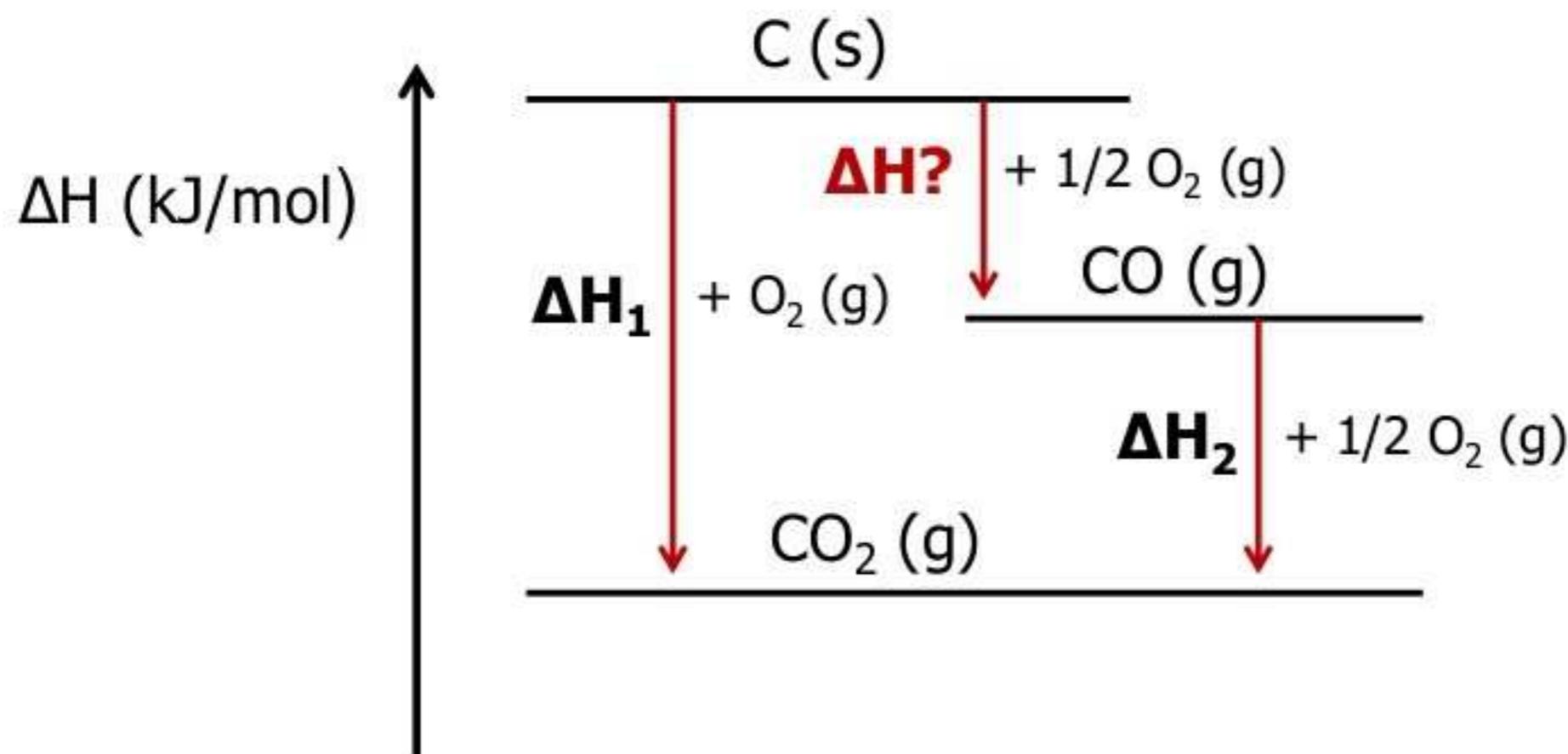


El seu interès rau en el fet que **permets calcular entalpies** de reacció que són **difícils de determinar** per **via experimental**.

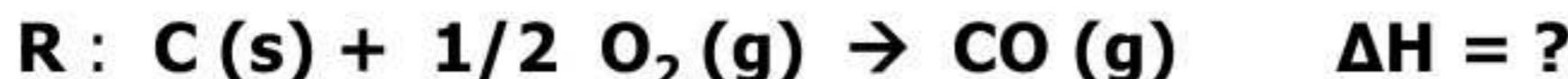
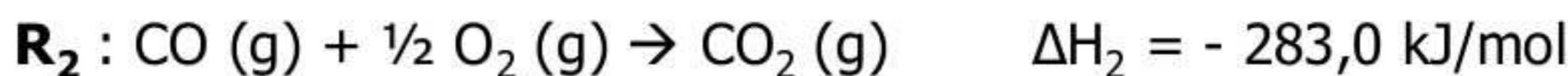
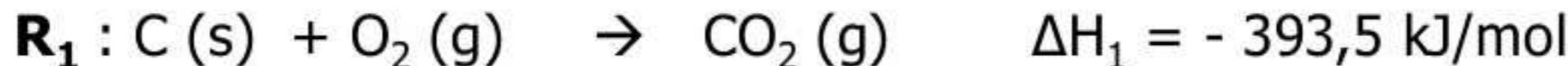
Germain Henri Hess
(1802-1850)



La determinació de la variació d'entalpia de la reacció de formació del CO és difícil de realitzar experimentalment:



$$R = R_1 - R_2 \rightarrow \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$$



Aplicació de la llei de Hess

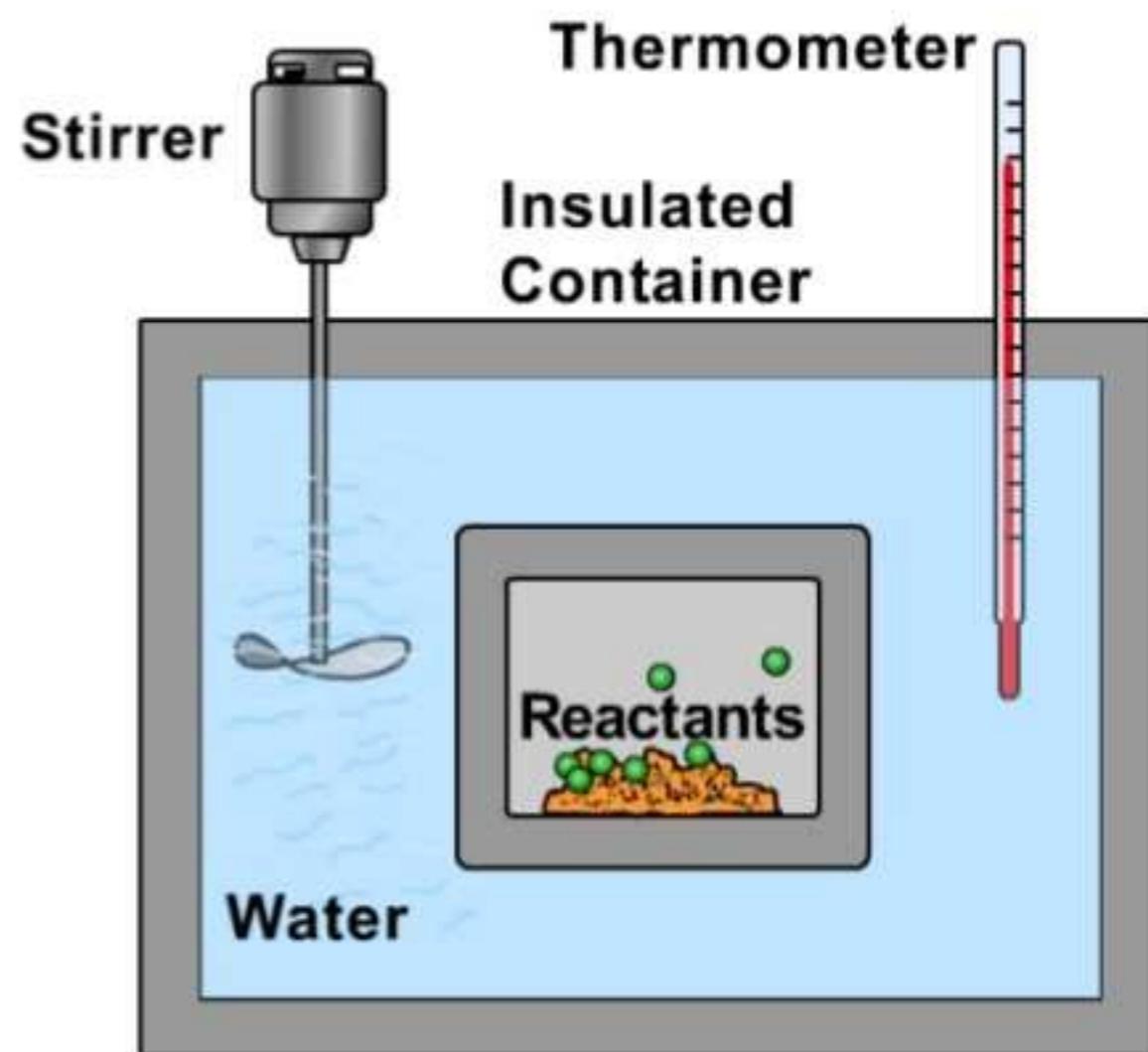
$$\mathbf{R = R_1 - R_2 \rightarrow \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2}$$

$$\mathbf{\Delta H = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ/mol}}$$

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

Métode 5

Determinació experimental amb un calorímetre



La quantitat de calor intercanviada pel sistema (Q) es determina a partir de l'augment de temperatura de la massa d'aigua continguda en el calorímetre.

©NCSSM 2002

Mètodes per calcular la variació d'entalpia d'una reacció

La **quantitat de calor intercanviada pel sistema (Q)** es determina a partir de l'**augment de temperatura de la massa d'aigua** continguda en el **calorímetre**.

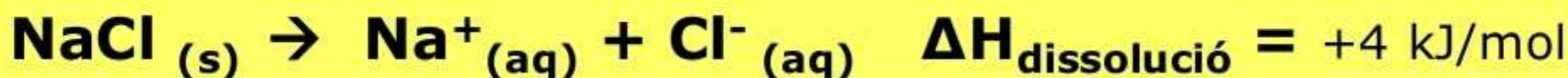
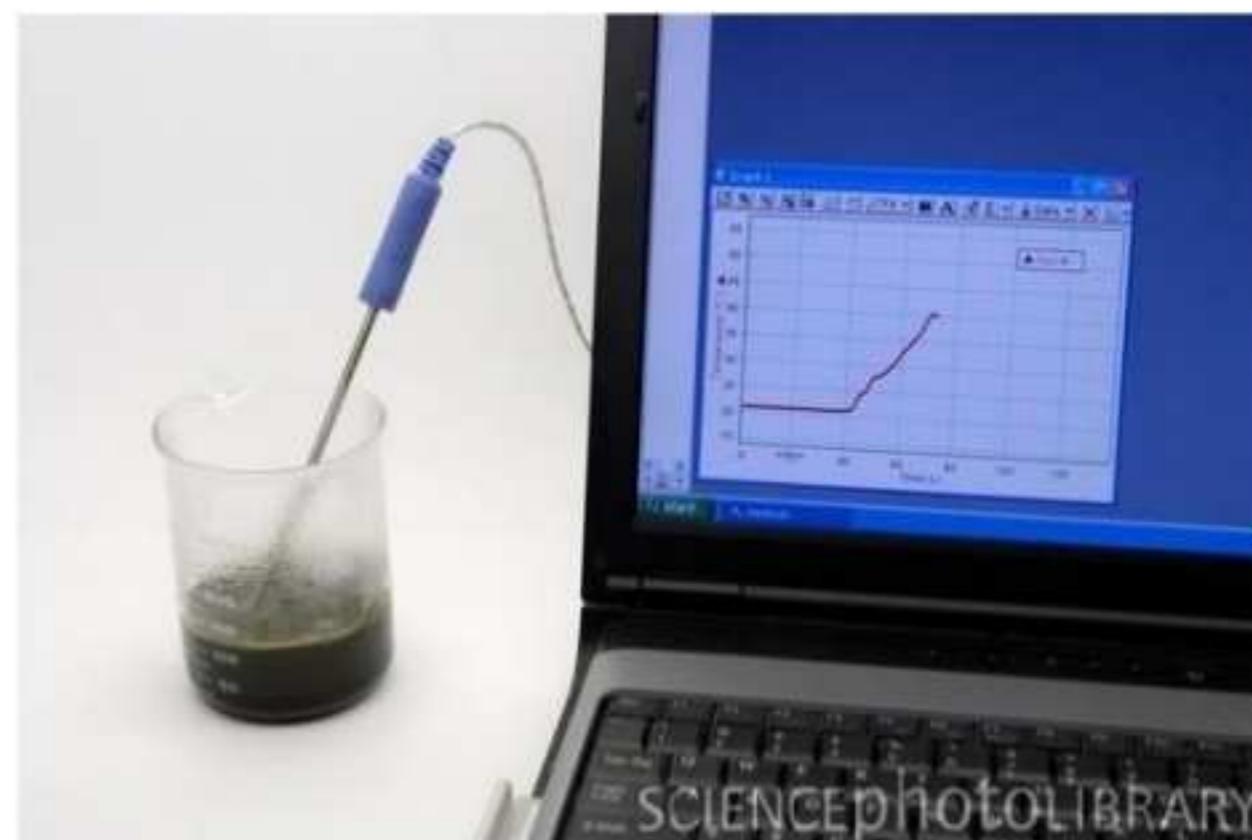
$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ (kJ)}$$

$$\Delta H = \frac{Q}{\text{mols reactiu}} \text{ (kJ/mol)}$$

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Quan es dissol un **solut** en un **dissolvent** es produeix un **intercanvi d'energia** que es manifesta en un **augment o disminució de la temperatura** del sistema.

