

BLOC 7. TERMODINÀMICA I EQUILIBRI QUÍMIC

Organització del BLOC 7

7.1 PRINCIPIS DE LA TERMODINÀMICA. TERMOQUÍMICA	5
7.1.1. Introducció	5
7.1.2. Principis de la termodinàmica	8
7.1.2.1. Entalpia	13
7.1.2.2. Entropia	23
7.1.2.3. Entalpia lliure o energia lliure de Gibbs	25
7.1.2.4. Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri químic	30
Apèndix I	33
Què cal saber?	33
Què cal saber fer?	33
Lectures recomanades	34
7.2 EQUILIBRI QUÍMIC	37
7.2.1. Què és l'equilibri químic? Com s'arriba a l'equilibri químic?	37
7.2.2. Aspectes quantitius de l'equilibri: constant d'equilibri K_C	39
7.2.3. La constant d'equilibri termodinàmica. El concepte d'activitat	42
7.2.4. Condicions de no equilibri. Quocient de reacció Q	44
7.2.5. Sistemes homogenis gasosos. Relació entre les diferents constants d'equilibri. K_C , K_P i K_X	47
7.2.6. Equilibris en sistemes heterogenis	49
7.2.7. Bases termodinàmiques de l'equilibri químic. Relació entre ΔG i K	51
7.2.8. Variació de la constant amb la temperatura. Equació de van't Hoff	52
7.2.9. Altres factors que afecten l'equilibri: principi de Le Châtelier-Braun	53
Apèndix II	57
Què cal saber?	57
Què cal saber fer?	57
Paraules clau	58
Lectures recomanades	58

7.1 PRINCIPIS DE LA TERMODINÀMICA. TERMOQUÍMICA

7.1.1. Introducció

La termodinàmica clàssica o de l'equilibri s'ocupa dels canvis d'energia que tenen lloc en les transformacions dels sistemes a nivell macroscòpic, i també de les relacions que hi ha entre les diferents formes d'energia intercanviades. Les relacions entre les propietats macroscòpiques dels sistemes en equilibri s'estudien sense tenir en compte l'estructura de la matèria a escala microscòpica. Tanmateix, les propietats macroscòpiques dels sistemes es poden obtenir a partir de les propietats microscòpiques de les seves partícules constituents, fent ús de mètodes estadístics que s'estudien en la termodinàmica o mecànica estadística.

En aquest tema tractarem la termodinàmica de l'equilibri, la qual es fonamenta en tres principis que sorgeixen de la generalització de les relacions d'interconversió entre la calor i el treball que es manifesten a nivell macroscòpic en els processos fisicoquímics dels sistemes. A partir d'aquests principis s'estableixen els criteris que permeten esbrinar si un procés determinat pot o no produir-se espontàniament. Un cop vistos els principis fonamentals de la termodinàmica de l'equilibri ens centrarem en la termoquímica, que s'ocupa de l'estudi energètic de les reaccions químiques en què unes espècies, els reactius, es transformen en unes altres, els productes, i que ens permetrà explicar el concepte d'equilibri per a una determinada reacció.

Abans d'estudiar els principis generals de la termodinàmica i les seves conseqüències, considerarem alguns conceptes i definicions per familiaritzar-nos amb la terminologia específica.

Sistemes termodinàmics

L'objecte d'estudi en termodinàmica s'anomena *sistema termodinàmic* i es defineix com la porció de l'*univers* (el tot) en la qual se centra el nostre interès. Un sistema està separat de la resta de l'univers per una frontera real o imaginària anomenada *paret*. La porció de l'univers que pot interaccionar d'una manera o altra amb el sistema s'anomena *medi*, ambient o voltants. Si bé en principi l'univers comprèn tot el que existeix, a la pràctica només inclou els voltants immediatament pròxims al sistema i que interaccionen amb ell.

Un sistema pot ser tant simple o complex, o tant gran o petit, com un vulgui sempre que estigui definit de manera precisa. Així, per exemple, pot ser tan petit (sistema microscòpic) com ho és una cèl·lula o fins i tot un dels seus components, si el que es pretén estudiar és el canvi d'energia d'un procés metabòlic o enzimàtic; o tan gran (sistema macroscòpic) com la Terra i l'atmosfera que l'envolta, si del que es tracta és d'estudiar l'intercanvi d'energia que dóna lloc a l'existència de l'efecte hivernacle. Quan s'observa una reacció al laboratori, normalment el sistema el constitueixen les substàncies que reaccionen, mentre que els voltants els integren el recipient en el qual estan

contingudes, l'atmosfera que envolta el recipient o el bany termostàtic en el qual eventualment pot estar submergit.

Un sistema termodinàmic pot ser:

- **Aïllat**, si no intercanvia energia ni matèria amb el medi. Un sistema aïllat no interacciona amb el medi; considerarem que té parets rígides que també l'aïllen tèrmicament del medi. Una bona aproximació a un sistema termodinàmic aïllat ho és una dissolució de cafè calent situada a l'interior d'un termos. En aquest cas, el tap impedeix l'evaporació (bescanvi material) i la construcció especial del recipient, amb una paret doble en la qual s'ha fet el buit, evita que hi hagi un intercanvi de calor amb l'exterior.
- **Tancat**, si intercanvia energia amb el medi però no matèria. Un sistema tancat té una quantitat fixa de matèria, però pot intercanviar energia amb els voltants. Com a exemple podem considerar una compresa de fred per a tractar les lesions dels atletes.
- **Obert**, si intercanvia energia i matèria amb el medi. Un sistema obert pot bescanviar matèria i energia amb els voltants. Una tassa de cafè que desprèn calor a l'atmosfera i emet vapor d'aigua és un exemple de sistema termodinàmic obert.

La paret que separa els sistemes tancat o obert dels seus medis pot ser *adiabàtica*, quan no permet el pas de la calor, o bé *diatèrmica* o *diatèrmana*, quan ho permet.

Exercici 7.1. Definiu sistema, entorn i univers. Quins tipus de sistemes coneixeu i en què es diferencien?

Estat d'un sistema. Funcions o variables d'estat

Un sistema termodinàmic està perfectament descrit quan se li assignen els valors de certes magnituds que es coneixen com *funcions d'estat*. Una **funció d'estat**, també anomenada **variable d'estat**, és una propietat del sistema que té un valor definit per a cadascun dels seus estats i que és independent del procés seguit per assolir cada estat. Les funcions d'estat tenen propietats o característiques importants:

- Quan per a un sistema concret es fixen els valors d'unes quantes funcions d'estat (normalment dues o tres), automàticament queden fixats els valors de tota la resta.

Com a il·lustració podem recordar que en l'estudi del comportament dels gasos ideals, quan a n mols de gas ideal s'assigna un valor al volum V i a la temperatura T , el valor de la pressió ha de ser necessàriament el que resulta de la relació $P = nRT/V$. Per aquesta raó, anomenem aquesta fórmula *equació d'estat* dels gasos ideals ($PV = nRT$).

- Quan les característiques d'un sistema canvien, la magnitud de les funcions d'estat també ho pot fer, i el seu valor depèn només dels estats

inicial i final del sistema, però mai de la manera com s'ha produït el canvi d'un estat a un altre.

Una analogia molt utilitzada per il·lustrar aquesta propietat és la cota d'alçària entre dos punts d'una muntanya: la diferència d'alçària entre els dos punts és una funció d'estat perquè depèn només de les seves coordenades. Aquesta mesura és independent del camí que eventualment s'hagi pogut seguir per passar d'un punt a l'altre. És independent de la distància recorreguda, i en conseqüència de l'esforç fet per anar d'un lloc a l'altre (per tant, la distància recorreguda o el cansament associat a ella no és una funció d'estat).

- La diferència d'alçària en passar de l'estat 1 al 2 és exactament la mateixa en magnitud, però de signe contrari, a la diferència entre 2 i 1. Aquesta també és una propietat inherent a totes les funcions d'estat.

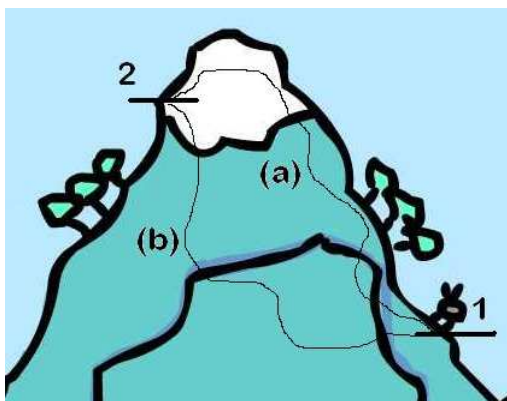


Figura 7.1. L'alçària assolida a la muntanya per un excursionista que segueix el camí *a* és la mateixa que l'assolida per un altre que fa l'excursió pel camí *b*. La diferència d'alçàries entre els punts inicial (1) i final (2) assolits a través de rutes diferents és una funció d'estat, però la longitud de cada recorregut no ho és. Tampoc no ho és el cansament experimentat en un o altre camí.

Magnituds com ara la pressió, el volum, la temperatura o l'energia interna són funcions d'estat i les representarem sempre amb lletres majúscules (P , V , T , U). Per tal de conèixer el canvi d'una funció d'estat que ha tingut lloc en un sistema quan aquest passa del seu estat inicial a un altre de final, l'únic que necessitem és mesurar la diferència entre el valor de la funció d'estat en cadascun dels dos estats, independentment del *camí* seguit durant el canvi d'estat.¹

Les variables d'estat es poden classificar en dos grups:

- **Variables intensives:** són les variables que no depenen de la quantitat de matèria del sistema. La pressió P , la temperatura T , la densitat ρ o el potencial químic μ són exemples de variables intensives. Es tracta de variables que mantenen el seu valor al llarg de diferents parts del sistema.
- **Variables extensives:** es tracta de les variables el valor de les quals depèn de la quantitat de matèria del sistema o de la porció d'aquest que es consideri. El volum V , l'energia interna U , l'entropia S , l'entalpia H o l'entalpia lliure G són exemples de variables extensives.

En dividir les variables extensives per la massa o nombre de mols (quantitat de matèria), se n'obtenen d'intensives. Així, per exemple, el quocient entre el volum V que ocupa un sistema i la seva massa m és el volum específic v_e , la

¹ Per indicar que hi ha hagut un canvi s'utilitza la lletra grega delta (Δ), que descriu la diferència d'una magnitud X entre els seus estats inicial i final: $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$

inversa del qual és la densitat, que és una variable intensiva. Quan es divideix el volum V pel nombre de mols n del sistema, s'obté el seu volum molar V_m , que també és una variable intensiva.

Procés termodinàmic

Quan alguna de les variables d'estat canvia amb el temps es descriu un **procés** o **camí termodinàmic**. Els processos termodinàmics es poden classificar de diferents maneres atenent a diversos criteris:

- *Isotermes*, quan transcorren a temperatura constant.
- *Isòbars*, quan transcorren a pressió constant.
- *Isocors*, quan transcorren a volum constant.
- *Adiabàtics*, quan durant el procés el sistema no intercanvia calor amb el seu entorn.
- *Cíclics*, quan l'estat final és el mateix que l'estat inicial.
- Etc.

O els camins termodinàmics també es poden classificar basant-se en el concepte d'equilibri:^{2,3}

- *Reversibles*, si el sistema es troba en cada instant infinitament pròxim a un estat d'equilibri termodinàmic. Els processos reversibles són ideals, però ens permeten modelitzar o establir cotes per als processos reals.
- *Irreversibles*, si els estats intermedis no són d'equilibri. Tots els processos que s'esdevenen a la natura són irreversibles.

Exercici 7.2. Què és una funció d'estat? Quines de les següents magnituds són funcions d'estat: T , P , V , q , U i w ? Justifiqueu la vostra resposta

7.1.2. Principis de la termodinàmica

En tot sistema aïllat es compleix sempre el primer principi de la termodinàmica o llei de conservació de l'energia:

***L'energia d'un sistema aïllat es conserva, i
només canvia d'unes formes a unes altres***

² Podem entendre l'equilibri com el fet que entre el sistema i el medi no s'estableixin diferències entre magnituds intensives i que aquestes tampoc no depenguin del temps.

³ Cal evitar confondre els conceptes reversible / irreversible aplicat als camins termodinàmics amb els conceptes invertible / no invertible per descriure l'equilibri químic (veure apartat 7.2.1).

En general, els sistemes que ens interessa estudiar no són aïllats. Tanmateix, l'univers sí que ho és i, per tant, el primer principi de la termodinàmica ens permet dir que l'energia de l'univers es manté sempre constant.

Però, què entenem per energia? L'energia interna és el terme emprat en Termodinàmica i és un compendi de molts tipus d'energies degudes als moviments de les molècules com a entitats independents, les seves interaccions mútues, els moviments dels àtoms en les molècules (energies internes cinètica, potencial, d'enllaç, ...). No és possible mesurar cada una d'aquestes energies de manera individual i tampoc no és possible mesurar el valor absolut de l'energia interna. Tanmateix, sí que és possible mesurar els canvis de la funció d'estat energia interna, U , que s'originen quan té lloc un procés: es poden calcular els valors de ΔU .

Quan un sistema termodinàmic duu a terme un procés pot intercanviar energia en forma de *calor* i/o de *treball mecànic*⁴ amb el seu medi ambient. Ara n'examinarem diferents casos particulars.

a) Intercanvi d'energia interna en forma de treball

En termodinàmica, l'energia (interna) es defineix com la causa capaç de transformar-se en treball mecànic, o també es diu que l'energia és la capacitat per fer treball. Com ja hem dit, considerarem exclusivament el treball mecànic d'expansió/compressió, w . Per als propòsits d'aquest curs l'expressió que utilitzarem per calcular el treball mecànic és la que es mostra a continuació:

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

on P_{ext} és la pressió exterior (del medi) i ΔV és el canvi en el volum que experimenta el sistema.

Sempre que un sistema intercanviï energia en forma de treball i no tingui lloc al mateix moment cap altre tipus de transferència d'energia, es compleix l'equació:

$$\Delta U = w \quad (\text{en un procés adiabàtic})$$

Quan fem treball sobre un sistema, l'energia interna del sistema augmenta. Per tant el criteri de signes que s'utilitza és que si l'energia es transfereix a un sistema com a treball (per exemple quan es comprimeix un gas adiabàticament dins d'un èmbol), l'energia del sistema augmenta i w és positiu ($\Delta U = w > 0$); si l'energia abandona el sistema com a treball (per exemple, en permetre que el gas s'expandeixi de nou també adiabàticament), l'energia interna del sistema disminueix i w és negatiu ($\Delta U = w < 0$).

b) Intercanvi d'energia interna en forma de calor

L'energia interna d'un sistema també pot canviar mitjançant la transferència d'energia cap a l'entorn o des d'aquest com a calor. En termodinàmica, s'entén

⁴ L'únic tipus de treball que considerarem per als sistemes termodinàmics és el treball mecànic o treball d'expansió compressió pressió-volum (P - V).

per calor l'energia transferida com a resultat d'una diferència de temperatura i que transcorre de manera isocora. L'energia flueix espontàniament com a calor des d'una regió d'alta temperatura a una regió de baixa temperatura. Consegüentment, sempre que les parets del sistema no estiguin tèrmicament aïllades, si el sistema està més fred que el seu entorn l'energia flueix cap a l'interior del sistema des de l'entorn, fet que estimula les molècules del sistema en un moviment més vigorós. Com a resultat, augmenta l'energia interna del sistema.