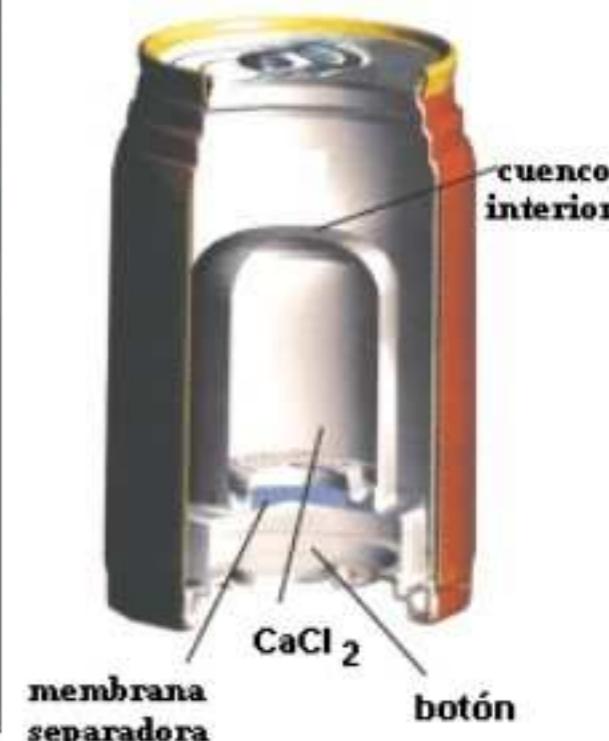
L'**energia absorvida o alliberada (a pressió constant)** quan es dissol **completament un mol de solut** per formar una dissolució 1 M, s'anomena **entalpia o calor de dissolució**. Es mesura en kJ/mol.



Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$) Dissolucions exotèrmiques i endotèrmiques



Bosses de fred (NH_4NO_3)
i calor (CaCl_2)



Begudes "autoescalfables"

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Métode 1

Determinació experimental amb un calorímetre

Métode 2

$$\Delta H_{\text{dissolució}} = \Delta H_{\text{hidratació ions}} - \Delta H_{\text{reticular}}$$

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Métode 1

Determinació experimental amb un calorímetre

La calor absorvida o alliberada en la reacció fa canviar la temperatura d'una determinada massa d'aigua :

$$Q_{\text{aigua}} = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (\text{kJ})$$

$$\Delta H_{\text{dissolució}} = \frac{Q_{\text{aigua}}}{\text{mols dissolts}} \quad (\text{kJ/mol})$$

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Energy Exchanges Associated with Dissolving Salts in the Water

Compounds

- LiCl Mg(NO₃)₂
- NH₄NO₃ Urea
- KCl Ca(NO₃)₂
- NH₄Cl NaNO₃
- NaCl Sucrose
- CaCl₂ Na₂CO₃
- NaOH ZnSO₄

0.50 g

Water 20.00 ml

24.00 °C

Salt Solution

Use the mouse to choose one compound and set up its mass and volume and then click "Start".

Microscopic Level Reaction

Start Reset Instruction

Microscopic Level Reaction

Start Reset Instruction

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Métode 2

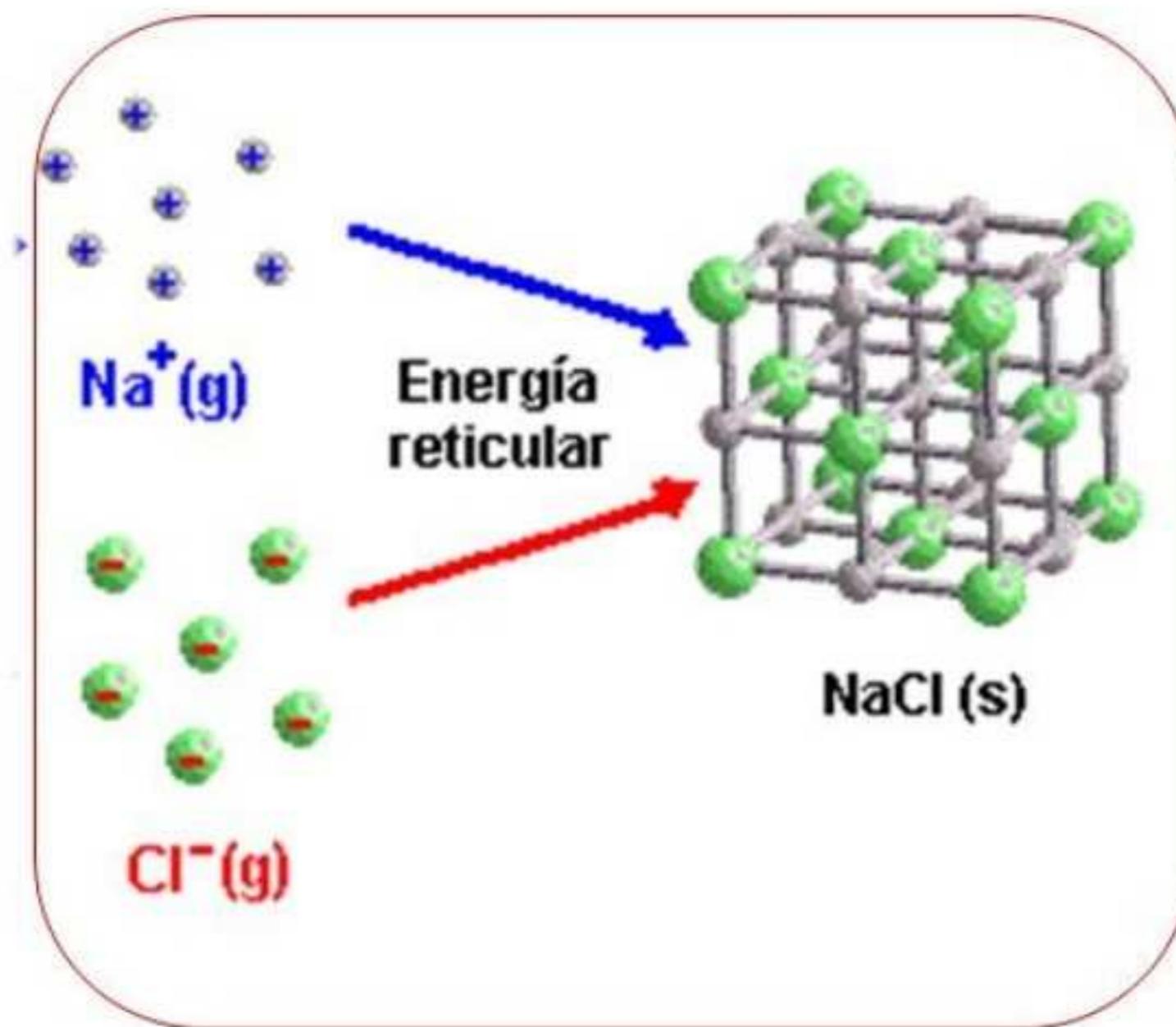
$$\Delta H_{\text{dissolució}} = \Delta H_{\text{hidratació ions}} - \Delta H_{\text{reticular}}$$

L'entalpia de dissolució **també es pot calcular** a partir de la **combinació de dues etapes teòriques (llei de Hess)**:

1. **Energia reticular:** energia alliberada en la formació de la xarxa (procés exotèrmic).
2. **Energia d'hidratació dels ions:** energia alliberada durant el procés d'hidratació dels ions per part del dissolvent (procés exotèrmic).

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Energia reticular



Durant el procés (teòric) de **formació d'un cristall iònic a partir dels seus ions** en estat gasós s'allibera energia, és un **procés exotèrmic**.

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Energia d'hidratació dels ions

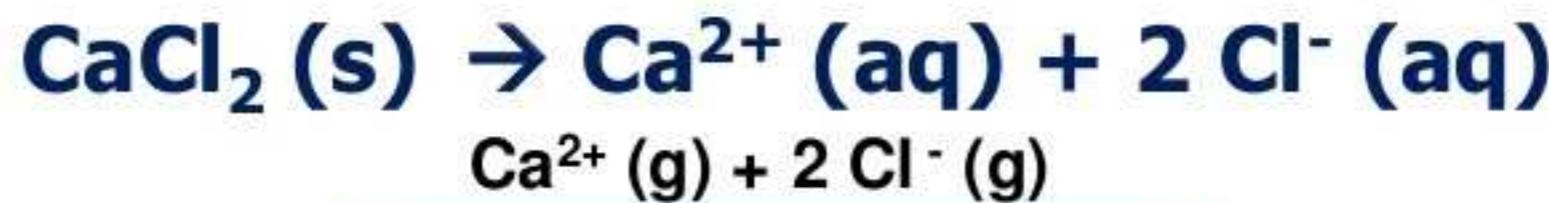
Durant el procés d'hidratació dels ions s'allibera energia, és un **procés exotèrmic**:

anió	catió				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	-1025,9	-911,3	-827,6	-806,3	-782,0
Cl ⁻	-883,7	-769,0	-685,3	-664,0	-639,7
Br ⁻	-856,5	-741,8	-658,1	-636,8	-612,5
I ⁻	-815,5	-700,8	-617,1	-595,8	-571,5

Calors d'hidratació dels halurs dels metalls alcalins en kJ mol⁻¹ a 1 atm i 298,15 K

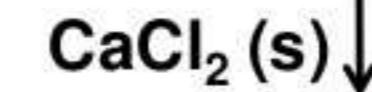
Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Determinació de l'entalpia de dissolució del CaCl_2
(procès exotèrmic)

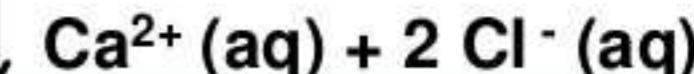


ΔH reticular = - 2260 kJ/mol

ΔH hidratació ions = - 2340 kJ/mol



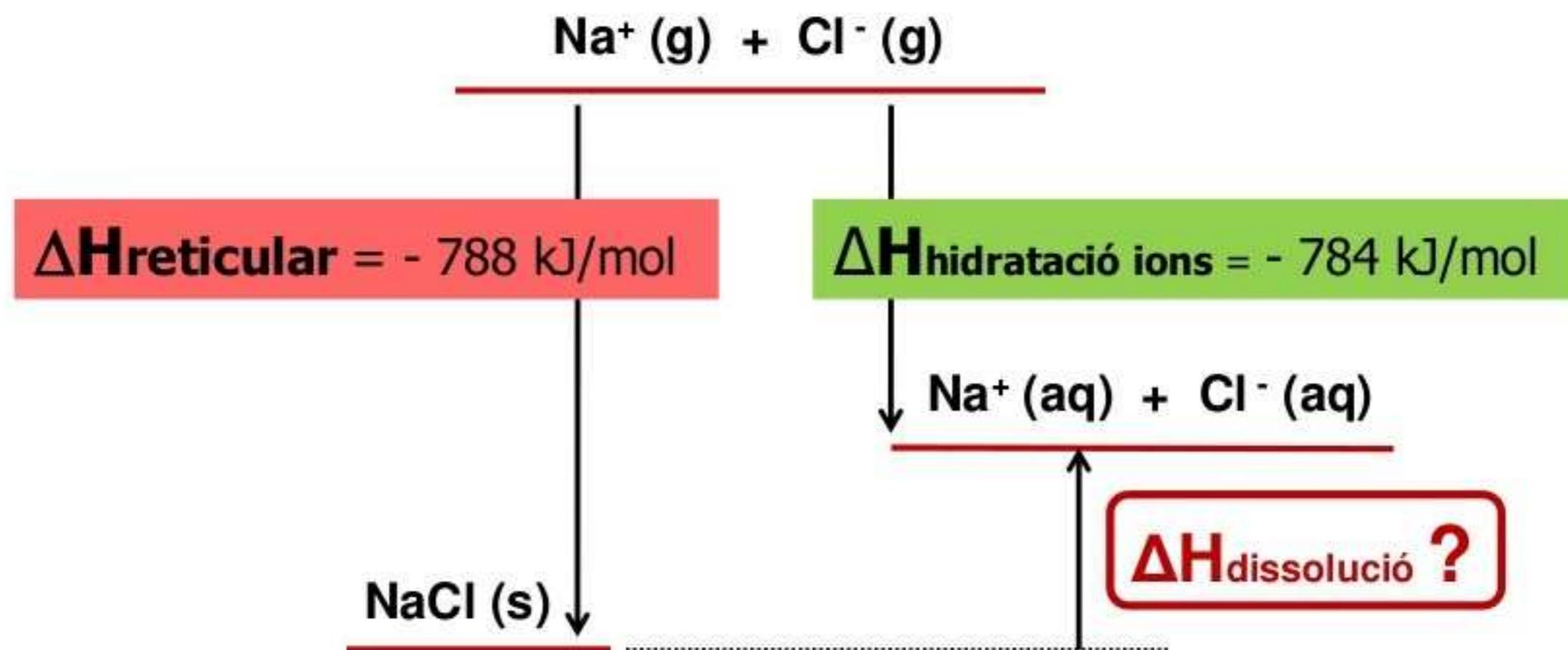
$\Delta H_{\text{dissolució}}$?



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{dissolució}} &= \Delta H_{\text{hidratació ions}} - \Delta H_{\text{reticular}} \\ &= (-2340) - (-2260) = -80 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

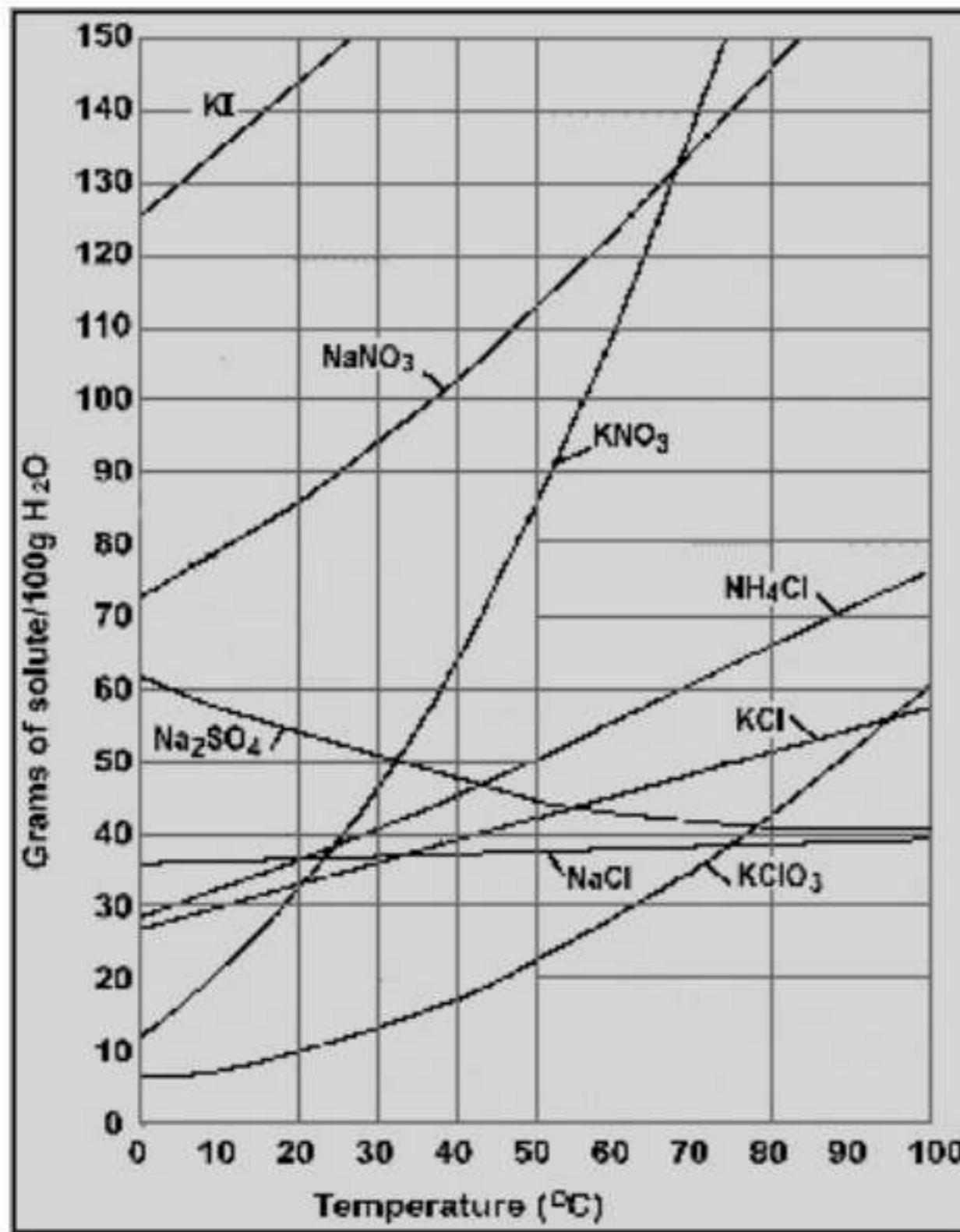
Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)

Determinació de l'entalpia de dissolució del NaCl
(procès endotèrmic)



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{dissolució}} &= \Delta H_{\text{hidratació ions}} - \Delta H_{\text{reticular}} \\ &= (-784) - (-788) = +4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Entalpia de dissolució ($\Delta H_{\text{dissolució}}$)



Corbes de solubilitat

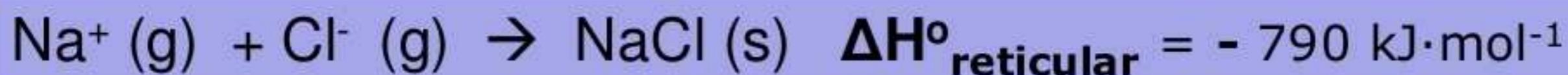
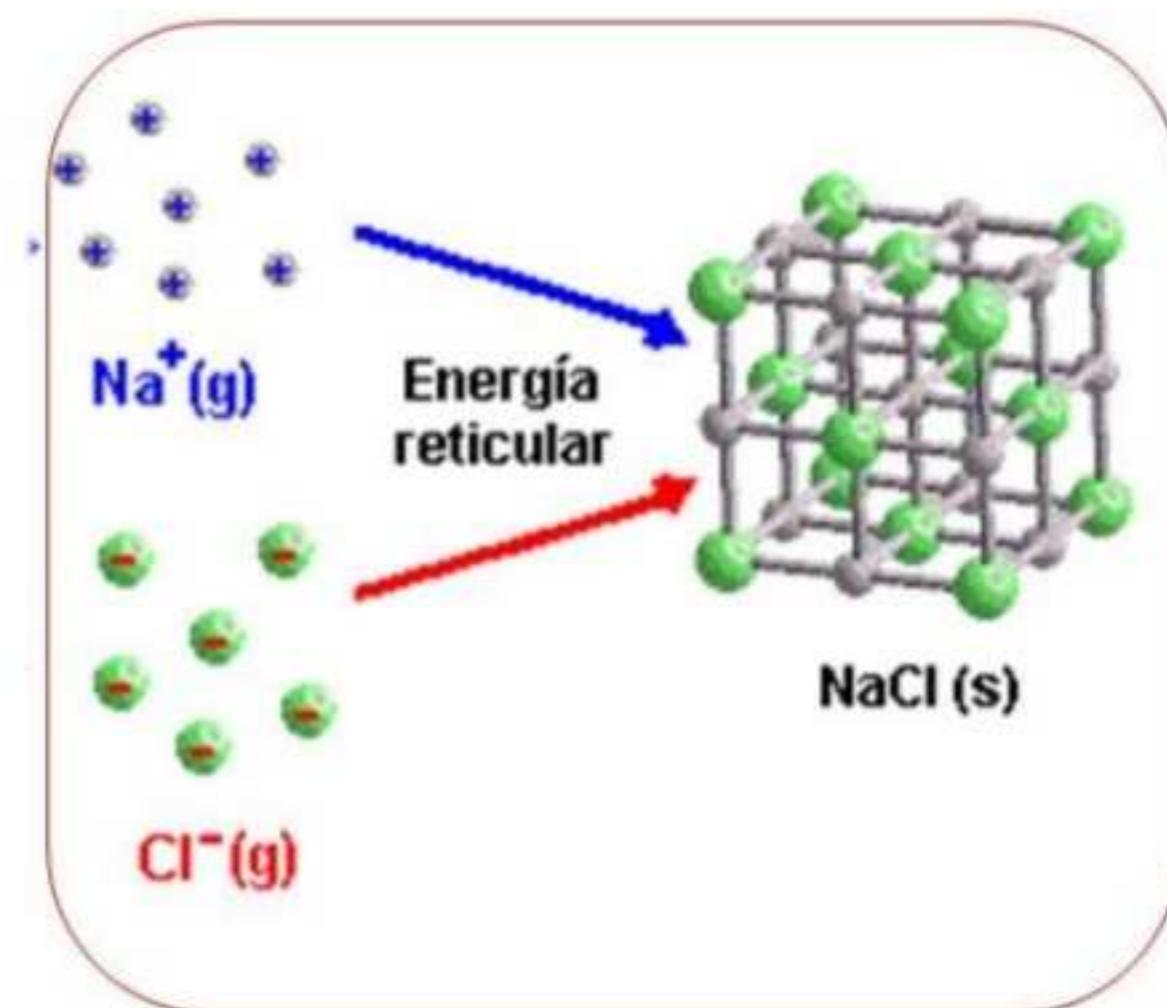
La majoria de sals incrementen la seva solubilitat amb la temperatura.

Pels compostos iònics amb **$\Delta H_{\text{dissolució}} > 0$** un augment de la T afavoreix la dissolució.

Si **$\Delta H_{\text{dissolució}} < 0$** un augment de la T disminueix la solubilitat.
(Príncipi de Le Chatelier).

Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

L'energia reticular ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$) es defineix com la variació d'entalpia de la reacció de **formació d'un mol d'un compost iònic sòlid a partir dels ions en estat gasós i en condicions estàndard.**



Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

L'energia reticular és l'**energia alliberada** ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}} < 0$) quan es forma l'estructura tridimensional d'un sòlid iònic.

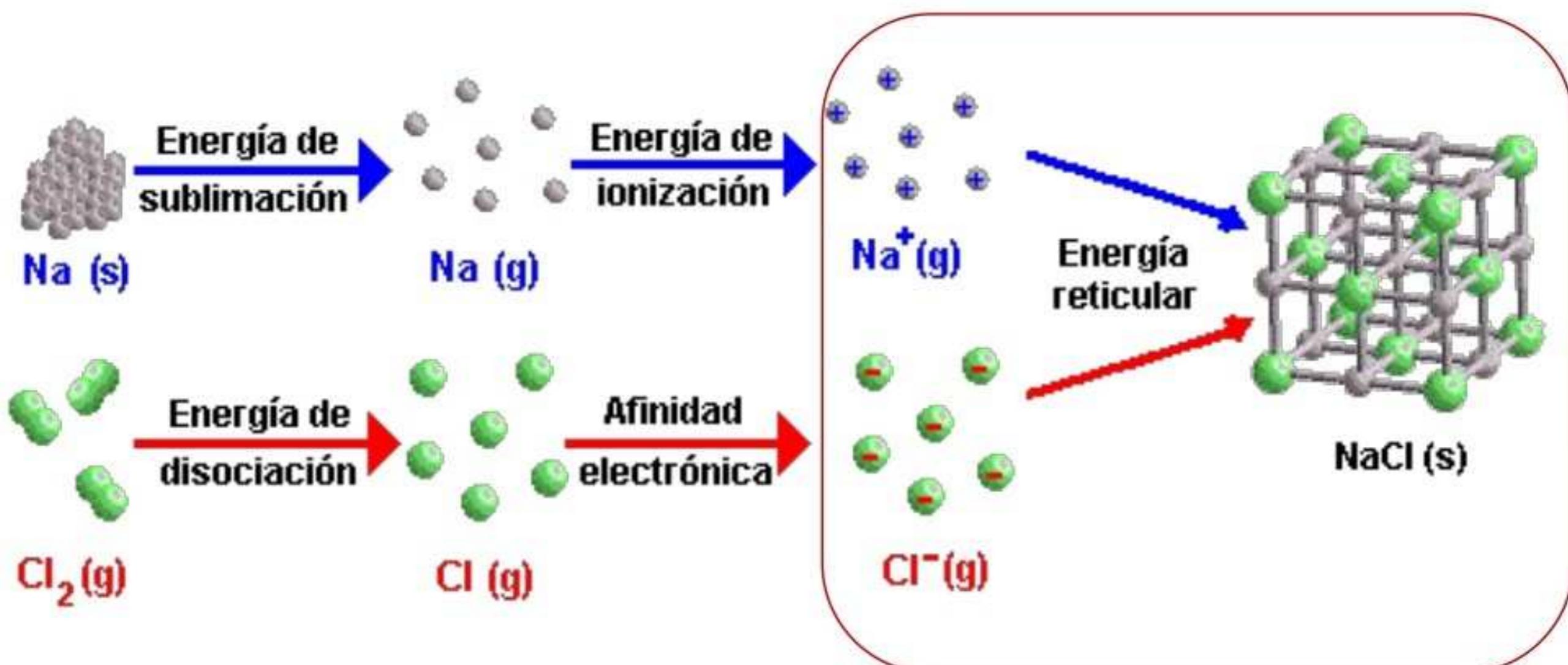
És una mesura de l'**estabilitat de la xarxa cristal·lina** i per tant quan més gran sigui l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$:

- Més alta serà la **duresa** i el **punt de fusió** del sòlid iònic
- Més baixa serà la seva **solubilitat** en aigua.