Escrivim l'energia transferida cap a un sistema com a calor, q . Consegüentment, quan l'energia interna del sistema canvia només mitjançant la transferència d'energia com a calor:

$$\Delta U = q \quad (\text{procés isocor})$$

L'energia transferida com a calor es mesura, en el sistema internacional, en joules (J). Tanmateix, una unitat d'energia encara més utilitzada en bioquímica i en camps relacionats és la caloria (cal),⁵ definida com la quantitat de calor que necessita 1 g d'aigua líquida a 4 °C per augmentar 1 °C la seva temperatura. En termes pràctics, el factor de conversió es pot expressar com:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

El signe de q indica si l'energia en forma de calor s'ha incorporat al sistema o l'ha abandonat. Si l'energia s'ha incorporat en un sistema mitjançant la transferència de calor, l'energia interna del sistema augmenta i q és positiu; si l'energia abandona el sistema com a calor, l'energia interna del sistema disminueix i q és negatiu.

Tota l'energia que abandona un sistema en forma de calor, com per exemple l'energia alliberada quan es crema un combustible, ha d'acabar en l'entorn del sistema i *viceversa*. Consegüentment, si utilitzem q per expressar l'energia transferida com a calor des de l'entorn al sistema i q_{ent} per expressar l'energia transferida com a calor des del sistema a l'entorn per al mateix procés, les dues quantitats estan relacionades segons:

$$q = -q_{ent}$$

Un procés que implica l'alliberament d'energia en forma de calor cap a l'entorn s'anomena *procés exotèrmic*. Les reaccions químiques més comunes (i entre elles totes les combustions, amb les quals se sustenten el transport i la calefacció) són exotèrmiques. Menys familiars són les reaccions químiques que absorbeixen calor de l'entorn. Un procés que absorbeix calor s'anomena *procés endotèrmic*. Hi ha diversos processos físics comuns endotèrmics. Per exemple, el procés de vaporització és endotèrmic, ja que cal proporcionar calor per tal de separar les molècules d'un líquid i passar-les a fase de gas. La dissolució de nitrat amònic en aigua és un procés endotèrmic, el qual requereix aportació

⁵ La caloria nutricional (Cal) és en realitat 1 kilocaloria (kcal) i per això és important fixar-se bé en quines unitats s'utilitzen quan s'avalua el contingut energètic dels aliments.

d'energia del medi, amb la qual cosa el refreda. De fet, es treu profit d'aquest procés en dissenyar les compreses fredes instantànies aplicables quan es produeixen certs tipus de lesions.

D'acord amb el conveni IUPAC, tot terme energètic transferit al sistema és positiu i tot terme energètic transferit pel sistema és negatiu:



- Si l'entorn fa un treball sobre el sistema, aquest serà positiu, ja que l'energia és transferida al sistema.
- Si el sistema fa un treball sobre l'entorn, aquest serà negatiu, ja que l'energia és transferida pel sistema.
- Si el sistema absorbeix calor de l'entorn, aquesta energia es transmet al sistema i, per tant, tindrà signe positiu.
- Si el sistema desprèn calor, aquest tindrà signe negatiu, ja que l'energia és transferida pel sistema.

Cal tenir molt clar que tant el treball com la calor no són tipus d'energia que el sistema termodinàmic pugui «tenir» o emmagatzemar. Quan es parla de treball o de calor es fa referència a diverses maneres de transferir energia cap al sistema o des del sistema. Ens referim al tipus de bescanvi que hi ha al llarg d'un camí o procés termodinàmic.

Una vegada el sistema no segueix cap procés i es troba en un estat determinat, es deixa de transmetre energia en forma de treball o de calor. En aquest cas l'energia del sistema és la interna (U) i no es pot dir que el sistema «té» o «guarda» treball o calor.

c) Intercanvi d'energia interna en forma de calor i treball

Un cas habitual és que la transferència d'energia en forma de calor i treball coexisteixin com a maneres de provocar el canvi d'energia interna d'un sistema (el seu contingut d'energia total).⁶ Per tant, l'expressió matemàtica més general per la primera llei de la termodinàmica és:

$$\Delta U = q + w$$

⁶ L'energia interna és una funció d'estat. Per tant, podem escollir qualsevol camí convenient entre els estats inicial i final donats d'un sistema i calcular ΔU per aquesta via. El resultat tindrà el mateix valor de ΔU que l'associat al camí real seguit i que connecta els mateixos dos estats, fins i tot quan la via real sigui tan complexa que no es pugui calcular ΔU a través d'ella. En canvi, el treball i la calor **no** són funcions d'estat, i per aquesta raó s'escriuen respectivament en lletra minúscula com w i q , no com Δw i Δq .

Per aplicar la primera llei de la termodinàmica és necessari saber quin tipus de sistemes estem estudiant i de quina manera es pot modificar el seu contingut d'energia total. En podem veure alguns exemples:

1) Sistema aïllat: per definició no és possible cap canvi d'energia i $\Delta U = 0$, l'energia interna és constant (de fet és l'enunciat del primer principi de la termodinàmica).

2) Sistema amb parets adiabàtiques (parets tèrmicament aïllants): l'energia només pot transferir-se com a treball:

$$q = 0 \rightarrow \Delta U = w$$

Aquest seria el cas per exemple d'un termos que no fos rígida.

3) Sistema tancat amb parets isocores (volum constant): suposem que una reacció química té lloc dins d'un recipient rígida. Atès que no hi pot haver variació de volum ($\Delta V = 0$), no es pot fer treball d'expansió. Per tant, si ho substituïm a l'expressió matemàtica de la primera llei de la termodinàmica tenim:⁷

$$\begin{aligned}\Delta U &= q_v + w_v = q_v + (-P_{\text{ext}} \Delta V) = q_v - 0 = q_v \\ \Delta U &= q_v \quad \text{a volum constant } (\Delta V = 0)\end{aligned}$$

Qualsevol canvi en l'energia interna del sistema ha de provenir de la transferència d'energia calorífica entre el sistema i l'entorn. Per tant, és possible mesurar experimentalment el canvi en l'energia interna d'un sistema de volum constant que no fa treball de cap classe simplement determinant la transferència d'energia en forma de calor que hi ha hagut cap a ell o des d'ell.

4) Sistema a pressió constant: en química, generalment estem interessats en la transferència d'energia en forma de calor feta en condicions de pressió constant. Això és així perquè moltes reaccions químiques tenen lloc en recipients en contacte amb l'atmosfera i, per tant, a una pressió constant d'1 atmosfera, aproximadament. En aquest cas:⁸

$$\Delta U = q_p + w_p = q_p + (-P_{\text{ex}} \Delta V) = q_p - P_{\text{ex}} \Delta V$$

En conseqüència, no és immediat calcular els canvis d'energia interna del sistema ja que el terme de treball mecànic d'expansió/compressió pressió-volum s'haurà de calcular, especialment si hi ha gasos entre els reactius i/o els productes. Si no intervenen gasos en el procés, llavors ΔV serà aproximadament zero i per tant podrem negligir el terme de treball de manera que es pot considerar que $q_v \approx q_p$.

⁷ Utilitzem el subíndex *v* per indicar volum constant.

⁸ Utilitzem el subíndex *p* per indicar pressió constant.

Tanmateix, l'objectiu principal d'un estudi termodinàmic des del punt de vista químic sol ser conèixer com canvia l'energia emmagatzemada pels enllaços químics en el transcurs d'una reacció química. Això fa que en molts casos l'interès no estigui centrat en el terme de treball mecànic, amb implicacions més complexes, encara que hi hagi gasos presents en el sistema. La manera d'evitar les dificultats del terme treball és definir una nova funció d'estat termodinàmica, que és l'entalpia.

Exercici 7.3. Calcular el treball d'expansió, així com la variació d'energia interna que té lloc quan s'escalfa 1 kg de gel des de -2°C fins a 25°C a pressió atmosfèrica (1 atm)

DADES: densitat del gel a -2°C = $0,915\text{ g/ml}$; Densitat de l'aigua a 25°C = $1,000\text{ g/ml}$; Calor latent de fusió del gel = 80 cal/g , Calor específica del gel = $0,50\text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$; Calor específica de l'aigua líquida: $1,0\text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$.

Recordeu que: $q = m \cdot c_e \cdot \Delta T$ i si hi ha canvi d'estat: $q = m \cdot c_L$

Resposta: $W_{\text{exp}} = 9,4\text{ J}$; $\Delta U = 443,09\text{ KJ}$.

7.1.2.1. Entalpia

L'entalpia és una funció d'estat que es defineix matemàticament com:

$$H = U + PV$$

on U , P i V són l'energia interna, la pressió i el volum del sistema, respectivament.⁹

La seva variació en un procés s'expressa segons:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Si durant el procés la pressió és constant (procés isòbar, el cas més estudiat habitualment des del punt de vista químic), tenim:

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

En aquest punt podem demostrar, a partir de la definició donada i de la primera llei de la termodinàmica, que un canvi en l'entalpia d'un sistema és igual a la calor alliberada o absorbida en condicions de pressió constant.

⁹ Podem veure que l'entalpia és una funció d'estat en notar que U , P i V són funcions d'estat i per tant $H = U + PV$ també ha de ser-ho. Es dedueix que, atès que l'entalpia és una funció d'estat, podem calcular el valor de ΔH per a qualsevol canvi d'estat mitjançant l'elecció de la via més convenient entre els estats especificats inicial i final. A més sempre es compleix que $\Delta H_{\text{procés invers}} = -\Delta H_{\text{procés directe}}$.

La variació d'entalpia en un procés isòbar s'expressa per:

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

Ara utilitzem la primera llei en la forma $\Delta U = q + w$, on q és l'energia proporcionada al sistema en forma de calor i w és l'energia proporcionada com a treball. En conseqüència,

$$\Delta H = q + w + P \Delta V$$

Ara suposem que el sistema no pot fer cap altre treball diferent al treball d'expansió. En aquest cas, considerem l'equació $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$ per escriure:

$$\Delta H = q - P_{\text{ext}} \Delta V + P \Delta V$$

Finalment, si estem en un sistema a pressió constant (el sistema està obert a l'atmosfera), la pressió del sistema P és igual que la pressió externa P_{ext} i per tant els dos últims termes se supimeixen per donar:

$$\Delta H = q_p$$

Així doncs, el canvi d'entalpia per a un procés o reacció, ΔH , té el mateix valor numèric que q_p per a aquest procés.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} = q_p$$

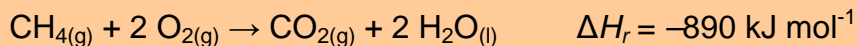
ΔH es determina experimentalment mesurant la transferència d'energia tèrmica a pressió constant. L'entalpia d'un sistema químic representa la seva reserva o dipòsit d'energia tèrmica. L'efecte de l'energia tèrmica d'una reacció es pot apreciar a vegades qualitativament tocant el baló de reacció per tal de determinar si la reacció és **exotèrmica** $\Delta H < 0$ (notarem calor atès que l'energia tèrmica abandona el sistema i escalfa els voltants, incloent-hi la nostra mà) o **endotèrmica** $\Delta H > 0$ (notarem fred quan ho toquem, ja que es transmet energia tèrmica al sistema, que reacciona prenent-la dels voltants).

Entalpia de reacció

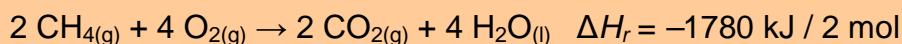
Cada reacció química s'acompanya d'una transferència d'energia en forma de calor. Aquest valor a pressió constant, com hem vist, coincideix amb el que hem definit com a entalpia. L'entalpia de reacció ΔH_r es defineix com la variació d'entalpia que té lloc durant una reacció i les seves unitats en el sistema internacional són kJ mol^{-1} .¹⁰ Les entalpies de reacció són importants en moltes àrees de la química, com l'elecció de bons combustibles, el disseny de plantes de productes químics o l'estudi de processos bioquímics.

¹⁰ L'entalpia és una variable extensiva, però la convertim aquí en intensiva dividint-la per la quantitat de matèria, expressada en nombre de mols i que correspon al coeficient estequiomètric unitat del compost d'interès de l'equació química a la qual fa referència l'entalpia. Aquesta variable intensiva és un factor de conversió que cal saber tractar adequadament en els càlculs.

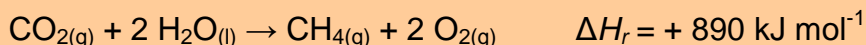
Una equació termoquímica és una equació química que també expressa el canvi en l'entalpia corresponent. L'entalpia de reacció per a la combustió del metà representada a continuació indica que s'alliberen 890 kJ de calor per mol de molècules de CH₄ consumit o per dos mols de molècules d'aigua formades en unes determinades condicions de pressió i temperatura:



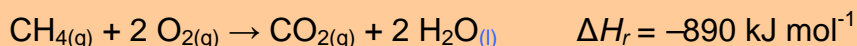
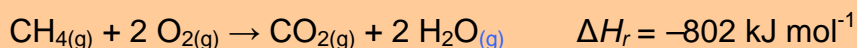
Si la mateixa reacció s'escriu amb els coeficients multiplicats per 2, el canvi extensiu en entalpia serà el doble (representa la combustió del doble de metà):



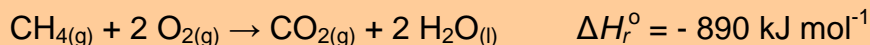
Pel fet que l'entalpia és una funció d'estat, el canvi d'entalpia per a la reacció **inversa d'un procés** és el negatiu del canvi d'entalpia del procés directe. Així doncs, per a la inversa de la reacció que comentem podem escriure:



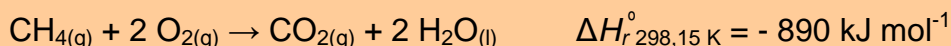
A més, cal tenir en compte que la calor alliberada o absorbida per una reacció **depèn també dels estats físics** dels reactius i dels productes. Per tant, és necessari especificar l'estat de cada substància. Per exemple:



Recordem que l'entalpia de reacció depèn de les condicions **termodinàmiques**, com per exemple la pressió, la temperatura o la concentració. Per això i amb l'objectiu de tabular les dades de manera que siguin el màxim d'útils es defineixen les **entalpies estàndard de reacció** ΔH_r^0 (definint unes condicions de referència que anomenem **condicions estàndard**) per les quals s'informa de l'entalpia de reacció quan cada reactiu i producte està en el seu estat estàndard, és a dir, la seva forma pura a exactament 1 bar i si és una dissolució a concentració d'1 mol L⁻¹.¹¹ Per exemple:



Finalment cal tenir en compte que la majoria de les dades termoquímiques s'expressen a 25°C (més precisament a 298.15 K). La temperatura no és una part de la definició dels estats estàndard (podem tenir un estat estàndard a qualsevol temperatura) però 298.15 K és la temperatura més comunament utilitzada per a la tabulació de les dades i se sol indicar així:



¹¹ L'estat estàndard de l'aigua líquida és aigua líquida pura. L'estat estàndard del gel és gel pur. L'estat estàndard d'un gas és el gas a 1 bar de pressió parcial. Un solut en una solució líquida està en el seu estat estàndard quan la seva concentració és 1 M (1 mol L⁻¹).

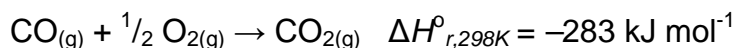
Podem revisar alguns dels mètodes que disposem per a determinar l'entalpia d'una reacció:

Mètode 1: mesura de q_p

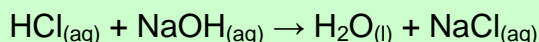
Experimentalment, podem determinar l'entalpia d'una reacció a una temperatura determinada mesurant amb un calorímetre la transferència d'energia que acompanya la reacció a pressió constant.

$$\Delta H = q_p$$

Per exemple, per a la combustió del monòxid de carboni, un experiment calorimètric mostra que quan es crema 1 mol de $\text{CO}_{(g)}$ es produeixen 283 kJ de calor a 298 K i 1 bar. Això ho podem expressar com:



Exercici 7.4. En un calorímetre es barregen 100,0 ml d'una dissolució 0,5 M d'àcid clorhídric a una temperatura de 19,00°C i 100,0 ml d'una dissolució 0,5 M d'hidròxid sòdic a la mateixa temperatura. Després de barrejar les dues dissolucions al calorímetre la temperatura arriba als 22,2°C. Suposant que el calorímetre absorbeix una quantitat despreciable de calor, que la calor específica i la densitat de la dissolució són les mateixes que les de l'aigua i que els volums són additius, determineu la variació molar d'entalpia per a la reacció:



DADES: Calor específica de l'aigua: 4,18 J / g °C

Densitat de l'aigua: 1,000 g / ml.

Resposta: $\Delta H_r = -53,5 \text{ kJ / mol}$.

Mètode 2: mesura q_v

Experimentalment podem determinar la variació d'energia interna de la reacció a una temperatura determinada mesurant amb una bomba de calor¹² la transferència d'energia que acompanya la reacció a volum constant.

$$\Delta U = q_v$$

Llavors matemàticament podem determinar l'entalpia de la reacció segons l'expressió:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

El que ens farà variar la pressió són els gasos presents al sistema.¹³ En els casos pels quals la llei de gasos ideals sigui aplicable al sistema tenim:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT)$$

¹² Un calorímetre treballa en condicions de pressió constant i, generalment, de volum variable. Una bomba de calor és un calorímetre que treballa en condicions de volum constant, però generalment a pressió variable.

¹³ Recordem que si no es generen gasos el terme de treball pressió és pràcticament nul i l'entalpia i l'energia interna són pràcticament iguals.

Si a més la temperatura és constant podem utilitzar l'expressió:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n \text{ (gasos ideals, temperatura constant)}$$

Aquí Δn és el canvi en la quantitat de mols de gas en la reacció (positiu per a la formació neta de gas, negatiu per al consum net de gas). Segons aquesta relació, ΔH és més positiu que ΔU per a les reaccions exotèrmiques que generen gasos: es pot obtenir menys energia quan la calor és a pressió constant que a volum constant perquè el sistema ha d'utilitzar part de l'energia en forma de treball en expandir-se per a formar l'espai per als productes de la reacció. Per a les reaccions que no produeixen canvi en la quantitat de gas, les dues quantitats són gairebé iguals.

Per exemple és generalment senzill mesurar la calor alliberada per la combustió de la glucosa en un calorímetre de bomba que té un volum constant; però per a utilitzar aquesta informació en l'avaluació dels canvis d'energia en el metabolisme que té lloc a pressió constant és necessària l'entalpia de reacció.

Mètode 3: Llei de Hess

Podem utilitzar la **Llei de Hess** (de combinació d'entalpies de reacció):

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.

L'entalpia és una funció d'estat, per tant, el valor de ΔH és independent de la via entre els estats inicial i final donats. En aquest context, l'entalpia de la reacció global és la suma de les entalpies dels passos de la reacció en que la reacció pugui ser dividida. La Llei de Hess s'aplica encara que les reaccions intermèdies o la reacció globalment no es puguin portar a terme. Sempre que l'equació per a cada pas estigui equilibrada i les equacions individuals se sumin per a donar l'equació de la reacció que ens interessa, una entalpia de reacció es pot calcular a partir de qualsevol seqüència convenient de reaccions.

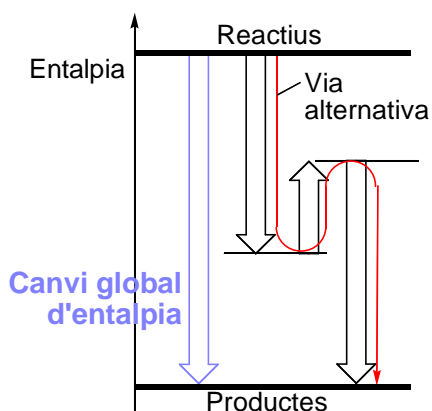
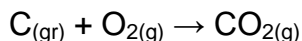


Figura 7.2. Si una reacció global es pot dividir en una sèrie de passos, llavors l'entalpia de la reacció global correspon a la suma de les entalpies de reacció d'aquests passos. Cap dels passos necessita ser una reacció que realment pugui tenir lloc en un laboratori.

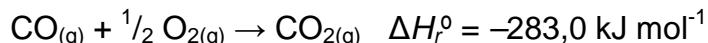
A tall d'exemple de la Llei de Hess considerem l'oxidació del carboni, en forma de grafit,¹⁴ a diòxid de carboni:



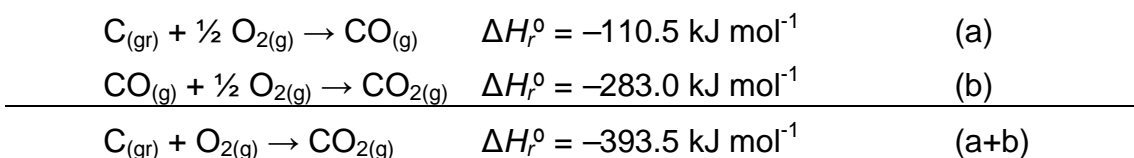
Aquesta reacció pot obtenir-se com a resultat de dos passos. Un primer pas seria l'oxidació del carboni a monòxid de carboni:



I un segon pas que consisteix en l'oxidació del monòxid de carboni a diòxid de carboni:



Aquest procés en dos passos és un exemple d'una seqüència de reaccions, una sèrie de reaccions en la qual els productes d'una reacció actuen com a reactius en una altra reacció. L'equació per a la reacció global, és a dir, el resultat net de la seqüència, és la suma de les equacions dels passos intermedis:



Aquest procediment es pot emprar per a predir les entalpies de reaccions que no es poden mesurar directament en el laboratori.

Procediment per a utilitzar la Llei de Hess

Per a utilitzar la Llei de Hess, cal trobar una seqüència de reaccions que es sumi per donar la reacció d'interès. Un procediment sistemàtic simplifica aquest procés:

1. Seleccionar un dels reactius en la reacció global i escriure una equació química en la qual aquest també aparegui com a reactiu.
2. Seleccionar un dels productes de la reacció global i escriure una equació química en la qual aquest també aparegui com a producte. Afegir aquesta equació a l'equació escrita en el pas 1.
3. Suprimir les espècies no desitjades en la suma obtinguda en el pas 2 mitjançant l'agregat d'una equació que tingui la mateixa substància o substàncies al costat oposat de la fletxa.
4. Una vegada completada la seqüència, combinar les entalpies de reacció estàndard.

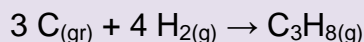
En cada pas, pot ser necessari invertir una equació o multiplicar-la per un determinat factor.¹⁵

¹⁴ El carboni grafit, expressat com $\text{C}_{(\text{gr})}$ és la forma més estable del carboni a les temperatures i pressions habituals.

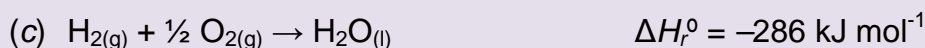
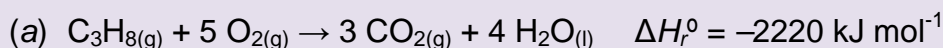
¹⁵ Recordem que, si s'inverteix una equació química, cal canviar el signe de l'entalpia de reacció. Si es multipliquen els coeficients estequiomètrics per un factor, cal multiplicar l'entalpia de reacció (en unitats extensives) pel mateix factor.

Exemple resolt 7.1:

Considerem la síntesi del propà, C_3H_8 , un gas àmpliament emprat com a combustible:



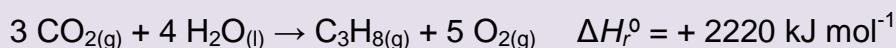
És difícil mesurar el canvi d'entalpia d'aquesta reacció. Tanmateix, les entalpies de reacció estàndard de combustió són fàcilment mesurables i es disposa de les dades experimentals següents:



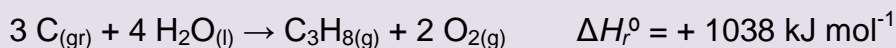
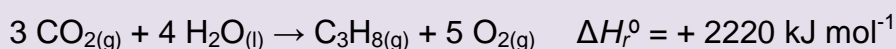
1. Per tal de tractar el carboni com a reactiu, seleccionem l'equació *b* i la multipliquem en la seva totalitat per 3:



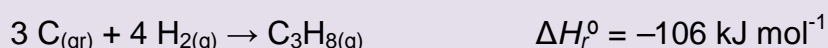
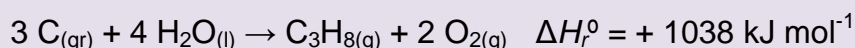
2. Invertim l'equació *a* canviant per tant el signe de l'entalpia de reacció:



3. Sumem les dues equacions precedents simplificant els termes comuns:



4. Per suprimir l'aigua i l'oxigen que no figuren en l'equació original, multipliquem l'equació *c* per 4 i la sumem a la precedent per obtenir el resultat final:

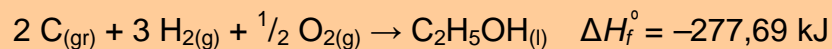


Un procediment general per a tractar aquest tipus de problemes consisteix a plantejar i resoldre un sistema lineal d'equacions (vegeu la pàgina 129 del llibre de la bibliografia titulat *Termodinàmica química. Un llibre d'autoaprenentatge*).

Mètode 4: entalpies estàndard de formació

L'entalpia d'una reacció també es pot determinar a partir de les **entalpies estàndard de formació**, ΔH_f° , en un mètode que no deixa de ser un cas particular derivat de la llei de Hess.

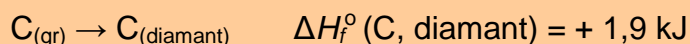
Per a una determinada substància, l'entalpia de formació estàndard, ΔH_f° , és l'entalpia de reacció estàndard per a la formació de la substància a partir dels seus elements en la seva forma més estable. Per exemple, per al cas de l'etanol,



Per definició, l'entalpia de formació estàndard d'un element en la seva forma més estable (i habitual) és zero.

$$\Delta H_f^\circ (\text{C, grafit}) = \Delta H_f^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tanmateix, l'entalpia de formació d'un element en una forma diferent a la seva forma més estable no és zero. Per exemple, la conversió de carboni com a grafit en diamant és endotèrmica:



Les entalpies de formació estàndard ΔH_f° es poden combinar per a calcular una entalpia de reacció estàndard ΔH_r° . Primer, es calcula l'entalpia de reacció per a la formació de tots els productes a partir dels seus elements. Per a aquest pas, s'utilitzen les entalpies de formació dels productes. Llavors, es calcula l'entalpia de reacció per a la formació de tots els reactius a partir dels seus elements. La diferència entre aquests dos totals és l'entalpia estàndard de la reacció:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

on n són els coeficients estequiomètrics en l'equació química. Gràficament, es pot representar com:

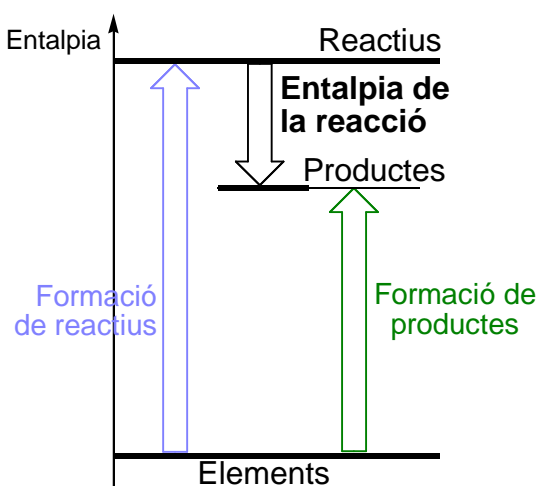


Figura 7.3. L'entalpia de reacció es pot obtenir a partir de les entalpies de formació imaginant la formació de reactius i productes a partir dels seus elements. Llavors l'entalpia de reacció és la diferència entre les entalpies de productes i reactius.

Exemple resolt 7.2:

Considerem l'oxidació del metanol, $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$ a 25°C :



Determineu l'entalpia estàndard de reacció a partir d'entalpies estàndards de formació corresponents.

Per tal de poder determinar aquesta entalpia estàndard de formació ens calen les entalpies de formació estàndard dels compostos que intervenen en la reacció: metanol, oxigen, diòxid de carboni i aigua.

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, l) = -238.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{O}_2, g) = 0,0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (element en el seu estat estàndard)}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, g) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

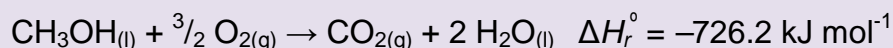
$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Utilitzem l'expressió:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{productes}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{reactius})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 1 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, g) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) - [1 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}, l) + \frac{3}{2} \cdot \Delta H_f^\circ (\text{O}_2, g)] \\ &= 1 \text{ mol} \cdot (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \text{ mols} \cdot (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot (-238,9 \text{ kJ mol}^{-1}) + \frac{3}{2} \text{ mol} \cdot (0,0 \text{ kJ mol}^{-1})] = -726,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Cal notar que el valor numèric obtingut amb aquest procediment és el d'una variable extensiva. Atès que aquesta entalpia de reacció estàndard l'hem calculada per l'equació termoquímica de combustió d'un mol de metanol, podem ara passar el valor d'entalpia a un valor intensiu dividint-lo per la quantitat de matèria a la qual correspon el canvi calculat (el valor calculat serà per a un mol de metanol que cremi):



Les entalpies de formació estàndard solen determinar-se a partir de les dades de combustió utilitzant l'equació que acabem de veure. El procediment és el mateix, però l'entalpia de reacció estàndard és coneguda i el valor desconegut és el de les entalpies de formació estàndard.

En general, la fórmula emprada a l'exemple de dalt s'escriu de manera compacta però més precisa de la manera següent:

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i n_i \Delta H_{f,i}^\circ$$

de tal manera que l'índex i recorre tant els reactius com els productes, i els coeficients estequiomètrics n_i tenen unitats de mol i són negatius per als primers i positius per als darrers. Fixem-nos en el detall important de les unitats: els termes $\Delta H_{f,i}^\circ$ tenen unitats **intensives** (energia dividida per mol), mentre que l'entalpia de reacció obtinguda directament és una variable **extensiva**.

Exercici 7.5. Determinar la quantitat de calor que cal per a produir 7 tones d'òxid de calci a partir del carbonat càlcic, si el rendiment de la reacció de descomposició és del 90%.

DADES: $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1209,6 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,3 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{CaO}, \text{s}) = -635,1 \text{ kJ/mol}$

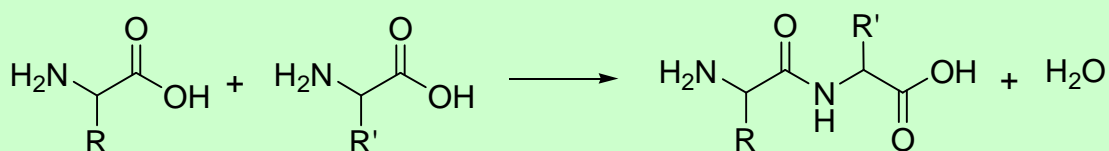
Resposta: $\Delta H = 2,52 \cdot 10^7 \text{ kJ}$

Mètode 5: entalpies d'enllaç (mètode aproximat)

En una reacció química, enllaços presents en reactius es trenquen i se'n formen de nous. Es poden estimar les entalpies de reacció si es coneixen els canvis d'entalpia que acompanyen la ruptura i la formació dels enllaços per a una reacció donada. De nou aquest mètode és un cas particular derivat de la llei de Hess.