No és possible determinar-la directament, s'ha de recórrer a **cicles termodinàmics** i aplicar la **llei de Hess (cicle de Born-Haber)**

Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Determinació de l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (Cicle de Born-Haber)



Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Determinació de l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (Cicle de Born-Haber)



Max Born
(1882-1970)

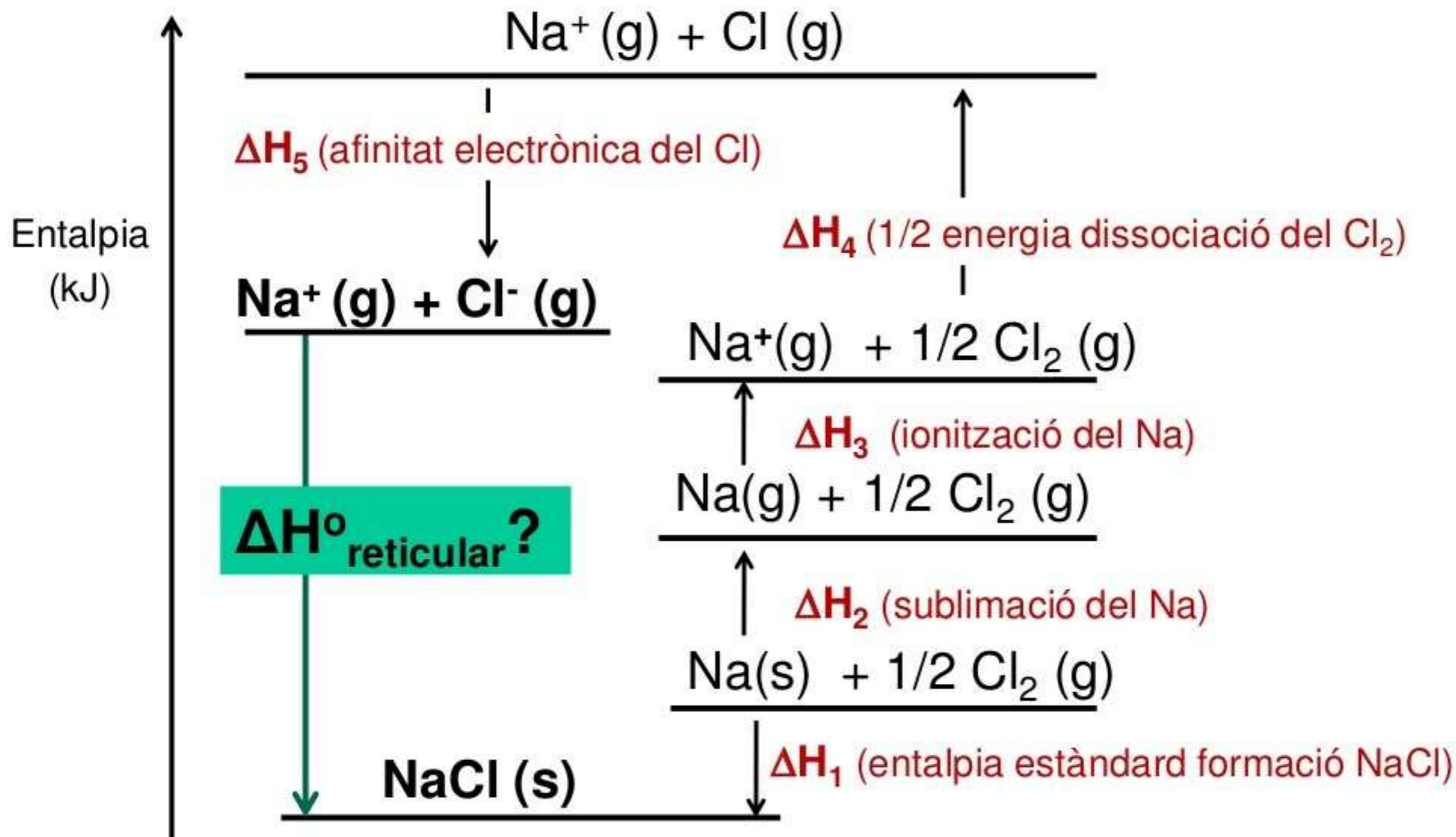


Fritz Haber
(1868-1934)



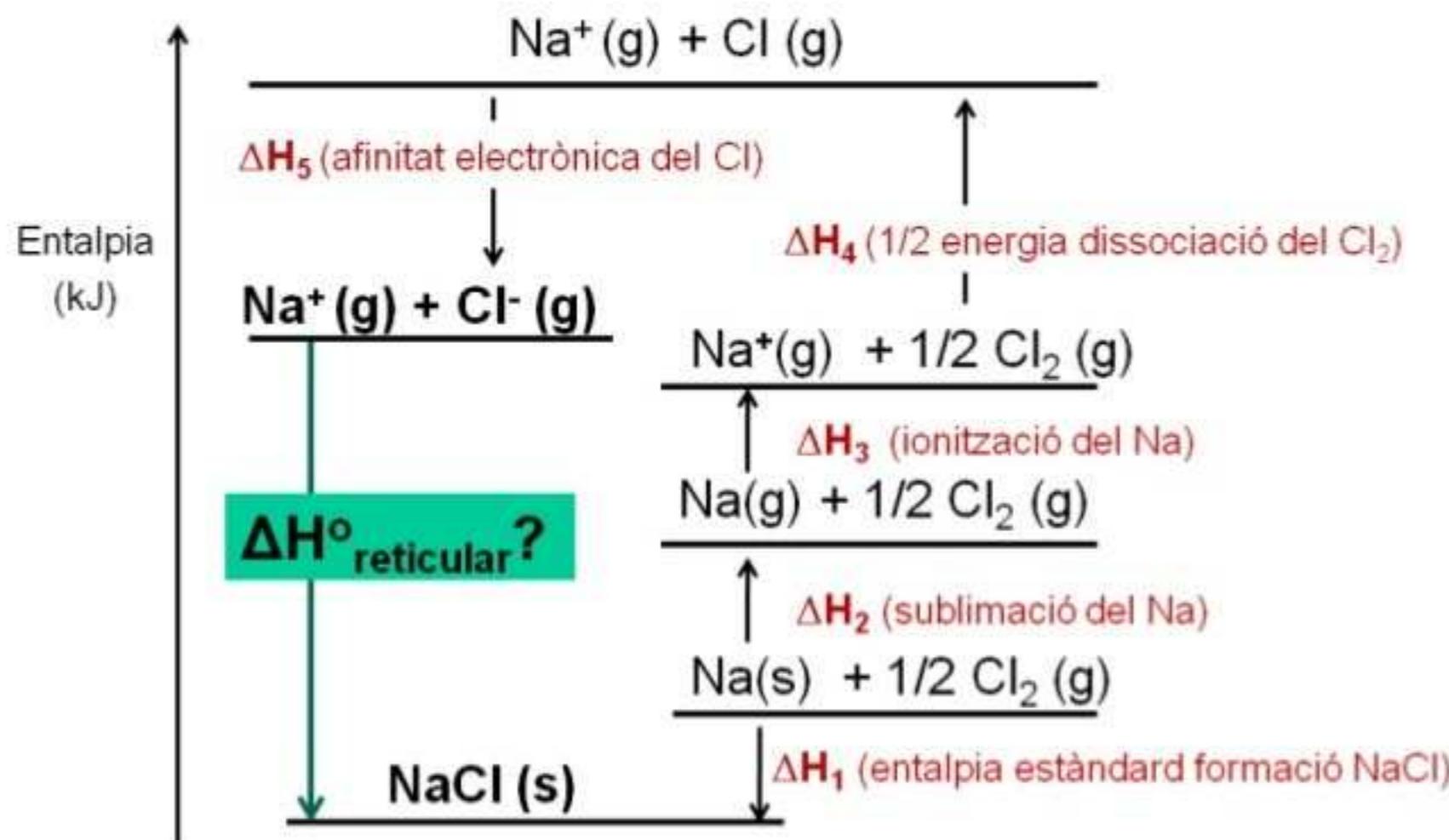
Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Determinació de l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (Cicle de Born-Haber)



Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Determinació de l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (Cicle de Born-Haber)



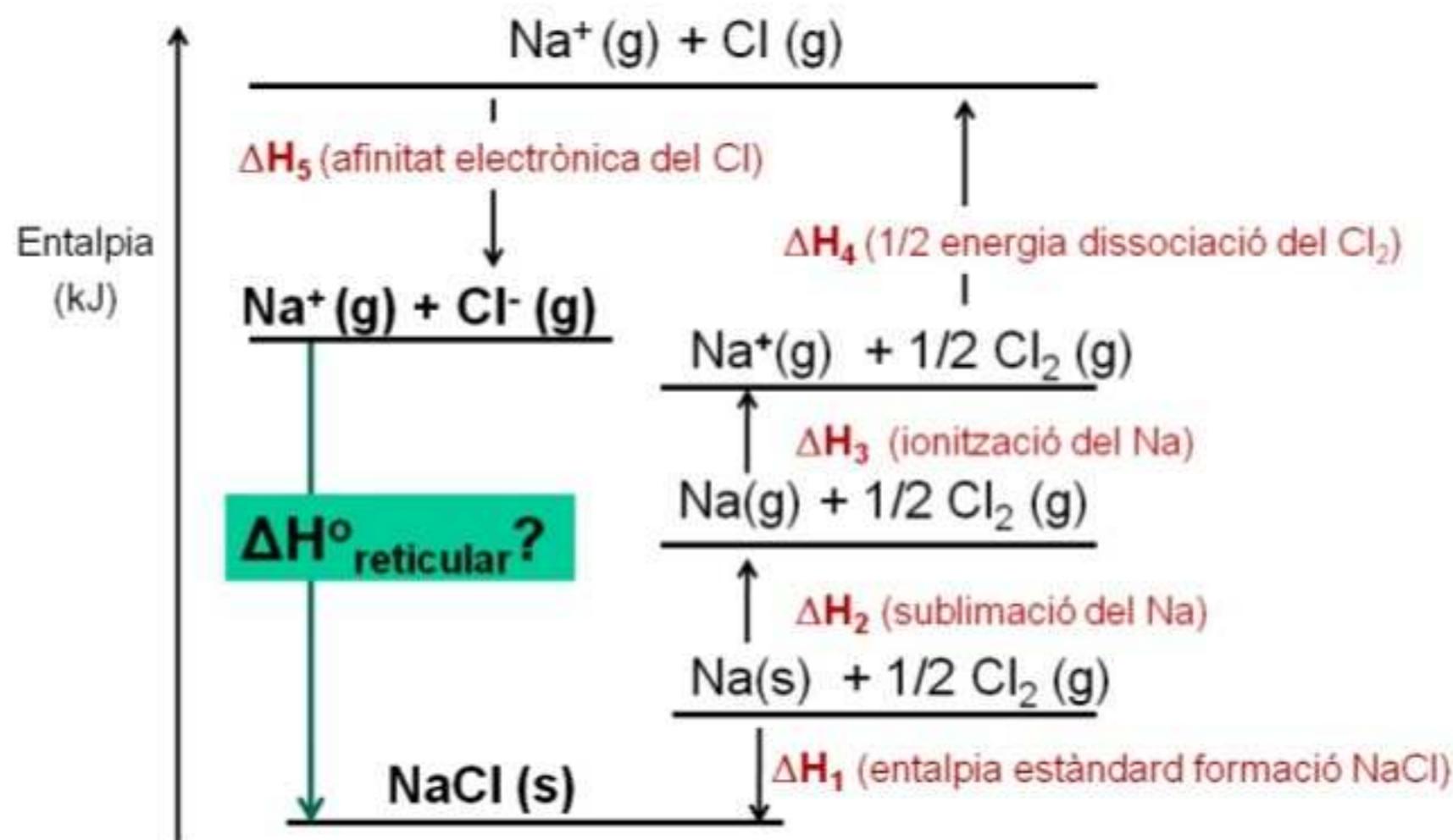
Si apliquem la llei de Hess al diagrama d'energia:

$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}} + \Delta H_5 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$$

Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Determinació de l' $\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$ (Cicle de Born-Haber)



$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$$

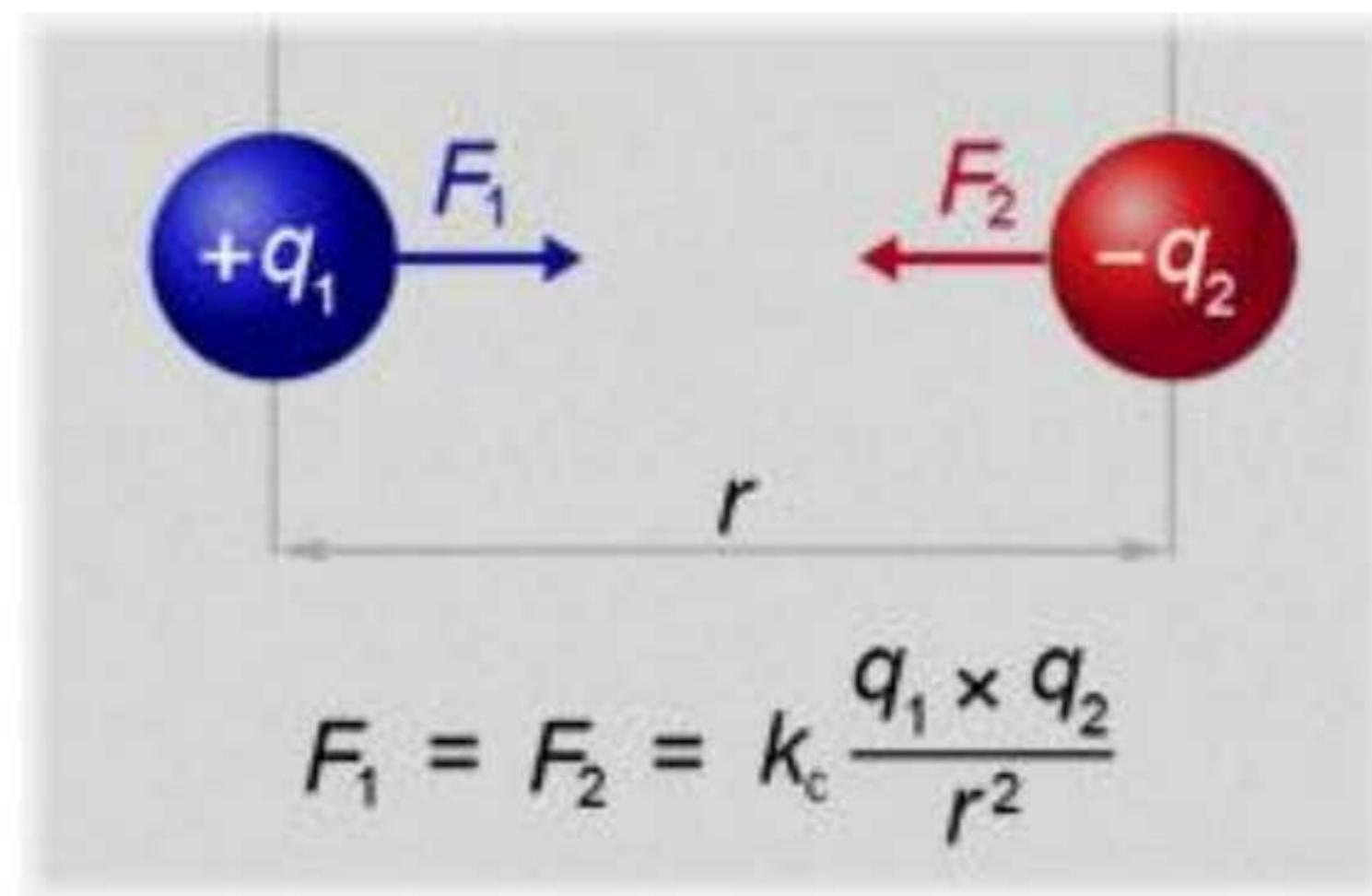
$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = -441 - 109 - 496 - 1/2 \cdot 244 - (-348)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reticular}} = -790 \text{ kJ/mol}$$

Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

Model electrostàtic del sòlid iònic (Llei de Coulomb)

L'energia reticular també està relacionada amb la **força d'atracció entre els ions** del compost iònic. Aquesta atracció depèn, segons el **model electrostàtic del sòlid iònic (Llei de Coulomb)**, de la càrrega dels ions (q) i de la distància que els separa (r).



Energia reticular d'un compost iònic ($\Delta H^\circ_{\text{reticular}}$)

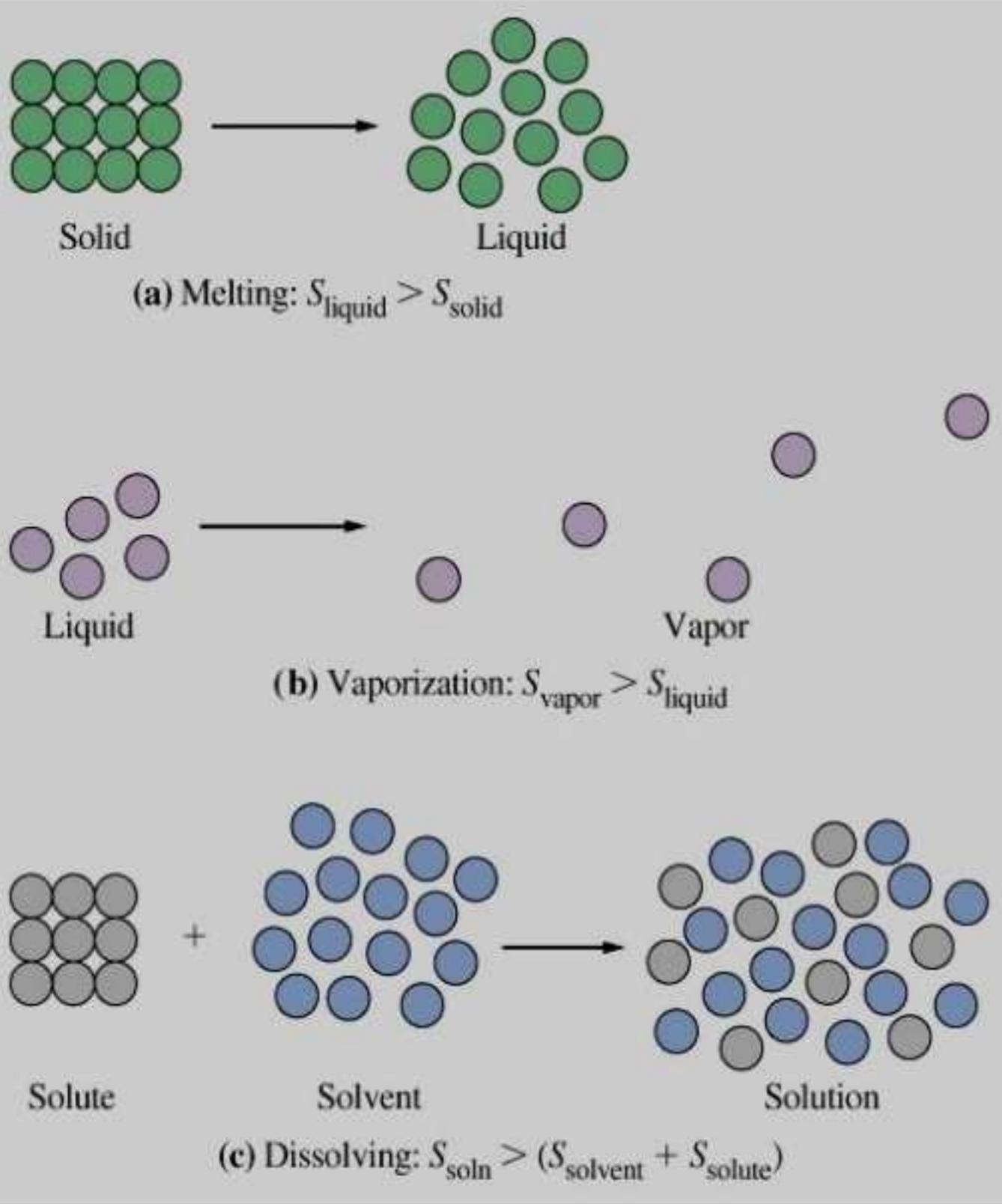
Model electrostàtic del sòlid iònic (llei de Coulomb)

Com més alta sigui la **càrrega dels ions** i més petita la distància entre ells (**radi dels ions** més petit), hi haurà més força d'atracció (**energia reticular més elevada**).

Ió	Radi iònic (pm)	Compost iònic	Energia reticular (kJ/mol)
Li^+	76	LiCl	- 848
Na^+	102	NaCl	- 780
K^+	138	KCl	- 711
Rb^+	152	RbCl	- 685
Cs^+	187	CsCl	- 661



Entropia (S)



És una **funció d'estat** que mesura el **grau de desordre molecular**.

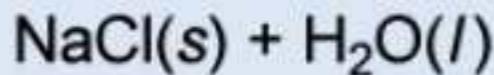
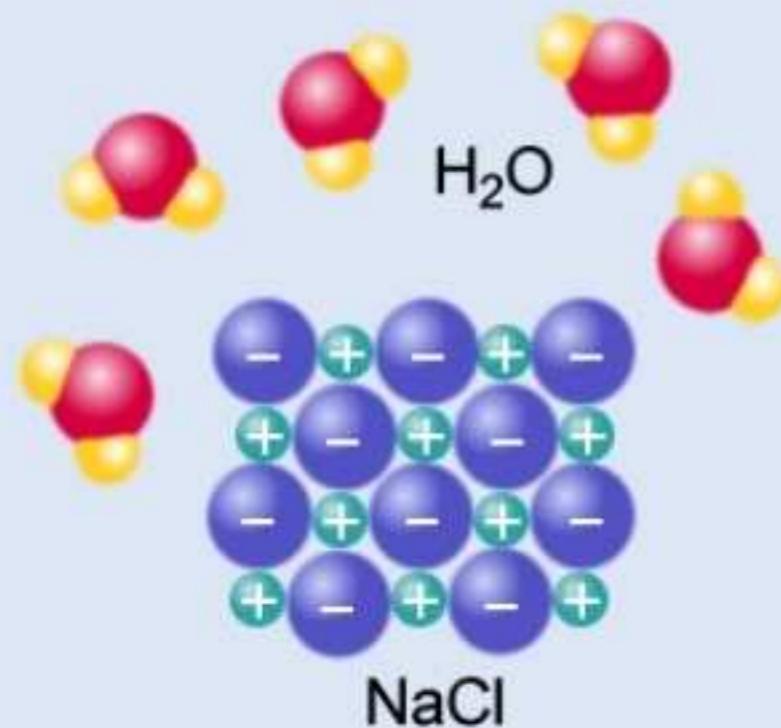
L'entropia augmenta quan el sistema es desordena, i disminueix quan augmenta l'ordre molecular.

Entropia (S)

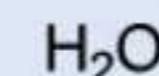
L'entropia augmenta quan el sistema es desordena, i disminueix quan augmenta l'ordre molecular.