Cal tenir en compte que els valors que s'obtenen d'entalpies de reacció per aquest mètode poden presentar un error considerable. Això es deu a la imprecisió en els valors utilitzats d'entalpies d'enllaç (no són valors exactes sinó mitjanes representatives per a diverses molècules que contenen un tipus d'enllaç determinat).

Exercici 7.6. Considereu la reacció en la qual dos aminoàcids formen un enllaç peptídic amb pèrdua d'una molècula d'aigua. Mitjançant les dades d'entalpies d'enllaç, determineu la variació d'entalpia d'aquesta reacció. Discutiu l'error en el valor obtingut.



DADES: Utilitzeu la taula d'entalpies estàndard d'enllaç de la col·lecció de problemes.

Resposta: $\Delta H = -13 \text{ kJ/mol}$

7.1.2.2. Entropia

La primera llei de la termodinàmica estableix que, si es produeix una reacció, l'energia total de l'univers (el sistema que reacciona i el seu entorn) roman sense canvis. Tanmateix, la primera llei no permet explicar per exemple perquè algunes reaccions tenen tendència a produir-se, mentre que d'altres, no, tot i que les darreres també satisfarien la primera llei. Una sola magnitud extensiva i que de nou és una funció d'estat, l'entropia, proporciona una resposta elegant i quantitativa a totes aquestes preguntes. Veurem que els sistemes sempre tendeixen de manera espontània a assolir l'estat d'equilibri compatible amb les condicions o lligams als quals estan sotmesos. Per a un sistema termodinàmic aïllat, quan aquest evoluciona d'un estat d'equilibri a un altre, la funció entropia ha d'augmentar necessàriament si es recorre un camí irreversible, i no varia quan ho fa a través d'un procés reversible.

Canvi espontani

Un canvi espontani és aquell que tendeix a succeir sense necessitat de ser impulsat per una influència externa. Un exemple senzill és el refredament d'un bloc de metall calent fins a la temperatura més freda del seu entorn. Mai no s'ha observat el canvi invers en el qual un bloc de metall es torna més calent que el seu entorn de manera espontània. L'expansió d'un gas dins d'un recipient buit també és espontània: un gas no presenta tendència a contraure's de manera espontània cap a un sector determinat del recipient que el conté.

Cal tenir en compte però que un canvi espontani no necessàriament ha de ser ràpid (l'aspecte cinètic és independent del termodinàmic). L'hidrogen i l'oxigen tenen tendència a reaccionar per a formar aigua –la reacció és espontània en el sentit termodinàmic– però una mescla dels dos gasos pot mantenir-se en forma segura durant segles, sempre que no s'inflami amb una guspira. Els diamants tenen la tendència natural a convertir-se en grafit, però perduren sense canvis durant anys incomputables: a escala humana, els diamants són a la pràctica eterns.

Finalment, cal que considerem també que es pot aconseguir que els canvis tinguin lloc en la seva direcció «antinatural». Per exemple, es pot forçar el pas d'un corrent elèctric a través d'un bloc de metall amb la finalitat d'escalfar-lo a una temperatura més elevada que el seu entorn. Pot conduir-se un gas cap a l'interior d'un volum més petit mitjançant l'aplicació de pressió amb un èmbol o pistó. Tanmateix, en aquests casos, per generar un canvi no espontani en un sistema, és necessari idear una manera de forçar-lo perquè es produeixi mitjançant l'aplicació d'una influència des de l'exterior del sistema. En resum, *un canvi no espontani només es pot generar mitjançant treball.*

Entropia i desordre

Un bloc de metall calent es refreda a mesura que l'energia dels seus àtoms que vibren de manera enèrgica es propaga cap a l'entorn. El canvi invers és molt poc factible, atès que és *altament improbable* que l'energia de l'entorn s'acumuli i es concentri en un petit bloc de metall. Es pot observar que *l'energia i la matèria tendeixen a tornar-se més desordenades*. En el llenguatge de la

termodinàmica, aquesta idea senzilla i heurística s'expressa de manera formal a través de la funció **entropia**, S .¹⁶ L'entropia és una mesura del nombre de les diferents formes que poden adoptar les partícules. Està directament relacionada amb W , el nombre d'estats possibles per a les partícules i l'energia, de manera que com més gran sigui el nombre de possibles estats, més gran serà el valor de l'entropia del sistema. Matemàticament, l'entropia es pot determinar com:

$$S = k \ln W$$

on k és la constant de Boltzmann.

L'entropia és una funció d'estat termodinàmica extensiva que ens serveix per a definir el segon principi de la termodinàmica. Una formulació del segon principi adequada als nostres propòsits és la que segueix:

L'entropia d'un sistema aïllat augmenta en el transcurs de qualsevol canvi espontani.

$$\Delta S_{\text{sistema aïllat}} > 0$$

Aquest canvi espontani al qual ens referim sempre és necessàriament irreversible. Per als processos reversibles se satisfà la igualtat $\Delta S_{\text{sistema aïllat}} = 0$. I és per això que el segon principi es pot escriure així:

$$\Delta S_{\text{sistema aïllat}} \geq 0$$

Com que els sistemes aïllats no són gaire usats en química, l'expressió que ens sol ser útil és la que involucra el sistema incloent-lo dins del sistema aïllat per excel·lència que és l'univers. Així, considerem l'univers com el tot i diferenciem entre el sistema químic d'interès i el seu entorn:

$$\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

Per tal de mesurar i fer prediccions precises respecte als canvis d'entropia haurem de recórrer a la definició quantitativa de l'entropia. Un canvi d'entropia d'un sistema a temperatura constant es pot calcular a partir de l'expressió següent:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{o, en forma diferencial,} \quad dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

on q és l'energia transferida en forma de calor i T és la temperatura (absoluta) a la qual té lloc la transferència. El subíndex «rev» en la q significa que l'energia s'ha de transferir en forma reversible. Per tal que es produeixi una transferència reversible d'energia en forma de calor, hi ha d'haver només una diferència infinitesimal entre les temperatures de l'entorn i del sistema.¹⁷ Atès que en el sistema internacional la calor es mesura en joules i la temperatura absoluta en

¹⁶ Fins a un cert punt, es pot interpretar que l'entropia és una mesura del desordre del sistema. Tot i això, aquesta relació entropia-desordre és informal, entre altres raons perquè no hem definit el concepte de desordre.

¹⁷ Recordem que això vol dir que, durant el procés reversible, el sistema passa o evoluciona a través d'una infinitat d'estats d'equilibri concatenats. Els processos reversibles són idealitzacions.

kelvins, el canvi en l'entropia (i l'entropia mateixa) es mesura en joules per kelvins (JK^{-1}).

La definició de ΔS a l'equació anterior té més sentit si es considera el significat físic de cada terme. Si es transfereix isotèrmicament una gran quantitat d'energia en forma de calor (q_{rev} gran) es provoca molt desordre en el sistema i s'espera un augment important corresponent a l'entropia. Aquest raonament suggereix que ΔS hauria de ser proporcional a q_{rev} . D'altra banda, per a una determinada transferència d'energia, s'espera un canvi més gran en el desordre quan la temperatura és baixa que quan és alta. La temperatura és un índex de mesura de l'agitació tèrmica del sistema. En un símil, tossir en una biblioteca en silenci atraurà molt l'atenció, però tossir en un carrer sorollós pot passar del tot desapercbut. De manera similar, l'energia que arriba agita de manera més evident les molècules d'un sistema fred, les quals tenen un moviment tèrmic escàs, que les d'un sistema calent, en el qual les molècules ja es mouen vigorosament.

L'entropia és una funció d'estat. Aquesta propietat és compatible amb l'entropia com a mesura de desordre, perquè el desordre d'un sistema depèn només del seu estat actual i és independent de la manera com s'ha assolit l'estat en qüestió. El fet que l'entropia sigui una funció d'estat i que, per tant, el canvi en l'entropia d'un sistema sigui independent del trajecte entre els seus estats inicial i final, s'utilitza sovint per calcular l'entropia dels processos. Si es vol calcular la diferència d'entropia entre dos estats d'equilibri units per una via irreversible, la fórmula donada per calcular l'entropia no és aplicable en aquell camí irreversible. Tanmateix, es pot buscar una via reversible que connecti els dos mateixos estats i llavors utilitzar l'equació que hem donat per a aquest trajecte.

Per exemple, suposem que un gas ideal té una expansió lliure a temperatura constant. Per a calcular el canvi en l'entropia, es permet que el gas tingui una expansió isotèrmica reversible entre volums inicials i finals iguals, es calcula la calor que s'absorbiria en aquest procés i s'utilitza en l'equació. Atès que l'entropia és una funció d'estat, el canvi en l'entropia calculat per a aquesta via reversible és també el canvi en l'entropia per a l'expansió lliure entre els mateixos dos estats d'equilibri inicial i final.

7.1.2.3. Entalpia lliure o energia lliure de Gibbs

Amb els coneixements que ens proporcionen el primer principi de la termodinàmica sobre la conservació de l'energia i el segon principi sobre l'espontaneïtat, ja tenim prou magnituds termodinàmiques per interpretar els detalls relatius a determinades situacions que es presentin amb relació a l'espontaneïtat dels processos químics.¹⁸ Si bé això és així, les equacions que hem deduït fins ara resulten poc útils per a la seva aplicació pràctica. Així, per exemple, per tal de poder utilitzar l'equació següent:

$$\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

cal calcular el canvi d'entropia del sistema i el canvi d'entropia dels voltants, i normalment només ens interessa el que passi en el sistema. Per aquesta raó, seria molt més útil disposar d'un criteri per caracteritzar l'espontaneïtat i

¹⁸ Ens referim a les situacions en les quals el procés termodinàmic transcorre en condicions de pressió i temperatura constants.

l'equilibri basat en el canvi d'una funció termodinàmica del sistema, de manera que no fos necessari considerar els voltants.

Amb aquest objectiu, considerem un sistema en equilibri tèrmic amb el seu entorn a la temperatura T fixa, el qual experimenta un procés tal que una quantitat infinitesimal de calor, dq , es transfereix del sistema als voltants; és a dir, $-dq_{\text{sistema}} = dq_{\text{entorn}}$. Segons l'equació anterior, el canvi total d'entropia és:

$$dS_{\text{Univers}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{entorn}} \geq 0$$

$$dS_{\text{Univers}} = dS_{\text{sistema}} + \frac{dq_{\text{entorn}}}{T} \geq 0$$

$$dS_{\text{Univers}} = dS_{\text{sistema}} - \frac{dq_{\text{sistema}}}{T} \geq 0$$

Així hem aconseguit que totes les magnituds a la part dreta de l'equació es refereixin al sistema. Si el procés té lloc alhora a pressió constant,¹⁹ $dq_{\text{sistema}} = dH_{\text{sistema}}$ i, per tant:

$$dS_{\text{sistema}} - \frac{dH_{\text{sistema}}}{T} \geq 0$$

multiplicant-ho tot per $-T$ s'obté:

$$dH_{\text{sistema}} - TdS_{\text{sistema}} \leq 0$$

En aquest moment és útil definir una nova funció d'estat termodinàmica, G , anomenada *entalpia lliure* o *energia lliure* de Gibbs:²⁰

$$G = H - TS$$

on H és l'entalpia, T la temperatura absoluta termodinàmica i S l'entropia. Tal com correspon al seu nom i a la naturalesa de H i TS , les unitats en el sistema internacional de l'energia lliure de Gibbs són les d'energia en J o kJ. Es tracta d'una magnitud d'estat extensiva.

A temperatura constant, el canvi de l'entalpia lliure del sistema és donat per:

$$dG_{\text{sistema}} = dH_{\text{sistema}} - TdS_{\text{sistema}}$$

Combinant aquesta equació amb l'expressió:

$$dH_{\text{sistema}} - TdS_{\text{sistema}} \leq 0$$

obtenim el nou criteri buscat per tal de caracteritzar l'espontaneïtat d'un procés o determinar si se segueix un procés reversible (o es troba en estat d'equilibri):²¹

$$dG_{\text{sistema}} \leq 0 \quad (\text{per a } T \text{ i } P \text{ constants}).$$

¹⁹ Fixem-nos en el fet que, tal com s'apuntava més amunt, les nostres noves definicions seran vàlides i aplicables quan tant la temperatura com la pressió del sistema romanguin constants.

²⁰ El símbol G amb el qual s'anota l'entalpia lliure o energia lliure de Gibbs és en honor de J. Willard Gibbs (1839-1903), un físicomatemàtic nord-americà que va establir els fonaments de la termodinàmica.

²¹ És important notar aquí que la definició $G = H - TS$ no té en compte la part referida a la variació de G deguda als canvis de composició del sistema, és a dir, a una possible reacció química que es dugui a terme.

Aquí el signe < es refereix a un procés espontani, mentre que el signe igual descriu o bé un procés reversible ideal isoterm i isòbar o el fet que s'ha arribat a la situació d'equilibri.

En resum: Un *sistema de composició fixa* (sense que hi esdevingui cap reacció química, per exemple) presentarà, en condicions de pressió i volum constants, una evolució espontània a través del camí o procés termodinàmic que li permet disminuir el valor de la seva funció d'estat G . És a dir, es manifestaran processos espontàniament (a composició, P i T constants) quan $dG < 0$ o bé $\Delta G < 0$. Si en condicions de composició, pressió i temperatura constants el sistema no evoluciona (i, per tant, se satisfà que $dG = 0$ o bé $\Delta G = 0$) llavors diem que el sistema està en **equilibri**. Aquesta darrera situació es manifesta pel fet que tots els camins termodinàmics que parteixen de l'estat d'equilibri el portarien a presentar un valor de $dG > 0$ en mantenir la composició, pressió i la temperatura.

En aquest punt cal tenir en compte que les dues expressions:

$$dG_{\text{sistema}} \leq 0 \quad (\text{a } T \text{ i } P \text{ constants})$$

$$\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

expressen el mateix concepte, el segon principi de la termodinàmica, referit en el primer cas a una funció d'estat del sistema i en el segon cas a una propietat de l'univers. Si no es menciona de manera específica el contrari, a partir d'ara parlarem només del sistema i així obviarem emprar els subíndexs que l'identifiquen.

De l'expressió de l'energia lliure de Gibbs es dedueix que, atès que H , T i S són funcions d'estat i magnituds extensives, G també ho és, i per a un procés isoterm, el canvi d'energia lliure de Gibbs és donat per:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{procés isoterm})$$

Entalpia lliure i espontaneïtat

Per als processos físics que tenen lloc en *sistemes de composició fixa en condicions de temperatura i pressió constants*, la variació de l'entalpia lliure al llarg del procés ens permet establir un criteri termodinàmic d'espontaneïtat:²²

- A composició, T i P constants, si $\Delta G < 0$, el procés és espontani.
- A composició, T i P constants, si $\Delta G > 0$, el procés no és espontani.

²² Insistim en el fet que aquesta noció *no* s'aplica de la mateixa manera en el context de l'equilibri químic (com veurem més endavant), atès que allà ja no parlem de *processos físics en sistemes de composició fixa* sinó de *processos químics en sistemes de composició variable*.