Dissolution of NaCl increases entropy

Less randomness
(less entropy)



More randomness
(more entropy)



Entropia (S)

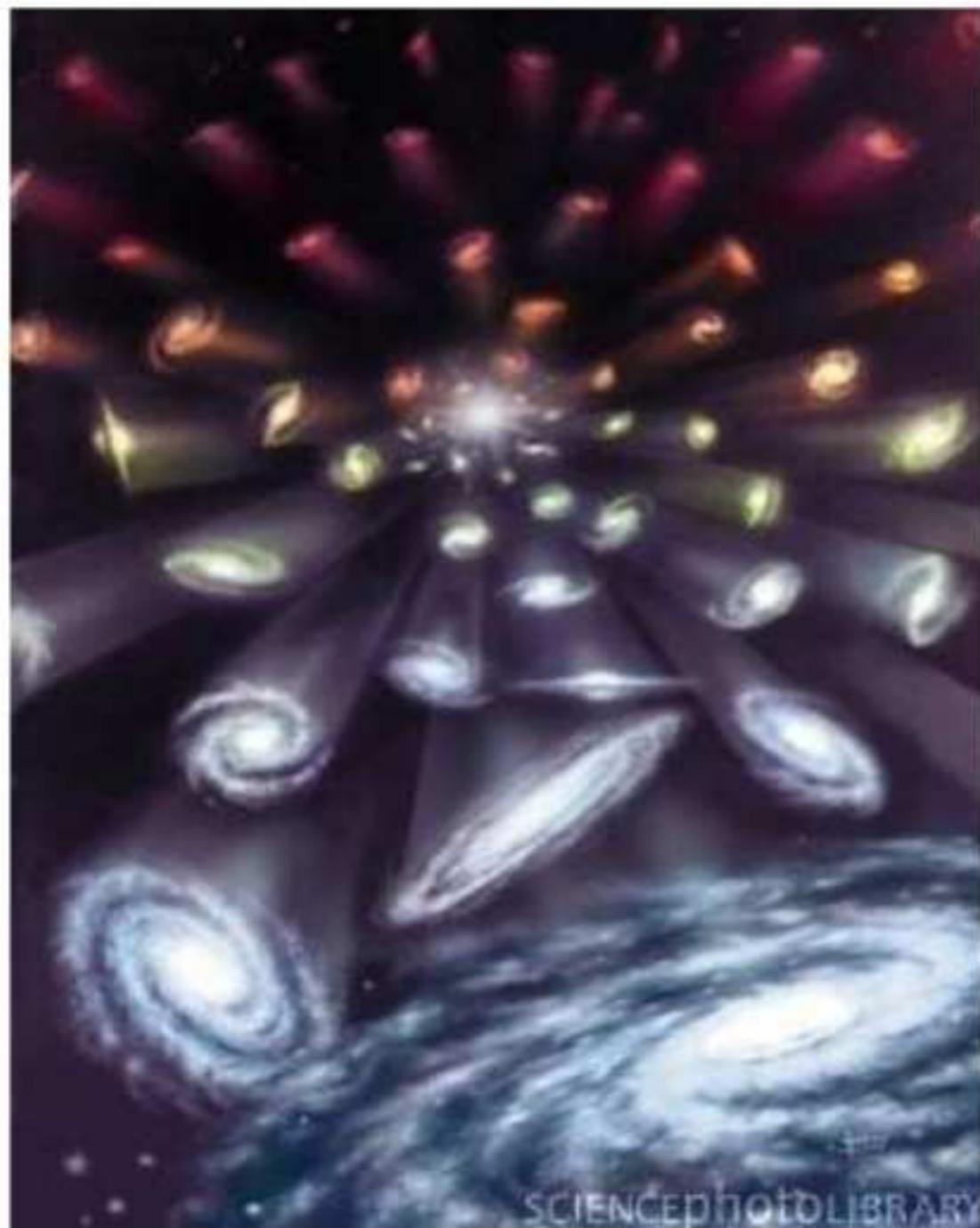
Hi ha **molts estats microscòpics** compatibles amb un **estat macroscòpic**.

L'**entropia** és una **mesura del nombre d'estats microscòpics** associats amb un estat macroscòpic determinat



Un **sistema desordenat** és **més probable** que un sistema ordenat perquè té més estats microscòpics possibles.

Segon principi de la termodinàmica

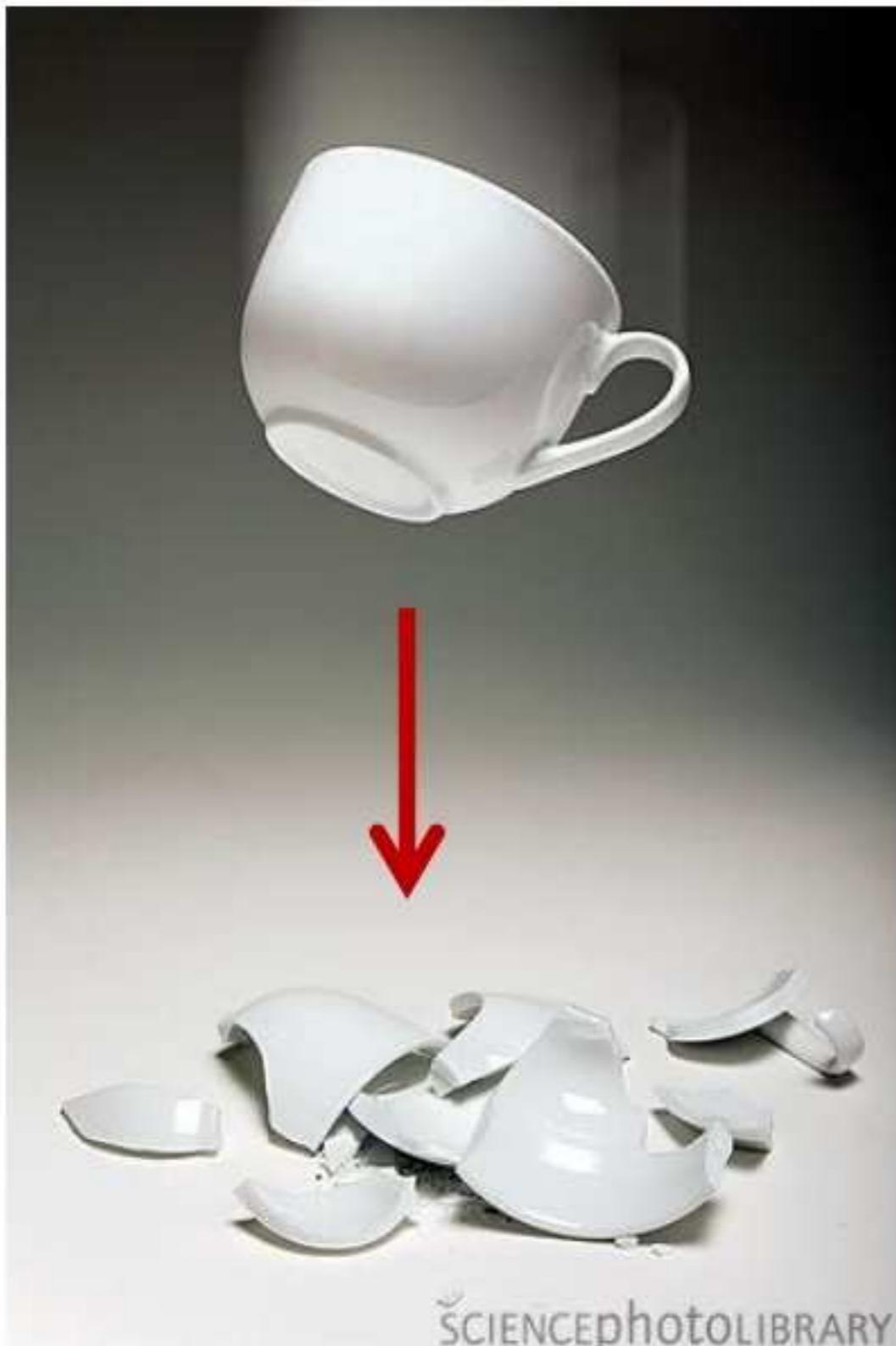


L'univers tendeix a l'estat de **màxim desordre**.

Els **processos espontanis** (possibles termodinàmicament) són aquells en que **augmenta l'entropia total de l'univers**

$$\Delta S_{\text{univers}} > 0$$

Segon principi de la termodinàmica



L'**entropia** és també coneguda com la **fletxa del temps termodinàmica**.

Segons el **segon principi de la termodinàmica**, els processos que tenen lloc de manera espontània són aquells en què augmenta l'entropia (el desordre) de l'univers.

Segon principi de la termodinàmica

$$\Delta S_{\text{univers}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$$

En els processos espontanis sempre augmenta l'entropia de l'univers, però l'entropia del sistema pot augmentar o disminuir.

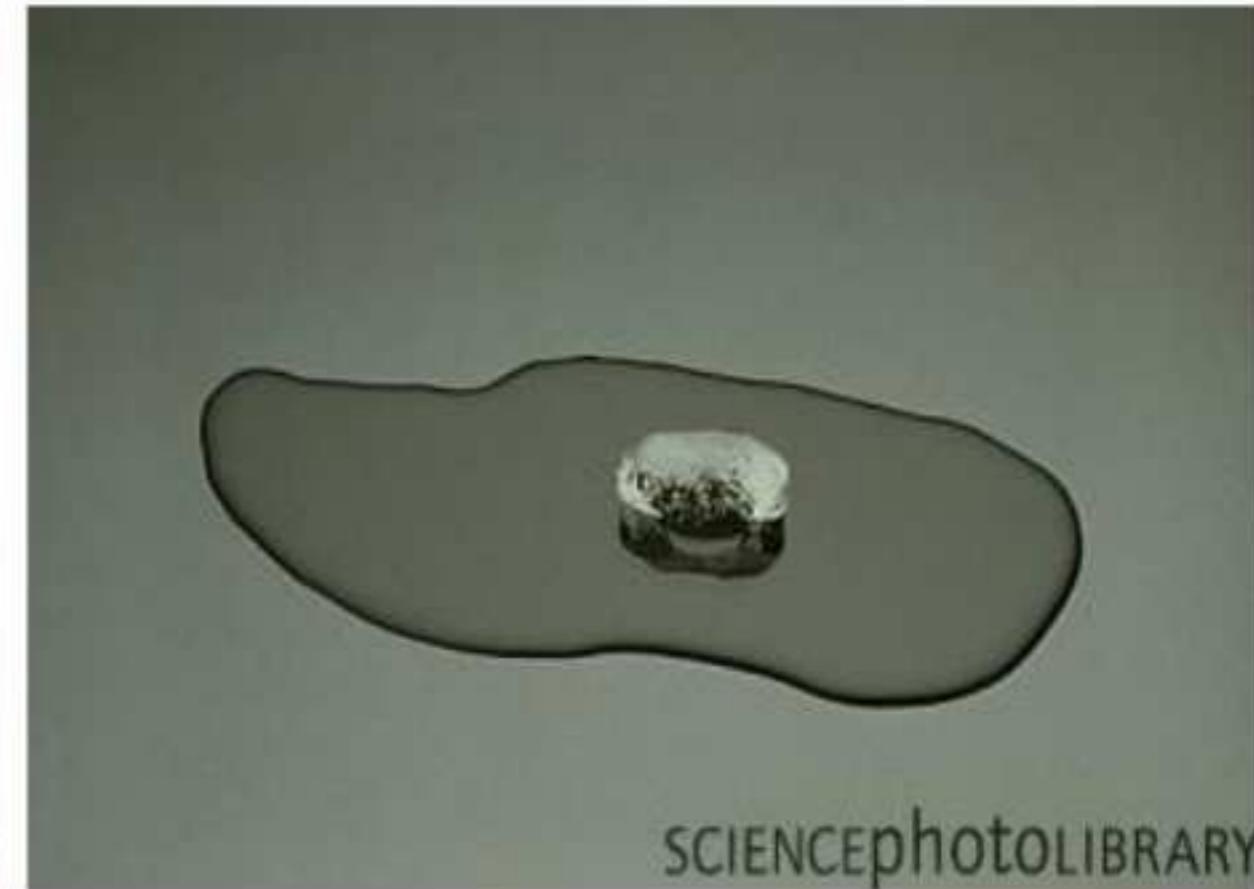
Segon principi de la termodinàmica

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$$

Exemples de **processos espontanis** en que **augmenta l'entropia del sistema ($\Delta S_{\text{sistema}} > 0$)**.