Podem considerar el típic exemple de dos gasos separats que, en obrir una barrera, es mesclen de manera espontània mantenint la pressió i la temperatura. En aquest cas el procés és espontani perquè $\Delta G < 0$:

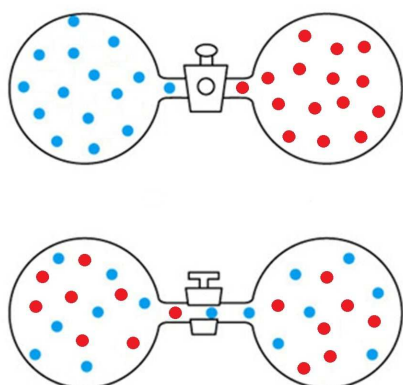


Figura 7.4. El canvi de l'energia lliure és una mesura indirecta del canvi en l'entropia total d'un sistema i el seu entorn a temperatura i pressió constants. En condicions de composició, temperatura i pressió constants, els processos espontanis van acompanyats per una disminució de la funció G . En la figura de l'esquerra, quin dels dos estats del sistema (gasos separats a dalt o bé mescla gasosa a baix) presenta un valor menor en la funció G ? Se suposa que el sistema no modifica la seva composició i que també manté la seva temperatura i pressió.

Evidentment, aquest tipus de raonaments s'han de plantejar entre els estats inicial (que pot haver estat forçat per part de l'experimentador) i el final o els intermedis per on passi el camí termodinàmic seguit pel sistema de manera espontània. El raonament pot no ser vàlid si es consideren artificialment estats finals: en aquest supòsit, encara que la variació de G pugui ser negativa, no podem assegurar que el sistema arribi realment a trobar-se a l'estat final plantejat.

L'energia lliure és una magnitud de gran utilitat perquè permet considerar per separat les magnituds entropia i entalpia involucrades en un procés. La temperatura exerceix el paper de factor que determina la importància relativa de les contribucions de l'entalpia i entropia a ΔG . En la taula resum següent es mostra la dependència de l'espontaneïtat d'un procés (a composició fixa) amb la temperatura segons les combinacions possibles de ΔH i ΔS .

ΔH	ΔS	ΔG	Resultat
-	+	-	Esponatni a totes les temperatures
-	-	- si $ \Delta H > T\Delta S $	Esponatni (a baixes temperatures)
		+ si $ \Delta H < T\Delta S $	No esponatni (a altes temperatures)
+	+	- si $ T\Delta S > \Delta H $	Esponatni (a altes temperatures)
		+ si $ T\Delta S < \Delta H $	No esponatni (a baixes temperatures)
+	-	+	No esponatni a totes les temperatures

Taula de signes vàlida per a sistemes de composició fixa que experimentin processos que siguin alhora isoterms i isòbars.

Si ΔH i ΔS tenen el mateix signe (ambdós positius o negatius), el signe de ΔG , i per tant l'espontaneïtat de la reacció, depèn de la temperatura.

Tanmateix, cal tenir presents diversos aspectes:

- Si es consideren altres temperatures més altes o més baixes, els valors de les variacions de les entalpies o de les entropies poden canviar, i s'invalida el resultat de la taula.
- Cal recordar que aquest criteri termodinàmic d'espontaneïtat només és aplicable a sistemes de composició fixa. Quan considerem una reacció química la composició del sistema varia durant el procés i, per tant, aquest criteri **no serveix** per a predir l'espontaneïtat d'una reacció perquè considera únicament els reactius i els productes respectivament com a estats «inicial» i «final» del sistema.
- De fet, aquest darrer cas es correspon amb el comentari fet més amunt: la taula no és, en general, aplicable si es consideren estats finals ficticis que el sistema no visitarà al llarg de la seva presumpta evolució espontània.

Exercici 7.7. Quins dels següents enunciats són incorrectes? Justifiqueu la vostra resposta.

- a) Si un sistema absorbeix calor, llavors $q < 0$
- b) Si un sistema realitza treball, llavors $w > 0$
- c) En tot procés que es duu a terme a V constant, el treball d'expansió és nul.
- d) En tot procés que es produeix a T constant, la calor posada en joc és nul·la.
- e) En una reacció química que es duu a terme a T i P constants i involucra gasos, el treball d'expansió és proporcional a Δn gasosos.
- f) Si una reacció química allibera calor és endotèrmica i per tant $\Delta H > 0$.
- g) $\Delta S_U > 0$ per a qualsevol procés.
- h) Per a un procés espontani que es produeix a composició, T i P constants, ΔG mai pot ser superior a zero.
- i) L'entalpia estàndard de formació del Hg (s) és zero.
- j) Totes les reaccions químiques en les quals $\Delta G < 0$ són molt ràpides.
- k) L'absorció de calor per part d'un sistema contribueix a l'augment de la seva energia interna.

Resposta: a, b, d, f, g, i, j

Entalpia lliure estàndard de les reaccions

L'entalpia lliure d'una substància (sistema), igual com la seva entalpia i entropia, depèn de la temperatura, la pressió, l'estat físic de la substància (sòlid, líquid o gas) i de la seva concentració, en el cas de les dissolucions. Per això és convenient definir el canvi d'entalpia lliure *estàndard*, ΔG^0 , d'una reacció com el canvi d'entalpia lliure que es produeix quan els reactius en els seus estats estàndard es converteixen en els seus productes en estat estàndard. L'equació referida a les condicions de l'estat estàndard queda com:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{procés isoterm})$$

El canvi en energia lliure de Gibbs d'una reacció no es pot mesurar directament tal i com es feia amb l'entalpia. No hi ha cap instrument capaç de mesurar ΔG d'un procés. Ara bé aquesta magnitud es podrà calcular a partir d'altres quantitats experimentalment assequibles mitjançant diversos procediments.

La funció energia lliure de Gibbs és una funció d'estat extensiva i com a tal compleix:

1. ΔG canvia de signe quan s'inverteix el procés.
2. ΔG per a un procés o camí termodinàmic és igual a la suma de valors de ΔG de les diferents etapes en les quals pot ser dividit el procés estudiat.

Els procediments més habituals que se solen utilitzar per determinar la variació de l'entalpia lliure s'esmenten a continuació:

- a) Emprar l'expressió $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (en condicions isotermes).
- b) Atès que G és una funció d'estat, emprar un procediment de manipulació dels valors de ΔG similar a l'utilitzat en la llei de Hess amb els valors de ΔH .
- c) Utilitzar els valors tabulats d'entalpia lliure de formació estàndard, ΔG_f^0 ,²³ i aplicar l'equació següent (procediment anàleg al que s'ha vist per a l'entalpia):

$$\Delta G_{reacció}^0 = [\sum m \Delta G_f^0 (productes)] - [\sum n \Delta G_f^0 (reactius)]$$

o, en general,

$$\Delta G_{reacció}^0 = \sum_i n_i \Delta G_{f,i}^0$$

7.1.2.4. Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri químic

Mentre s'esdevé una reacció química, la composició del sistema no és constant. En aquestes condicions, l'entalpia lliure de reacció canvia a mesura que ho fan les proporcions de reactius i productes. És a dir, la funció d'estat G va prenent valors diferents a mesura que va canviant la composició global del sistema. El criteri d'espontaneïtat que es pot apuntar en aquests casos és que, *si es mantenen constants la pressió i la temperatura*, la direcció del canvi espontani serà cap a una energia lliure mínima i l'assoliment d'un estat

²³ L'entalpia lliure de formació estàndard, ΔG_f^0 es defineix com el canvi d'entalpia lliure que es produeix quan es forma un mol de substància a partir dels seus elements estant tots els productes i reactius en els seus estats estàndard. Igual com en el cas de les entalpies de formació, arbitràriament s'assigna el valor zero a totes les energies lliures de formació dels elements en les seves formes més estables a 1 bar.

d'equilibri²⁴ per al sistema en el punt de composició tal que faci mínim el valor final de la funció G .

En altres paraules, el criteri d'espontaneïtat que es pot enunciar és:

Tota reacció química té una tendència espontània cap a l'equilibri.

Això no és res més que un cas particular del principi següent:

Tot procés termodinàmic té una tendència espontània a portar el sistema cap a un estat d'equilibri.

Vegem-ho amb més detall. Quan una mescla de reacció encara no ha produït suficients productes per tal d'assolir l'equilibri, la direcció de canvi espontània apunta a obtenir encara més productes. En termes d'entalpia lliure de reacció, localment²⁵ se satisfà que $dG < 0$ per a la reacció directa a temperatura i pressió constants. Si al contrari comencem amb una mescla de reacció que té un excés de productes, la reacció inversa és espontània i localment es compleix que $dG > 0$ per a la reacció directa. Per a la reacció en equilibri, amb tots els reactius i productes presents en les seves concentracions d'equilibri, no hi ha tendència al canvi espontani en cap de les direccions directa o inversa i $dG = 0$. És a dir, l'estat d'equilibri químic d'una reacció és aquell en el qual l'energia lliure de Gibbs troba el seu mínim en funció de la composició del sistema. La representació esquemàtica la podem veure en la figura 7.5.

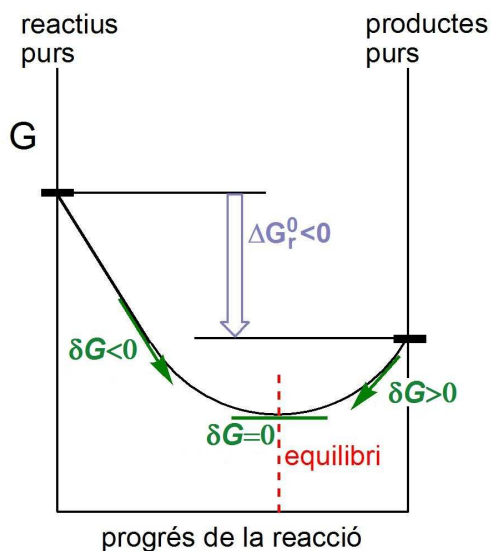


Figura 7.5. Variació de la funció energia lliure d'una mescla reactiva en funció de la seva composició (eix d'abscisses) i a temperatura i pressió fixades. En aquestes condicions, una mescla en reacció tendeix espontàniament a canviar de composició en la direcció que li permeti disminuir la seva energia lliure. El punt final d'equilibri és aquell que es correspon amb la composició que atorga el mínim valor possible de G al sistema.

²⁴ Com veurem més detalladament en el tema següent, l'equilibri químic és l'etapa d'una reacció en què no hi ha més tendència al canvi de la composició de la mescla de reacció. És a dir, té lloc tant la reacció directa com la inversa i ambdues ho fan a velocitats iguals, de manera que no hi ha canvi net en la composició global del sistema.

²⁵ Ens referim a nivell local en el temps i per a la composició del sistema en aquell moment. Es tracta de la derivada de la funció G segons la composició del sistema en aquell moment. Aquí no s'escriu un increment perquè els estats inicial i final són molt propers entre ells. Es tracta d'un diferencial de G (vegeu la figura 5.5).

Com s'observa en la figura 7.5, en qualsevol punt de la reacció el signe de l'increment infinitesimal δG es correspon amb el pendent de la corba que mostra quin valor pren G a la composició d'aquell punt: a l'esquerra de la composició d'equilibri, el pendent és negatiu; a la dreta, és positiu i a l'estat d'equilibri, situat en el mínim de la corba, el pendent és zero.

Tant si s'inicia la reacció partint de reactius purs o amb productes purs, el sistema sempre tendirà a esdevenir una mescla de reactius i productes amb la composició donada pel punt del mínim representat en la figura 7.5. Aquest punt defineix la *constant d'equilibri* per a la reacció a la temperatura de l'experiment (figura 7.6). Una reacció que té la capacitat d'avançar fins a pràcticament completar-se (els reactius inicials es transformen de manera pràcticament completa a productes) és aquella en la qual el mínim de la corba de l'entalpia lliure (la posició d'equilibri) se situa molt a prop dels productes purs. D'altra banda, una reacció que té poca tendència a formar productes és aquella per a la qual el mínim de la corba de l'entalpia lliure se situa atansada als reactius purs.

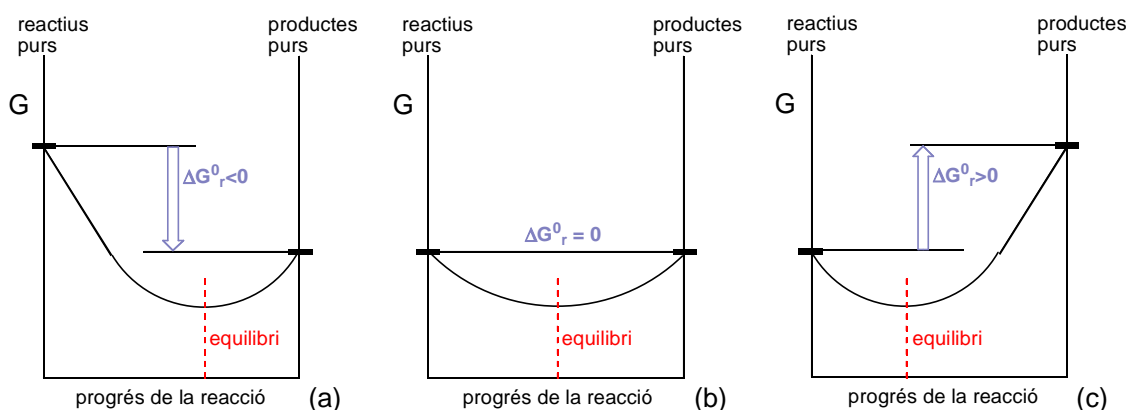


Figura 7.6. Variació, a T i P constants, de la funció energia lliure (G) d'una mescla de reacció amb la composició en diversos sistemes amb diferents valors de ΔG_r° . a) Reacció desplaçada cap a la dreta. b) Reacció sense desplaçament apreciable. c) Reacció desplaçada cap a l'esquerra.

Es pot demostrar que les funcions d'estat termodinàmiques (i en particular la funció G) es poden relacionar matemàticament amb la composició d'un sistema en equilibri, expressat per la seva *constant d'equilibri* K . La constant d'equilibri d'una reacció és una constant adimensional que conté informació sobre la composició d'equilibri a una temperatura donada. La relació matemàtica s'expressa segons l'equació següent:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

En aquesta equació es posa de manifest que valors positius de ΔG_r° estan associats a constants d'equilibri petites (reacció desplaçada a l'esquerra), mentre que valors negatius de ΔG_r° es relacionen amb constants d'equilibri grans (reacció desplaçada a la dreta). En particular, si $\Delta G_r^\circ = 0$, la constant d'equilibri val la unitat. Aquests trets es poden veure també qualitativament en la figura 7.6.

En el tema següent definirem de manera precisa la constant d'equilibri i els factors que poden modificar-la.

APÈNDIX I

Què cal saber?