Difusió

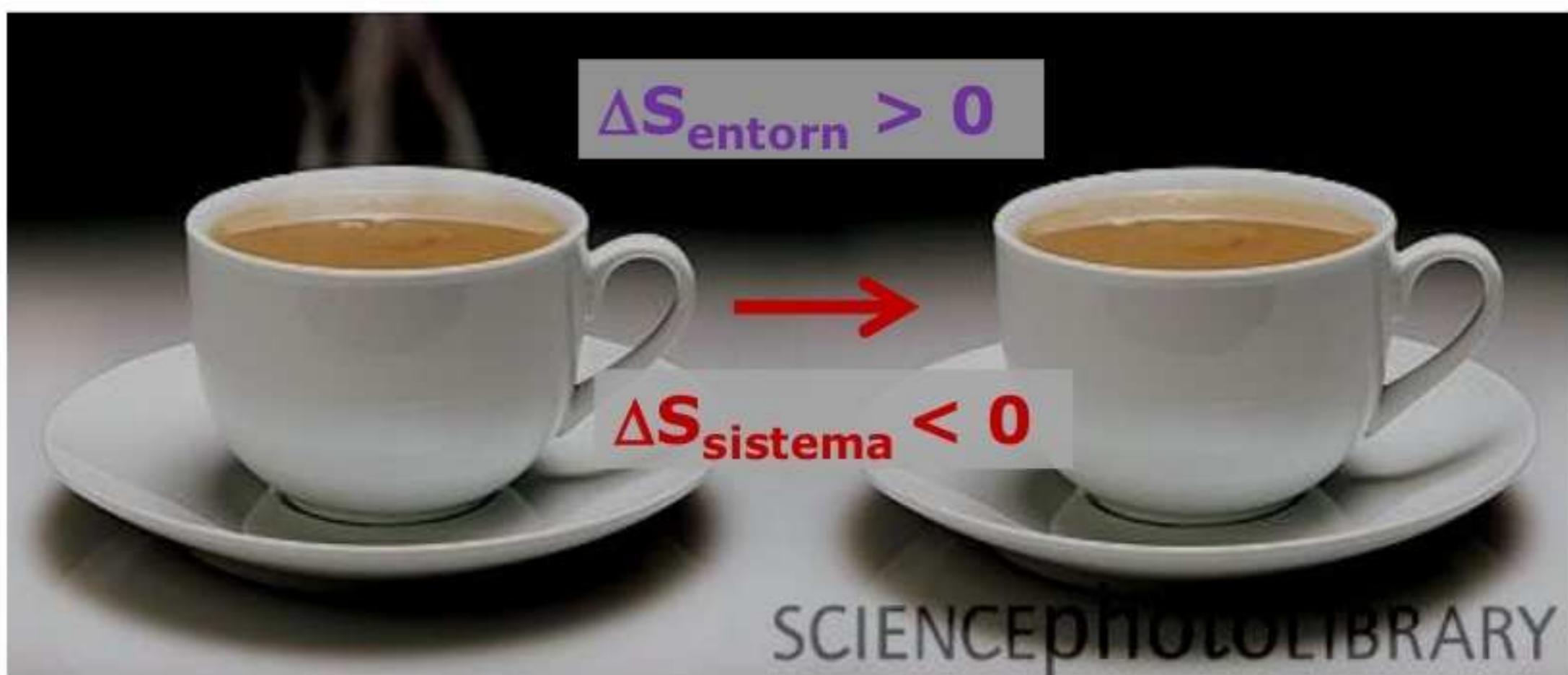


Fusió

Segon principi de la termodinàmica

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$$

En un **procés espontani** pot passar que l'**entropia del sistema** disminueixi (quedi més ordenat) però a costa d'augmentar l'**entropia de l'entorn** (i per tant la de l'univers).



Segon principi de la termodinàmica

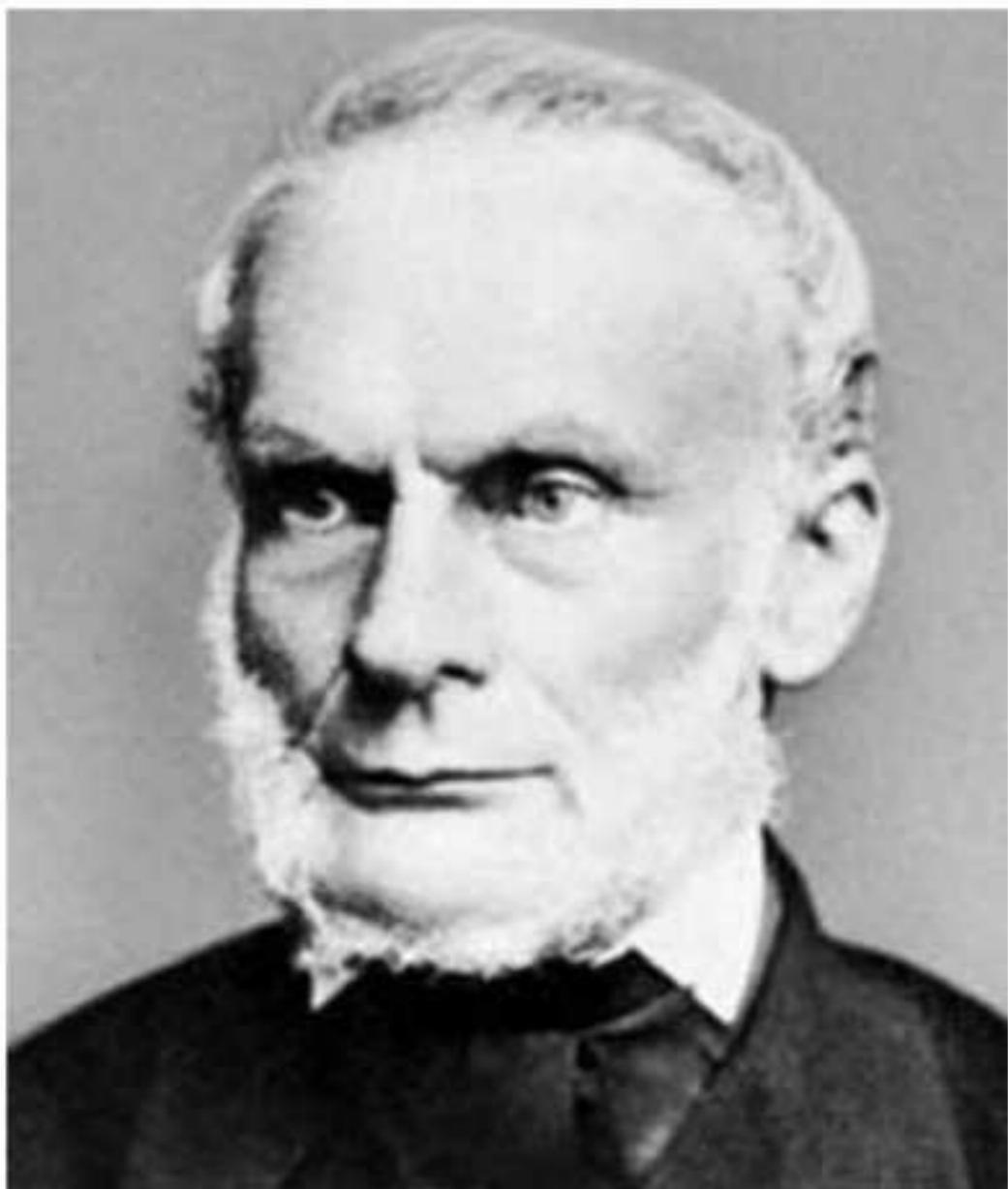
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$$

En un procés espontani pot passar que l'**entropia del sistema** disminueixi (quedi més ordenat) però a costa d'augmentar l'**entropia de l'entorn** (i de l'univers).



Evaporació de l'aigua en les salines

Segon principi de la termodinàmica



Rudolf Clausius
1822-1888



R. Clausius va establir el **segon principi de la termodinàmica** i va definir el concepte d'**entropia**.

Segon principi de la termodinàmica

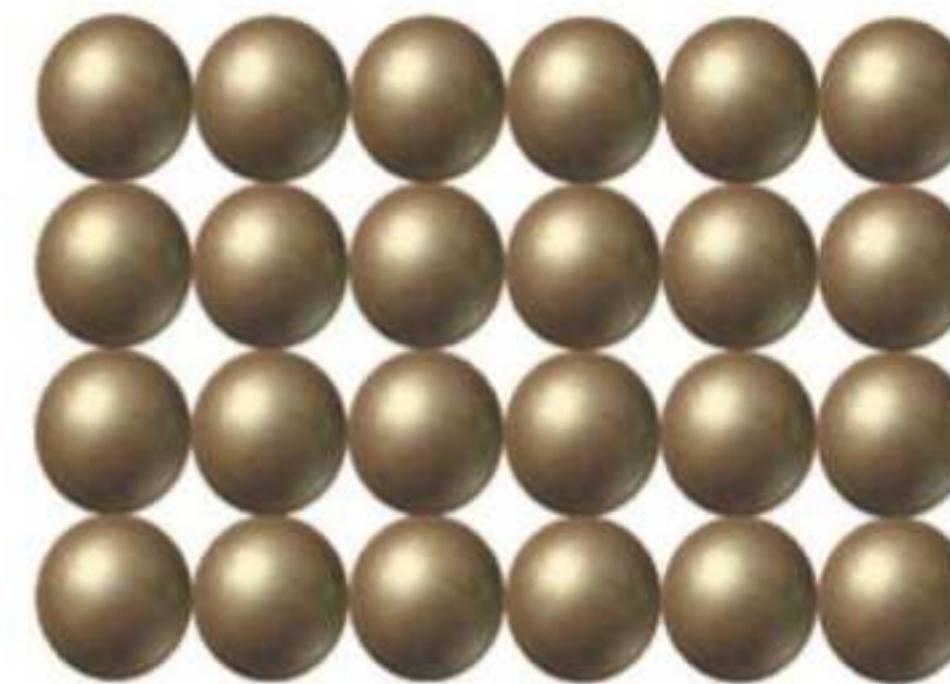
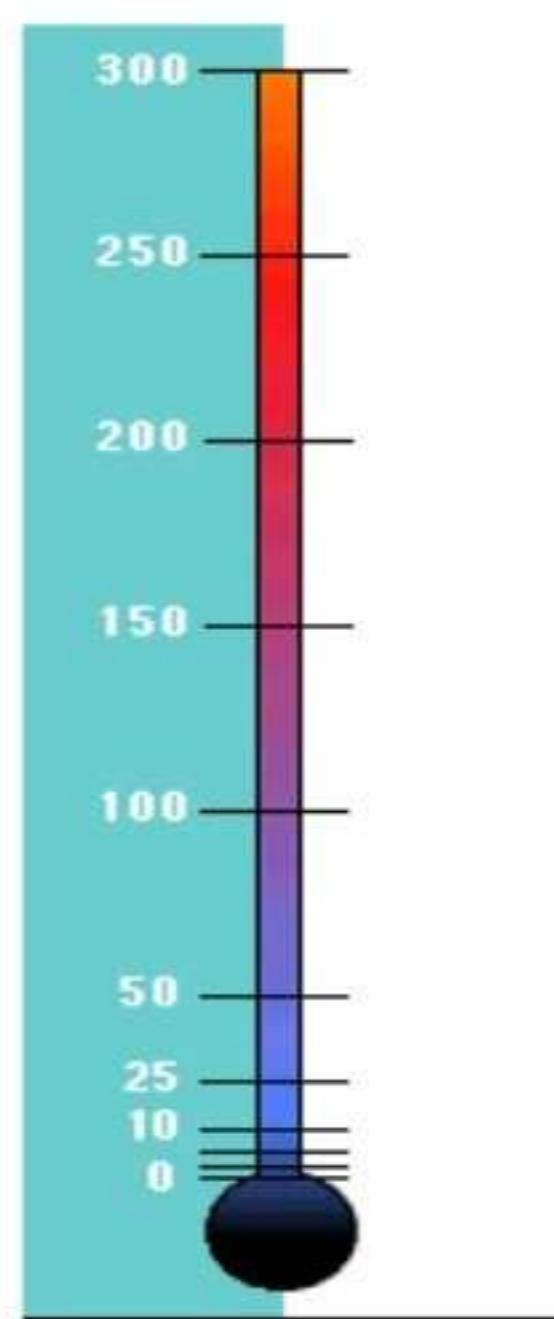
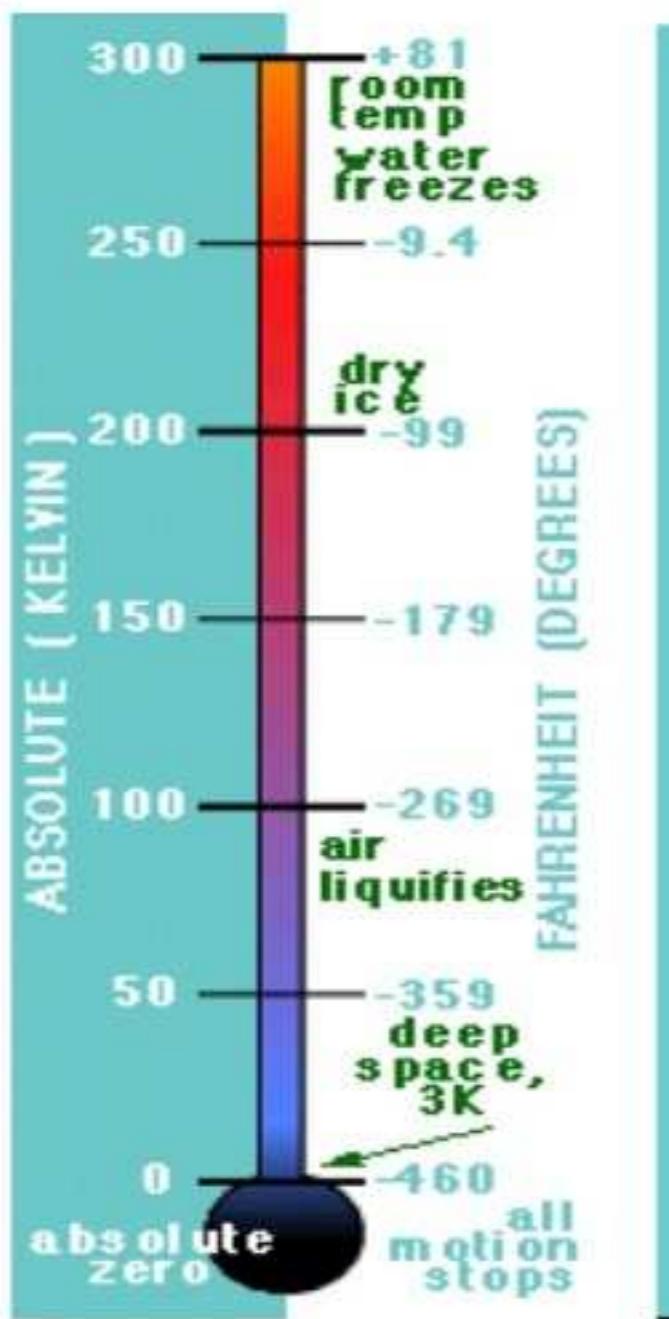
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} > 0$$



Procés “espontani” ?

Tercer principi de la termodinàmica

Una substància sòlida cristal·lina pura perfectament ordenada i a la temperatura de 0 K té una entropia zero.



$$S(T = 0 \text{ K}) = 0$$

Quan augmenta la temperatura s'incrementa l'entropia de la substància.

Tercer principi de la termodinàmica

Això permet tenir **entropies absolutes estàndard (S°)**

Càcul de la variació d'entropia d'una reacció

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \cdot S^\circ \text{ (productes)} - \sum n_r \cdot S^\circ \text{ (reactius)}$$

 S° (J/mol·K)

Ca (s)	41
Ca (g)	154
H_2O (s)	48
H_2O (l)	70
H_2O (g)	184

En general es compleix que

S° sòlid < S° líquid < S° gas



Entalpia lliure de Gibbs (G)

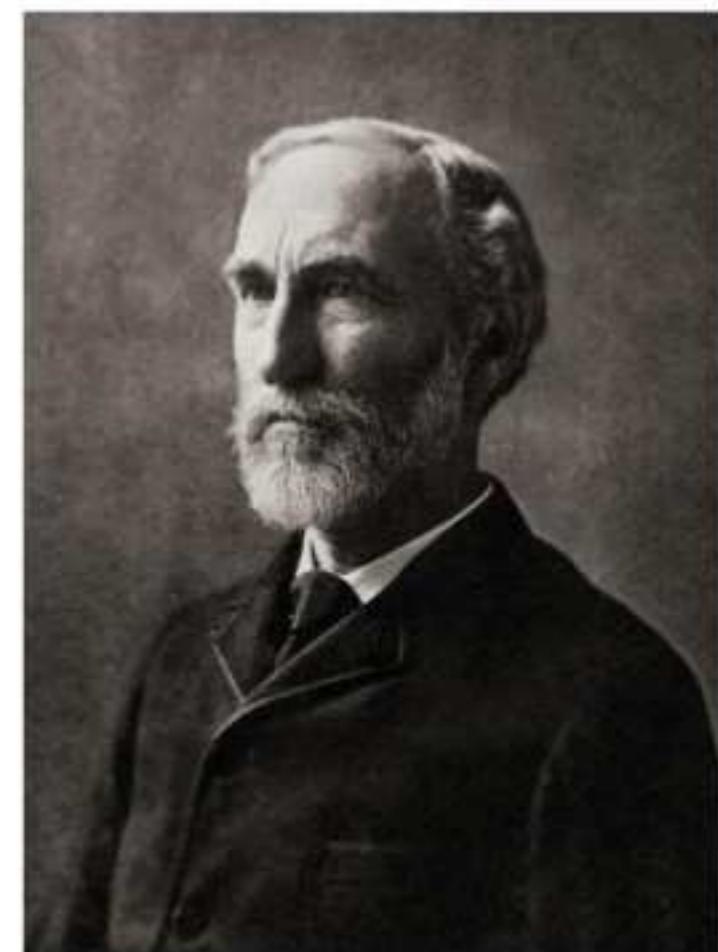
És una **funció d'estat** que ens proporciona un **criteri d'espontaneïtat de les reaccions** que només depèn de les propietats del sistema (no com $\Delta S_{\text{univers}} > 0$ que també depèn de ΔS_{entorn}).

L'**entalpia lliure o energia lliure de Gibbs** es defineix com:

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

Variació de G (a P i T constants):

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



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)



Criteri d'espontaneïtat de les reaccions

- Si $\Delta G < 0$ $R \rightarrow P$
Procés irreversible (espontani)
Reacció exergònica
- Si $\Delta G > 0$ $R \leftarrow P$
Procés no espontani (l'espontani és l'invers)
Reacció endergònica
- Si $\Delta G = 0$ $R \leftrightarrow P$
Procés reversible (equilibri)

Una **reacció espontània** és una **reacció possible** termodinàmicament.

Criteri d'espontaneïtat de les reaccions



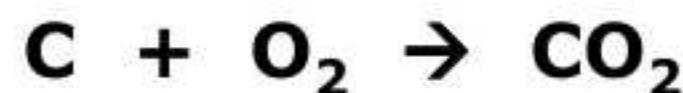
SCIENCEPHOTOLIBRARY



SCIENCEPHOTOLIBRARY

Que una reacció sigui **espontània** vol dir que és **possible**, però pot ésser tan **lenta** que no s'hi noti cap canvi.

Per exemple, **la combustió del carbó és espontània**, tanmateix, si no iniciem la reacció amb una espurna, el carbó pot mantenir-se en contacte amb l'oxigen de l'aire durant molt de temps sense reaccionar.



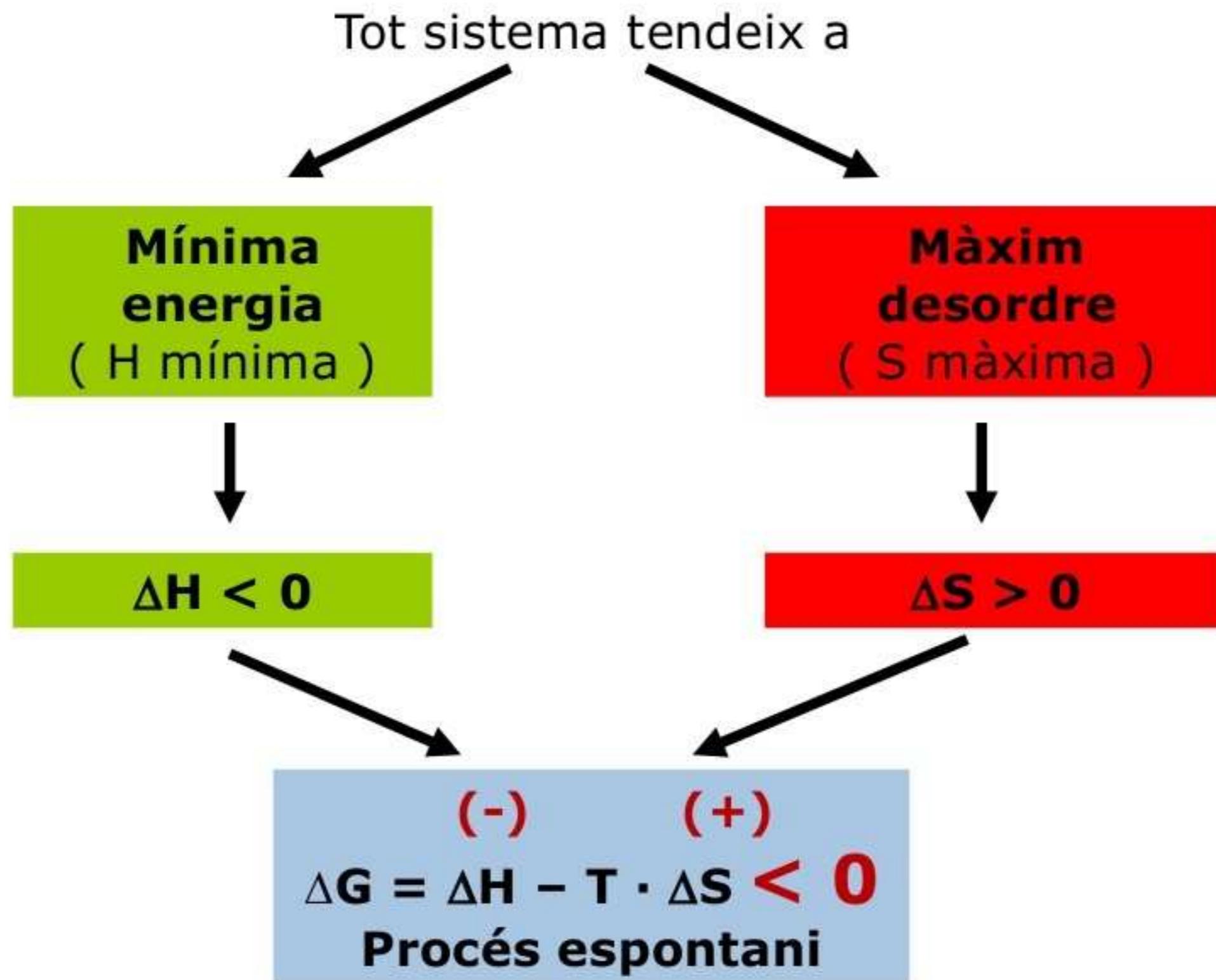
Criteri d'espontaneïtat de les reaccions



La **termodinàmica** ens permet saber si una reacció és espontània ($\Delta G < 0$) o no.

La **cinètica química** ens informarà de la **velocitat de la reacció** i dels factors que la modifiquen.

Criteri d'esportaneïtat de les reaccions



Criteri d'espontaneïtat de les reaccions

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

ΔH	ΔS	ΔG	Esportani
-	+	-	Sí
-	-	- si $ \Delta H > T\Delta S $ (T baixes)	Sí
		+ si $ \Delta H < T\Delta S $ (T altes)	No
+	+	+ si $ \Delta H > T\Delta S $ (T baixes)	No
		- si $ \Delta H < T\Delta S $ (T altes)	Sí
+	-	+	No

Càlcul de ΔG

Métode 1

A partir de dades de ΔH i ΔS

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

Métode 2

A partir de dades d'entalpies lliures estàndard de formació (ΔG°_f)

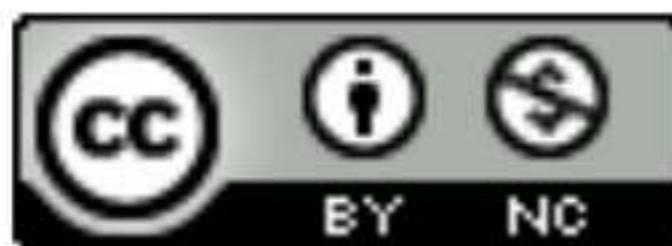
$$\Delta G^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G^\circ_f \text{ (productes)} - \sum n_r \cdot \Delta G^\circ_f \text{ (reactius)}$$

Hi ha taules amb les dades de ΔG°_f per a diverses substàncies.





José Ángel Hernández Santadaría
jherna24@xtec.cat



"Termodinàmica química" de José Ángel Hernández Santadaría està subjecta a una llicència de [Reconeixement-NoComercial 3.0 No adaptada de Creative Commons](#)