- Com es defineix un sistema termodinàmic i com es classifiquen segons els intercanvis d'energia i matèria que poden tenir amb el medi.
- Què és una funció d'estat i quines característiques té.
- Què són les variables intensives i les variables extensives.
- Què és el principi de conservació de l'energia.
- Quines formes d'intercanvi d'energia hi ha entre un sistema i el seu medi.
- Quina és la definició de la variació de la funció d'estat energia interna, ΔU , i quin criteri de signes s'aplica.
- Quina és la definició de calor i quina equivalència té amb les unitats d'energia del SI.
- Com es defineixen els processos endotèrmics i els exotèrmics.
- Quina és la definició de la funció d'estat entalpia, H .
- Què és l'entalpia de reacció i quines unitats té.
- Què són i com es defineixen les condicions estàndard en la variació d'una funció d'estat.
- Quins mètodes experimentals hi ha per determinar l'entalpia de reacció.
- Què és i com s'aplica la llei de Hess per determinar l'entalpia de reacció.
- Com es defineixen les entalpies estàndard de formació i com a partir d'elles es pot calcular l'entalpia d'una reacció.
- Com es defineixen les entalpies d'enllaç, com a partir d'elles es pot calcular l'entalpia d'una reacció i quines limitacions presenta aquest mètode per determinar l'entalpia d'una reacció.
- Què és un procés reversible i irreversible.
- Què és un canvi espontani i no espontani.
- Què és l'entropia, S , i quina és la seva variació en el transcurs de qualsevol canvi espontani en un sistema aïllat.
- Quina és la definició de la funció d'estat entalpia lliure o energia lliure de Gibbs, G .
- Com es defineix l'entalpia lliure estàndard d'una reacció.
- Quins són els procediments més habituals per a determinar l'entalpia lliure d'una reacció.
- Quin és el criteri d'espontaneïtat en els sistemes de composició fixa en condicions de temperatura i pressió constants.
- Quin paper té la temperatura en la variació de l'espontaneïtat dels processos en els sistemes de composició fixa.
- Quin és el criteri d'espontaneïtat en els sistemes de composició variable.
- Quina relació hi ha entre l'energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri químic.

Què cal saber fer?

- Identificar les formes d'energia que es transfereixen en els canvis físics i químics i mostrar com es conserva l'energia en aquests canvis.
- Per a un canvi donat, definir i identificar les variables que són funcions d'estat.

- Per a un canvi donat, identificar un sistema i els seus voltants.
- Definir i identificar un sistema obert, tancat i aïllat.
- Per a una equació termoquímica donada amb el canvi d'entalpia corresponent, saber determinar l'entalpia associada a l'equació termoquímica inversa o a un múltiple seu.
- Definir els estats estàndard d'elements i compostos i escriure les equacions la variació d'entalpia de les quals corresponguin a les entalpies estàndard de formació dels compostos.
- Utilitzar la llei de Hess o de combinació de les entalpies de reacció per a determinar l'entalpia d'una reacció donada.
- Utilitzar les entalpies estàndard de formació per a calcular la variació d'entalpia estàndard d'una reacció.
- Saber combinar les entalpies d'enllaç per calcular de manera aproximada la variació d'entalpia d'una reacció.
- Predir el signe del canvi d'entropia d'un sistema aïllat per a un procés donat.
- Calcular la variació d'entalpia lliure d'un procés mitjançant els valors de variació d'entalpia i entropia del procés.
- Utilitzar les entalpies estàndard i les energies lliures de Gibbs estàndard de formació (valors tabulats) per calcular per a una reacció donada les variacions d'entalpia estàndard, d'energia lliure de Gibbs i d'entropia.
- Per a un procés físic en un sistema de composició fixa en condicions de temperatura i pressió constants, predir l'espontaneïtat d'un procés i la possible influència de la temperatura en l'espontaneïtat.
- Per a un procés que involucri una reacció química, expressar el criteri d'espontaneïtat.
- Utilitzar les dades termodinàmiques d'un procés per a determinar la seva constant d'equilibri i a partir de la constant d'equilibri d'un procés, calcular les seves dades termodinàmiques.

Lectures recomanades

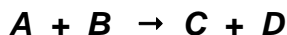
- Besalú, E. *Termodinàmica Química. Un llibre d'autoaprenentatge*. 2a ed. Girona: Edicions a Petició SL, 2010. (UdG Publicacions, Quaderns, 9) ISBN 978-84-92707-66-9. Aquest llibre explica amb més detall tots els continguts d'aquest tema en capítols específics. El llibre té nombroses qüestions resoltes en forma de problemes, preguntes curtes o de selecció.
- Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana, 2006. Consulteu els capítols 6 i 7 per ampliar els coneixements sobre el tema.
- American Chemical Society. *Química: Un Proyecto de la ACS*. Barcelona: Reverté, 2005. Consulteu els capítols 7 i 8 per ampliar els coneixements sobre el tema. Són especialment interessants les variades representacions esquemàtiques.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General. Enlace Químico y Estructura de la Materia*. Vol. I. Madrid: Pearson Educación, 2003. Consulteu el capítol 7 per ampliar els coneixements sobre el tema.

- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General. Reactividad Química. Compuestos Inorgánicos y Orgánicos*. Vol. II. Madrid: Pearson Educación, 2003. Consulteu el capítol 20 per ampliar els coneixements sobre el tema.

7.2 EQUILIBRI QUÍMIC

7.2.1. Què és l'equilibri químic? Com s'arriba a l'equilibri químic?

Habitualment se sol pensar en una reacció química com en un procés complet en el qual es consumeixen completament uns reactius (o almenys un d'ells, el reactiu limitant) per formar la màxima quantitat possible de producte o productes.



Però en molts casos els processos químics no tenen lloc de manera única d'esquerra a dreta (o de reactius a productes), sinó que es produeix igualment, i de manera simultània, la reacció en sentit oposat, de dreta a esquerra (o de productes a reactius). En aquest cas es tracta d'una **reacció invertible**,²⁶ que se simbolitza amb una doble fletxa:



Exercici 7.8. Així la reacció química: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$
és una reacció química... ☐ invertible ☐ no invertible

La velocitat a la qual es produeixen aquestes reaccions depèn, a temperatura constant, de la concentració de les espècies que reaccionen,²⁷ de manera que arriba un moment, en unes concentracions determinades, en què la velocitat de la reacció d'esquerra a dreta s'igual a la velocitat de la reacció de dreta a esquerra. Aquest punt en el qual les concentracions de reactius i de productes es mantenen constants defineix l'estat d'equilibri químic del sistema.

L'equilibri químic s'ha d'entendre, doncs, com un procés **dinàmic**, en el qual es continuen donant les reaccions directa i inversa però a la mateixa velocitat, de manera que les concentracions de les espècies implicades es mantenen constants. Per tant, a nivell macroscòpic les propietats del sistema es mantenen constants, però a nivell microscòpic s'estan produint contínuament la reacció directa i inversa.

Exercici 7.9. Quan una reacció en medi líquid arriba a l'equilibri termodinàmic, la densitat de la dissolució ...☐ es manté constant ☐ varia perquè el procés és dinàmic.

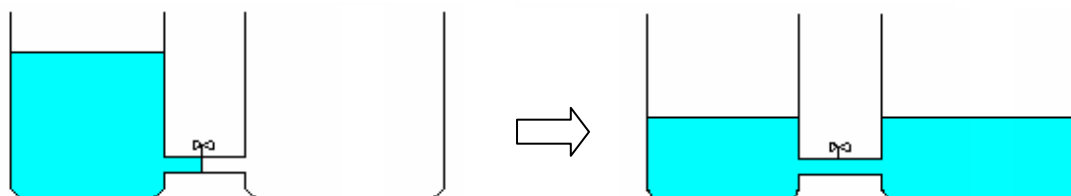
Resposta: La densitat és una propietat macroscòpica de la dissolució, per tant...

²⁶ També anomenades *reaccions reversibles*, tot i que els termes *reversible* i *irreversible* no són del tot correctes pel fet que en termodinàmica expressen un altre concepte. De totes maneres, la majoria dels llibres els utilitzen i per tant en aquest context acceptarem el mot *reversible* com a equivalent a *invertible*.

²⁷ Recordem els conceptes fonamentals de la cinètica química.

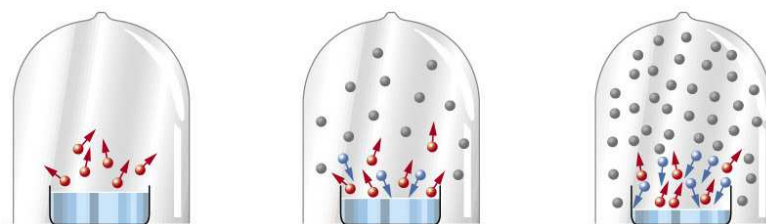
A aquesta situació d'equilibri s'hi arriba independentment de si partim dels reactius (*A* i *B* en la nostra reacció) o dels productes (*C* i *D*), com si ho fem d'una barreja.

Per entendre aquest concepte imaginem que connectem a través d'un tub o una mànega dos recipients amb aigua. Tant és en quin dels recipients hi hagi inicialment l'aigua, al cap d'un cert temps, s'arribarà a un equilibri en què l'alçada d'aigua dels dos recipients serà la mateixa.



Fixem-nos que, a més, tal com mostra la figura, en l'estat d'equilibri les quantitats de reactius i de productes no han de ser per força iguals.

Podem fer la mateixa analogia amb els processos físics, per exemple en l'equilibri líquid-vapor. Suposem una substància líquida que a una determinada temperatura s'evapora. Es pot observar que, si l'evaporació es duu a terme en un recipient tancat i a temperatura constant, arriba un moment que les molècules de vapor es condensen per passar a fase líquida, i passat un cert temps la velocitat del procés d'evaporació s'igualava al de condensació, de manera que la pressió es manté constant, tot i que de fet l'evaporació i la condensació es continuen donant. Aquesta pressió és la pressió de vapor d'aquesta substància a la temperatura a la qual es troba.

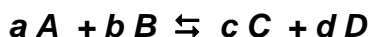


Exercici 7.10. En el procés anterior, què passaria si en lloc del líquid partíssim del gas a una pressió elevada (superior a la seva pressió de vapor)?

Caldrà tenir present que si es modifiquen les condicions de l'equilibri, com la temperatura o la concentració d'algun dels reactius o productes, el sistema deixarà d'estar en equilibri. Com a conseqüència d'això, la reacció es desplaçarà, o cap a la dreta (cap als productes) o cap a l'esquerra (cap als reactius), fins a arribar a un nou estat d'equilibri. Discutirem aquest aspecte més endavant en aquest mateix text (lleis de Van't Hoff i de Le Châtelier).

7.2.2. Aspectes quantitatius de l'equilibri: constant d'equilibri K_C

Suposem que una reacció química invertible ha assolit el seu estat d'equilibri a una determinada temperatura fixada:



on a , b , c i d són els coeficients estequiomètrics de la reacció igualada.

La velocitat d'una reacció química és proporcional al producte de les concentracions dels reactius elevades als seus coeficients estequiomètrics.²⁸ Així, les velocitats de les reaccions directa i inversa es poden escriure de la manera següent:

$$V_{dir} = k_{dir} [A]^a [B]^b \quad V_{inv} = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

on k_{dir} i k_{inv} són les constants cinètiques de velocitat específiques de les reaccions directa i inversa, i els claudàtors [] indiquen concentracions en unitats de molaritat. Observem que si el que fem és barrejar una certa quantitat dels reactius A i B , a mesura que transcorre el temps, la velocitat de la reacció directa disminueix, perquè disminueix la concentració de A i de B i la de la reacció inversa, que inicialment era nul·la, augmenta a mesura que es formen C i D .

L'estat d'equilibri s'assolirà quan la velocitat de les dues reaccions s'iguali:

$$k_{dir} [A]^a [B]^b = k_{inv} [C]^c [D]^d$$

Aquesta expressió la podem escriure de la manera següent:

$$\frac{k_{dir}}{k_{inv}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

A una temperatura determinada, tant k_{dir} com k_{inv} són constants i per tant el seu quocient serà també constant:

$$\frac{k_{dir}}{k_{inv}} = K_C$$

K_C és doncs la constant d'equilibri, en la qual el subíndex C indica que és una constant en funció de les concentracions molars dels productes i els reactius a l'equilibri:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

²⁸ Estrictament, això només és així per a processos cinètics elementals (en els quals poden coincidir els conceptes d'estequiometria, molecularitat i ordre de la reacció). La demostració, doncs, no és estricta.

Així, la **lleï d'acció de masses** (Gulberg i Waage, 1864) ens diu que per a una reacció invertible, en fase homogènia, quan s'assoleix l'equilibri químic: *el producte de les concentracions dels productes de la reacció, elevats als seus coeficients estequiomètrics, dividit pel producte de les concentracions de les substàncies reaccionants, elevades als seus coeficients estequiomètrics, és, a una determinada temperatura, una constant que s'anomena **constant d'equilibri**.*

Així doncs, la constant d'equilibri és l'expressió numèrica de l'equilibri químic i és independent de les concentracions inicials de reactius i productes. Aquesta constant varia només amb la temperatura.

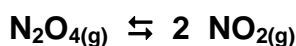
Exercici 7.11. En la taula següent es recullen diferents situacions inicials i a l'equilibri per a la reacció: $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$, que s'ha dut a terme a una temperatura de 425 °C:

Experiment	Quantitats inicials (mols L ⁻¹)			Quantitats finals (mols L ⁻¹)		
	H ₂ (inicial)	I ₂ (inicial)	HI (inicial)	H ₂ (final)	I ₂ (final)	HI (final)
1	1	1	0	0,2127	0,2127	1,5746
2	0	0	1	0,1064	0,1064	0,7873
3	1	1	1	0,3191	0,3191	2,3619

Calculeu el valor numèric de K_C en cada experiment. Què observeu?

Acabem de veure com a partir de les concentracions a l'equilibri podem calcular la constant de reacció.

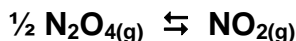
El valor numèric de la constant d'equilibri per a una reacció química depèn de la seva estequiometria. Per exemple, la reacció de dissociació del tetraòxid de dinitrogen la podem escriure així:



i, en aquest cas,²⁹

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,6 \times 10^{-3}$$

Ara bé, si considerem la mateixa reacció de dissociació, però igualada de la manera següent:



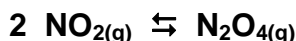
llavors la seva constant d'equilibri val:

$$K'_C = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}} = \sqrt{K_C} = 6,78 \times 10^{-2}$$

on el valor de K'_C és exactament l'arrel quadrada del valor K_C anterior.

²⁹ Cal tenir present que, estrictament, la constant d'equilibri no té unitats, és un paràmetre adimensional.

D'altra banda, si el que volem és determinar la constant de la reacció de dimerització del diòxid de nitrogen, segons la reacció:

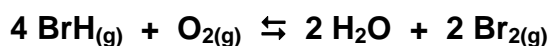


En aquest cas

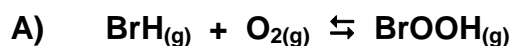
$$K_C'' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = 1/K_C = 2,17 \cdot 10^2$$

el qual es correspon amb el valor invers del que havíem donat inicialment.

Finalment, també hem de saber que hi ha processos químics que es poden donar en dues o més etapes o, dit d'una altra manera, que són la suma de diverses reaccions químiques. Per exemple, la reacció:



de fet té lloc a través de les etapes següents:



de manera que la suma de les quatre reaccions és igual al procés global.

Podem, en aquest cas, escriure l'expressió de la constant d'equilibri de cadascuna de les reaccions parcials:

$$K_C^A = \frac{[\text{BrOOH}]}{[\text{BrH}][\text{O}_2]} \quad K_C^B = \frac{[\text{BrOH}]^2}{[\text{BrOOH}][\text{BrH}]} \quad K_C^C = K_C^{C'} = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{Br}_2]}{[\text{BrOH}][\text{BrH}]}$$

Però també podem escriure la constant del procés global, que equival al producte de les constants de les reaccions parcials:

$$K_C^G = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Br}_2]^2}{[\text{BrH}]^4[\text{O}_2]} = K_C^A \cdot K_C^B \cdot K_C^C \cdot K_C^{C'}$$

Així doncs, podem dir que:

- Quan invertim el sentit d'una reacció química, la constant d'equilibri es transforma en el seu valor invers.
- Quan multipliquem els coeficients estequiomètrics d'una reacció per un valor, la constant d'equilibri queda elevada a la potència corresponent a aquest valor. El valor pot ser enter o fraccionari.
- Quan una reacció química es pot escriure com la suma de diferents reaccions, la constant d'equilibri del procés global es pot obtenir multiplicant les constants dels processos parcials.

Exercici 7.12. Determina la constant de la reacció: $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$, a 2200 K, sabent que la constant de la reacció : $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$ a la mateixa temperatura val $K_C = 2,96 \cdot 10^{-2}$.

Resposta: $K_C' = 8,76 \cdot 10^{-4}$

Com s'ha pogut anar observant al llarg del text, un altre fet que cal tenir present és que la constant d'equilibri no té unitats, és un paràmetre adimensional. Aquest fet es justifica en l'apartat següent.

7.2.3. La constant d'equilibri termodinàmica. El concepte d'activitat.

Fins ara hem anat escrivint sempre que la constant d'equilibri és una expressió que depèn de les concentracions de reactius i productes a l'estat d'equilibri (en què les velocitats de la reacció directa i inversa s'igualen), però això no és exactament així. De fet, la constant d'equilibri no es defineix a partir de les concentracions, sinó de les activitats.

L'**activitat** d'una substància és la seva concentració efectiva dividida per la concentració efectiva en un estat de referència estàndard. Com que les unitats d'aquestes dues concentracions són iguals, les activitats són de fet adimensionals i per tant també ho és la constant.

Ens podem trobar tres casos:

- Per a substàncies gasoses, l'estat de referència ideal és el gas a pressió parcial d'1 bar ($P^0 = 1 \text{ bar}$).³⁰ Per tant, la concentració efectiva d'un gas ideal és la seva pressió parcial (P), expressada en bars. Així, la seva activitat és aquesta pressió parcial dividida per 1 bar. El resultat és el valor numèric de la pressió parcial, però sense unitats: $a_g = P/P^0$.
- Per a substàncies en dissolució, l'estat de referència ideal és una dissolució de concentració 1 M ($c^0 = 1 \text{ M}$). D'aquesta manera, l'activitat d'una dissolució ideal es calcula dividint la concentració molar del solut

³⁰ Per motius històrics, en alguns llocs la pressió de referència encara la podem llegir en atmosferes.

- (c) per 1 M. En conseqüència, l'activitat d'aquest sistema és igual al valor numèric de la molaritat, però sense unitats: $a = c/c^0$.
- Els sòlids i líquids purs són estats de referència. En conseqüència, les seves concentracions efectives són les mateixes de l'estat de referència i per tant les seves activitats són sempre iguals a 1.

Ara bé, la concentració efectiva d'una substància no ideal no és sempre exactament igual a la seva concentració real. En condicions de no idealitat les desviacions respecte del comportament ideal es corregeixen mitjançant un factor anomenat **coeficient d'activitat (γ)**, que és adimensional.

Per exemple, en dissolucions iòniques no ideals les interaccions que es produeixen entre ions veïns fa que aquests no estiguin completament lliures i que, per tant, es comportin com si es trobessin en una concentració inferior a la real.

Per calcular l'activitat d'una determinada substància en un sistema real cal doncs dividir la concentració real per la concentració estàndard de referència i multiplicar-la pel factor d'activitat.

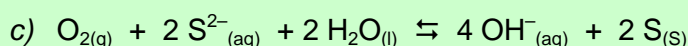
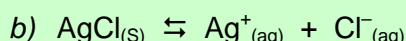
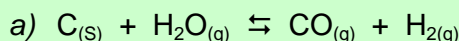
De manera que:

- Per a un gas: $a_g = \gamma P_g / P^0$ on $P^0 = 1 \text{ bar}$
- Per a una substància en dissolució: $a = \gamma c / c^0$ on $c^0 = 1 \text{ M}$
- Per a un sòlid o un líquid pur: $a_L = a_S = 1$

Per a un gas real, el producte γP_g s'anomena *fugacitat* del gas.

Quan escrivim una constant d'equilibri en termes d'activitats, el valor de K_a s'anomena **constant d'equilibri termodinàmica**. Aquesta és la veritable constant d'equilibri dels sistemes químics.

Exercici 7.13. Escriviu l'expressió de K_a per a les reaccions de sota suposant un comportament ideal ($\gamma = 1$). Nota: En aquest curs podeu obviar l'escriptura dels estats de referència.



Resposta: a) $K_a = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$, b) $K_a = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, c) $K_a = \frac{[\text{OH}^-]^4}{P_{\text{O}_2} [\text{S}^{2-}]^2}$

Cal tenir present que el coeficient d'activitat γ ens mesura la desviació del comportament de l'espècie respecte de la idealitat. Quan el coeficient d'activitat és igual a 1 el comportament és ideal i llavors les activitats es corresponen exactament amb els valors de les concentracions, però sense unitats.

En dissolucions iòniques s'ha observat que aquest coeficient d'activitat depèn de la **força iònica** de la dissolució; quan la força iònica de la dissolució augmenta el coeficient d'activitat disminueix ($0 \leq \gamma \leq 1$).

La força iònica (que representem per I) és una mesura de la concentració total d'ions en dissolució, de manera que com més alta és la càrrega de l'ió més influeix en la força iònica:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ions}} c_i z_i^2$$

on c_i és la concentració de l'ió i (en molaritat) a la dissolució i z_i és la seva càrrega. El sumatori és per a tots els ions presents a la dissolució.

Exercici 7.14. Determineu la força iònica d'una dissolució aquosa de K_2SO_4 0.05 M. Tingueu present que aquesta sal en aigua està totalment dissociada per donar cations K^+ i anions SO_4^{2-} .

Resposta: $I = 0,15 \text{ M}$

La relació entre el coeficient d'activitat i la força iònica és donada per l'equació de Debye-Hückel:

$$\log \gamma = \frac{-0,51 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \left(\alpha \cdot \sqrt{I} / 305 \right)}$$

on z i α són, respectivament, la càrrega i les dimensions (del radi hidratat en picòmetres)³¹ de l'ió del qual volem calcular el coeficient.

Exercici 7.15. Determineu el coeficient d'activitat de l'anió sulfat (SO_4^{2-}) de la dissolució de l'exemple anterior sabent que el radi hidratat d'aquest ió és $\alpha = 400 \text{ pm}$.

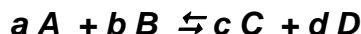
Resposta: $\gamma = 0,299$

7.2.4. Condicions de no equilibri. Quocient de reacció Q

Tant si el sistema químic està en el seu estat d'equilibri o no, sempre es pot definir una relació de concentracions a partir de la mateixa expressió que hem utilitzat per a la constant d'equilibri. Aquesta relació s'anomena **quocient de**

³¹ 1 pm = 10^{-12} m.

reacció i la representem amb la lletra Q_c . Per exemple, per a la reacció general:



escrivim:

$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Lògicament, com que les concentracions no han de ser necessàriament les de l'equilibri i poden prendre valors arbitraris, **Q_c no és constant** i pot prendre també qualsevol valor. Igualment com passava amb la constant d'equilibri, el quocient de reacció s'hauria d'expressar en activitats i no en concentracions, i, per tant, estrictament és també una magnitud adimensional.

La utilitat principal que té determinar un quocient de reacció la trobem en el fet que ens permet predir cap on evolucionarà el sistema fins a arribar a l'estat d'equilibri. Hem de tenir en compte que tots els processos químics evolucionen o tendeixen espontàniament cap a l'estat d'equilibri corresponent a la temperatura a la qual es troben. Així, si en un moment determinat comparem el valor numèric de Q_c amb el valor de K_c ens podem trobar amb tres casos:

- Cas 1: $Q_c < K_c$

Això vol dir que Q_c ha d'anar augmentant fins a assolir el valor de K_c , és a dir, que el numerador ha d'augmentar i el denominador ha de disminuir. Per tant, la reacció s'ha de desplaçar o evolucionar en el sentit de disminuir els mols de reactius (denominador) i formar més productes (numerador).

- Cas 2: $Q_c > K_c$

Això vol dir que Q_c ha d'anar disminuint fins a assolir el valor de K_c , és a dir que el denominador ha d'augmentar i, consegüentment, el numerador ha de disminuir. Per tant, la reacció s'ha de desplaçar cap a l'esquerra. Ha d'evolucionar en el sentit de productes (numerador) cap a reactius (denominador).

- Cas 3: $Q_c = K_c$

Si $Q_c = K_c$ això indica que el sistema ja està en l'estat d'equilibri i, per tant, les reaccions directa i inversa es donen a la mateixa velocitat.

En resum, a una determinada temperatura fixada:

Si $Q_c < K_c \rightarrow$ el sistema evolucionarà cap a la formació de productes.

Si $Q_c > K_c \rightarrow$ el sistema evolucionarà cap a la formació de reactius.

Si $Q_c = K_c \rightarrow$ estem a l'equilibri i les concentracions no varien.

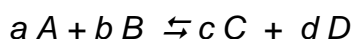
El fet que el sistema evolucioni o es desplaci en un sentit o altre no vol dir que no es continuïn donant tant la reacció directa com la inversa (recordem que l'equilibri és dinàmic i les dues reaccions es donen constantment). En els casos de desplaçament, la velocitat d'una de les reaccions (directa o inversa) és més

gran que la de l'altra. Precisament quan aquestes velocitats s'igualin, s'haurà assolit l'equilibri.

Exercici 7.16. Recordeu que per a la reacció: $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$, a una temperatura de 425 °C, heu trobat que $K_C = 54,8$. Cap a on evoluciona l'equilibri quan, a la mateixa temperatura, partiu d'una dissolució que és 2 M en HI i 1 M tant en I_2 com en H_2 ?

Resposta: Cap a la formació de més producte. Hi ha un desplaçament cap a la dreta.

Coneixent K_C podem calcular sempre les concentracions de les espècies quan s'assoleixi l'equilibri. Així, per a la reacció genèrica:



si suposem que es parteix d'una concentració determinada d'aquestes espècies, per saber les concentracions a l'equilibri podem plantejar les dades que segueixen:

	$a A$	$+ b B$	\rightleftharpoons	$c C$	$+ d D$
Concentracions inicials: ³²	$[A]_0$	$[B]_0$		$[C]_0$	$[D]_0$
Quantitats que es desplacen: ³³	$-ax$	$-bx$		cx	dx
Concentracions a l'equilibri:	$[A]_0 - ax$	$[B]_0 - bx$		$[C]_0 + cx$	$[D]_0 + dx$

De manera que les concentracions a l'estat d'equilibri seran:

$$[A] = [A]_0 - ax, [B] = [B]_0 - bx, [C] = [C]_0 + cx \text{ i } [D] = [D]_0 + dx$$

i, per tant, podem escriure:

$$K_C = \frac{([C]_0 + cx)^c ([D]_0 + dx)^d}{([A]_0 - ax)^a ([B]_0 - bx)^b}$$

on l'única incògnita és el valor de x , de manera que resolent l'equació determinarem les concentracions de totes les espècies a l'equilibri.

Cal tenir present que molt sovint apareixen equacions de segon grau, les quals tenen dues solucions matemàtiques possibles, però només una és possible des del punt de vista químic o físic (una concentració a l'equilibri negativa no té cap sentit).³⁴

Exercici 7.17. Determineu les concentracions a l'equilibri del sistema de l'exercici anterior.

Resposta: $[HI] = 3,149 \text{ M}$, $[H_2] = [I_2] = 0,4255 \text{ M}$

³² Per marcar que parlem de concentracions inicials hi posarem un subíndex amb un 0.

³³ En aquest pas podem plantejar un conveni de signes arbitrari amb la condició que reactius i productes presentin signes diferents entre ells. Opcionalment, el càlcul de Q_C ens informarà de si el sistema evolucionarà cap a la formació dels productes o dels reactius (quan $Q_C < K_C$, les quantitats que es desplacen són negatives als reactius i positives als productes, però quan $Q_C > K_C$ és al revés, és a dir, positives als reactius i negatives als productes). Aquesta informació addicional ens pot servir per plantejar un conveni de signes adequat a l'evolució real que presentarà el sistema.

³⁴ Això no descarta el fet que el valor d' x solució de l'equació pugui ser negatiu (quan s'han plantejat uns desplaçaments contraris als reals, als que indicaria el quocient Q_C).

En els equilibris de dissociació, és a dir en aquells en què una substància es dissocia per donar-ne més d'una, podem definir també el **grau de dissociació** (α).

El grau de dissociació ens indica quina fracció d'un mol de compost s'ha dissociat

Per tant, α pren valors entre 0 i 1 (és un tant per 1). El seu valor és de 0 quan no s'ha dissociat res i, en canvi, pren el valor d'1 quan s'ha dissociat tot el reactiu.

Així, per a una reacció de dissociació determinada podem plantejar aquest esquema:

	$A_a B_b$	\rightleftharpoons	$a A$	$+ b B$
Concentracions inicials:	C_0		0	0
Quantitats que es desplacen:	$-C_0 \alpha$		$+a C_0 \alpha$	$+b C_0 \alpha$
Concentracions a l'equilibri:	$C_0 - C_0 \alpha = C_0(1-\alpha)$		$+a C_0 \alpha$	$+b C_0 \alpha$

I si sabem el valor de la constant d'equilibri podem també plantejar la constant de l'equació corresponent i determinar el valor del grau de dissociació:

$$K_c = \frac{(aC_0\alpha)^a (bC_0\alpha)^b}{C_0(1-\alpha)}$$

A vegades el valor del grau de dissociació es dona en tant per cent (%) i llavors representa el nombre de mols dissociats de cada 100 mols inicials. El valor de α en % és el valor en tant per u multiplicat per 100.

Exercici 7.18. A 450°C l'amoniac 0.1M es dissocia en un 95.1% en els seus elements segons el procés $2 \text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$. Determina la K_C d'aquesta reacció.

Resposta: $K_C = 5,75$

7.2.5. Sistemes homogenis gasosos. Relació entre les diferents constants d'equilibri. K_C , K_P i K_X

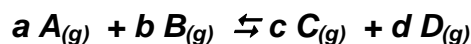
La concentració d'un component en un sistema químic és donada habitualment per la relació entre el nombre de mols del component i el volum total, la qual cosa es coneix com a *molaritat* (mols L^{-1}). Ara bé, en un sistema homogeni gasós, és a dir, on totes les espècies implicades en el procés químic són gasos, les concentracions a les quals es troben els gasos es poden expressar en molaritat, tal com ho hem fet fins ara, però el més habitual és fer-ho en pressions parcials. Fixem-nos que, segons la llei dels gasos ideals, la pressió parcial d'un component (i), en un recipient d'un volum constant (V), és funció de la concentració molar d'aquest component:

$$P_i V = n_i R T \Rightarrow P_i = n_i R T / V$$

Com que la concentració del component i és $[i] = n_i/V$, llavors:

$$P_i = [i] R T$$

Així podem escriure una nova constant d'equilibri, per al sistema gasós, en funció de les pressions parcials:



$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Evidentment, les constants K_P i K_C estan relacionades. Recordem que hem dit que les pressions parcials són funció de les concentracions segons l'expressió $P_i = [i] R T$, de manera que:

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$

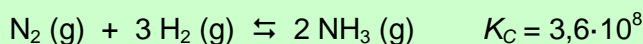
I per tant:

$$K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

Es pot veure que el primer terme de l'equació és igual a K_C . D'altra banda, l'exponent $(c+d)-(a+b)$ representa la variació del nombre de mols de gas (mols dels productes – mols dels reactius), que representarem per Δn . De manera que podem dir que:³⁵

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Exercici 7.19. Quin és el valor de K_P per a la reacció de formació de l'amoniac gasós a partir de nitrogen i hidrogen, a 25 °C:



Resposta: $5,9 \cdot 10^5$

Observem que quan $\Delta n = 0$, és a dir, quan el nombre de mols de gasos de productes i reactius és igual, se satisfà la igualtat $K_C = K_P$.

³⁵ Les constants K_P i K_C són adimensionals. Estrictament, doncs, la relació entre elles és $K_P = K_C (RTc^0/P^0)^{\Delta n}$. Atès que l'estat estàndard és $P^0 = 1$ bar, en aquesta expressió cal emprar la constant $R = 0,08315$ bar L K⁻¹ mol⁻¹. Tot i això, moltes vegades s'empra la fórmula del text (sense els termes c^0 i P^0), de tal manera que es considera el valor $R = 0,08206$ atm L K⁻¹ mol⁻¹ pel fet que antigament l'estat de referència era d'1 atm. En tot cas, les concentracions sempre s'expressen en molaritat i la temperatura, en kelvins.

D'altra banda, les pressions parcials també es poden escriure en funció de les fraccions molars X_i :

$$P_i = X_i P$$

on P és la pressió total, i

$$X_i = n_i/n$$

on n és el nombre de mols totals de gas.

Aleshores, quan la pressió total és constant, també podem escriure una nova constant d'equilibri en funció de les fraccions molars. Es tracta de la constant K_X :

$$K_X = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} = \frac{\left(\frac{P_C}{P}\right)^c \left(\frac{P_D}{P}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P}\right)^a \left(\frac{P_B}{P}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \frac{P^a P^b}{P^c P^d} = K_P \frac{1}{P^{\Delta n}} = K_C \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta n}$$

Atès que K_C depèn de la temperatura, la constant K_X també en depèn i, alhora, si el terme Δn no és zero, també depèn de la pressió total P del sistema.

Així doncs, la relació entre les tres constants és la que segueix:

$$K_X = K_P / P^{\Delta n} = K_C \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta n}$$

7.2.6. Equilibris en sistemes heterogenis

Fins ara hem vist reaccions químiques en les quals només intervenen gasos i les hem anomenat *sistemes homogenis gasosos*. Tot i això, és habitual que en algunes reaccions químiques hi intervinguin espècies que es troben en una altra fase, com líquida o sòlida, i en aquest cas parlem d'equilibris heterogenis o en sistemes heterogenis. Es poden presentar diferents tipus de barreges:

- Gasos en presència de sòlids o líquids purs

En aquest cas les reaccions tenen lloc únicament a la superfície del sòlid o el líquid, però la quantitat d'aquest no influeix en l'equilibri, sempre que n'hi hagi prou per garantir un bon contacte entre ell i les altres espècies presents a la reacció. D'altra banda també s'ha de tenir present que les concentracions dels sòlids o els líquids purs són constants (són els mols que hi ha en un litre, que es calculen a partir de la densitat de cada substància, que és constant a una temperatura determinada) i que per tant es poden incloure en el valor de la mateixa constant. D'aquesta manera, per exemple en la reacció de combustió del carboni, escrivim:



Així doncs, en l'expressió de la constant d'equilibri en sistemes heterogenis no hi figuren les concentracions dels sòlids o dels líquids purs.

D'altra banda, en aquestes situacions per establir les relacions entre les diferents constants K_C , K_P i K_X , el valor de Δn es calcula tenint en compte únicament les substàncies que estan en fase gasosa. Així, per exemple, en la reacció de combustió del carboni que hem escrit abans se satisfà que $\Delta n = 0$ i per tant $K_C = K_P = K_X$.

Exercici 7.20. La descomposició del carbonat de calci té lloc segons la reacció següent:

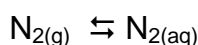
$\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$. Si escalfant fins a 900 °C una certa quantitat de CaCO_3 en un recipient tancat i al buit, s'assoleix una pressió parcial de CO_2 d'1 atm. Quina és la K_P per a aquesta reacció a 900 °C?

Resposta: $K_P = 1$ (estrictament, considerant l'estat estàndard actual, $K_P = 1.01325$)

- Gasos i substàncies en dissolució

Les dissolucions, de les quals en parlarem àmpliament en la secció 6.1, són sistemes homogenis formats per dos components: un solut (minoritari) i un dissolvent (que dispersa el solut), de manera que no s'han d'entendre com a líquids purs.³⁶ En el tractament de l'equilibri en processos on intervenen gasos i substàncies en dissolució (entenent que la substància en dissolució és el solut de la dissolució) cal tenir present la concentració d'aquestes substàncies ja que aquestes sí que modifiquen l'equilibri.

La constant d'equilibri en aquests sistemes es defineix habitualment per una constant en la qual les espècies en dissolució s'escriuen en concentracions (mols L^{-1}), mentre que els gasos s'escriuen en pressions parcials (atm o bar). Així, per exemple, l'equilibri de dissolució d'un gas en un líquid es pot escriure com:³⁷



$$K = \frac{[\text{N}_2]}{P_{\text{N}_2}}$$

Aquests equilibris expressen numèricament la **lleï de Henry**, que s'enuncia com: *La solubilitat d'un gas en un dissolvent és directament proporcional a la pressió parcial que fa aquest gas sobre la superfície del dissolvent.*

³⁶ Habitualment, per a dissolucions no gaire concentrades, fem l'aproximació de considerar que el dissolvent es comporta com un líquid pur i que, per tant, no intervé en la constant d'equilibri.

³⁷ Les lletres *aq* s'utilitzen per simbolitzar dissolucions aquoses, que són les més habituals. És a dir, per assenyalar que el solut està dissolt en aigua.

Exercici 7.21. Quina és la concentració d'oxigen en aigua en equilibri amb l'atmosfera a 25 °C, si a aquesta temperatura la constant de la llei de Henry val $K=1,28 \cdot 10^{-3}$? Recordeu que l'atmosfera té un 20% d'oxigen (és a dir, la seva fracció molar és igual a 0,2) i la pressió atmosfèrica al nivell del mar és d'1 atm.

Resposta: $2,59 \cdot 10^{-4}$ M

7.2.7. Bases termodinàmiques de l'equilibri químic. Relació entre ΔG i K

Un cop vistes les consideracions que s'han fet en la secció 7.1, on s'ha explicat que els sistemes a pressió i temperatura fixes evolucionen cap a un mínim d'energia lliure (G), sembla lògic pensar que hi ha d'haver una relació numèrica entre aquesta funció d'estat i la constant d'equilibri. Efectivament, es pot demostrar que el canvi d'energia lliure, ΔG (en J/mol), que té lloc en qualsevol reacció química és funció de la temperatura i de les activitats de les substàncies reaccionants en el procés segons l'expressió:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

on R és la constant dels gasos ideals ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T és la temperatura absoluta (en kelvins) i Q és el quocient de reacció. ΔG^0 és la variació de l'energia lliure del procés químic en **condicions estàndard** i és un valor de referència, característic i constant per a cada reacció química una vegada s'ha fixat la temperatura.

Les condicions estàndard (representades pel superíndex 0) indiquen pressions parcials de tots els gasos iguals a 1 bar i activitats de totes les espècies en dissolució de concentració 1 M.

Quan un sistema assoleix l'equilibri químic se satisfà que $Q = K$ i, atès que assoleix un mínim en el valor de G , $\Delta G = 0$, de manera que:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_a$$

És a dir:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

Exercici 7.22. Determineu el valor de K_a per a una reacció que a 25 °C té una $\Delta G^0 = 2.6 \text{ kJ/mol}$.

Resposta: $K_a = 0,35$

D'altra banda, substituint aquesta expressió en la general que hem donat inicialment, s'obté:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln Q = RT \ln(Q/K_a)$$

De manera que quan ΔG és negativa, això indica que $Q < K$ i la reacció, tal com hem explicat, evoluciona cap als productes. Al contrari, quan $\Delta G > 0$ i per tant $Q > K$, la reacció evoluciona cap als reactius.

Per tal d'obtenir el valor de la constant K_a a partir de les expressions de dalt, cal tenir present que el valor de ΔG^0 es pot obtenir de diverses maneres, tal com hem vist en el tema anterior. Així doncs, en algun cas no disposarem del seu valor, sinó que l'haurèm de calcular, tal com es mostra en l'exercici següent.

Exercici 7.23. A 298 K una reacció química presenta un valor de $\Delta H^0 = -52,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ i un ΔS^0 de $-52,71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calculeu el valor de K_a a aquesta temperatura.

Resposta: $K_a = 2.5 \cdot 10^6$

7.2.8. Variació de la constant amb la temperatura. Equació de Van't Hoff

Tenint en compte l'equació que hem deduït:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

i tenint present que, com hem descrit en el tema anterior, en condicions de temperatura constant s'acompleix:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

podem deduir que:

$$\ln K = -\Delta G^0/RT = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

Recordem que ΔH^0 és la variació d'entalpia de la reacció en condicions estàndard i que ΔS^0 és la variació d'entropia també en condicions estàndard.

Podem assumir que els valors dels increments de G , H o S són independents de la temperatura o que varien molt poc en un cert rang de temperatures. Si es considera això, la darrera expressió mostra clarament que encara roman una dependència de K amb la temperatura. Podem escriure també aquesta equació dues vegades a dues temperatures diferents, de manera que a T_1 :

$$\ln K_1 = -\Delta H^0/RT_1 + \Delta S^0/R$$

i a T_2 :

$$\ln K_2 = -\Delta H^0/RT_2 + \Delta S^0/R$$

Si restem aquestes dues igualtats (recordem que hem suposat que ΔH^0 i ΔS^0 són constants en l'interval de temperatures T_1 – T_2 considerat), obtenim:

$$\ln K_1/K_2 = (\Delta H^0/R) (1/T_2 - 1/T_1)$$

Aquesta equació matemàtica és la denominada **equació de Van't Hoff**, i ens indica, per a una reacció determinada, com varia la seva constant d'equilibri quan varia la temperatura del sistema.

Així, com es pot veure en aquesta equació, quan la temperatura augmenta ($T_2 > T_1$), el valor de la constant augmentarà o disminuirà en funció de si la reacció és endotèrmica ($\Delta H^0 > 0$) o exotèrmica ($\Delta H^0 < 0$).

D'aquesta equació es pot, doncs, deduir que quan la reacció és endotèrmica ($\Delta H^0 > 0$) un augment de la temperatura $T_2 > T_1$, produeix un augment del valor de la constant $K_2 > K_1$ (que hi ha un desplaçament cap a la banda de productes).

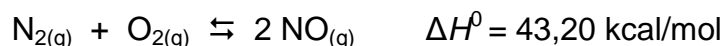
En resum, quan hi ha un augment de la temperatura ($T_2 > T_1$):

- En processos endotèrmics ($\Delta H^0 > 0$) \Rightarrow augmenta la constant: $K_2 > K_1$
- En processos exotèrmics ($\Delta H^0 < 0$) \Rightarrow disminueix la constant: $K_2 < K_1$

Exercici 7.24. Determineu si augmentarà o disminuirà la constant d'equilibri, quan en un procés exotèrmic ($\Delta H^0 < 0$) disminueix la temperatura ($T_2 < T_1$). I si el procés és endotèrmic? Cap a on es desplaçarà l'equilibri?

Resposta: En el primer cas $K_2 > K_1$ (desplaçament cap a productes) i en el segon cas $K_2 < K_1$ (desplaçament cap a reactius).

Així, per exemple, la reacció de formació del monòxid de nitrogen a partir de nitrogen i d'oxigen és endotèrmica:



S'ha observat que la seva constant d'equilibri varia amb la temperatura de la manera següent:

$T (^{\circ}\text{C})$	K_P
25	$4,6 \cdot 10^{-31}$
1000	$4,8 \cdot 10^{-7}$
1500	$9,0 \cdot 10^{-5}$
2000	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Es pot observar com, en augmentar la temperatura del sistema, la constant d'equilibri augmenta, perquè el procés és endotèrmic $\Delta H^0 > 0$.

7.2.9. Altres factors que afecten l'equilibri: principi de Le Châtelier-Braun

Una vegada que un sistema ha assolit l'equilibri, aquest no es modifica fins que algun factor extern el pertorba. En aquest moment es trenca l'equilibri, però llavors el sistema tendeix al nou estat d'equilibri compatibles amb les noves

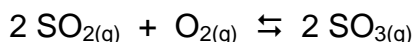
condicions establertes. El que ens permet predir l'evolució del sistema fins al nou estat d'equilibri és el **principi de Le Châtelier**, que diu:

Quan s'efectua un canvi de condicions d'un sistema en equilibri, aquest evoluciona en el sentit que contraresta el canvi aplicat, per tal d'assolir un nou estat d'equilibri

Com també ja hem vist més amunt, l'evolució del sistema cap a un nou estat d'equilibri quan es produeix una pertorbació d'aquest se sol anomenar *desplaçament del sistema*. Aquest desplaçament pot ser cap a la dreta, és a dir, cap a la formació de productes de la reacció o cap a l'esquerra, és a dir cap a la formació de reactius.

- Efecte de la pressió sobre l'equilibri

Quan hi ha un augment de la pressió del sistema (generalment atribuïble a la disminució del volum del recipient), aquest es desplaça, intentant contrarestar aquest augment de pressió, en el sentit que es produeixi un nombre menor de mols de gas. Així, per exemple, un cop la reacció:



ha assolit l'equilibri, si hi ha un augment de la pressió del sistema, amb una variació del volum, la reacció evoluciona cap a la formació de SO_3 , atès que per cada tres mols de gas que es consumeixen dels reactius (2 de SO_2 i 1 de O_2) se'n formen dos de productes (2 de SO_3).

En aquests tipus de processos, cal recordar que si no hi ha una variació de la temperatura, el valor de la constant d'equilibri no varia:

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{(X_{\text{SO}_3} P)^2}{(X_{\text{SO}_2} P)^2 (X_{\text{O}_2} P)} = \frac{(X_{\text{SO}_3})^2}{(X_{\text{SO}_2})^2 (X_{\text{O}_2})} \frac{1}{P}$$

En el moment que modifiquem la pressió, estem canviant les condicions en les quals el sistema estava en equilibri i per tant aquest es trenca. Si la variació de la pressió es provoca per mitjà de la variació del volum, les fraccions molars no es modifiquen inicialment (el nombre de mols de cada espècie no es modifica en el punt inicial del canvi) i podem calcular el quocient de reacció Q en les noves condicions (ens haurem desplaçat de l'equilibri, per tant ara ja no podem parlar de K sinó de Q). Encara que emprem la mateixa expressió matemàtica de dalt, ara les fraccions molars ja no són les corresponents al nou estat d'equilibri.

Si la pressió P augmenta, és evident que en calcular Q observarem que $Q < K$ (en l'expressió que hem escrit a dalt la pressió P es troba en el denominador). Tot i això, el valor numèric de K_P es manté perquè no s'ha modificat la temperatura. En conseqüència, el quocient de fraccions molars ha d'augmentar per compensar l'efecte de la variació de la pressió. Així, en aquest cas el

numerador haurà d'augmentar respecte al denominador, i això s'aconsegueix si el sistema es desplaça cap a la banda on hi hagi menys mols de gas.

Exercici 7.25. Cap on es desplaçarà l'equilibri quan es redueix el volum del recipient en el qual la reacció: $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$ havia assolit l'equilibri?

Resposta: En aquest cas $\Delta n = 0$ (el nombre de mols de gasos als reactius i als productes és igual). Per tant, l'equilibri no s'ha pertorbat i per tant no hi ha desplaçament.

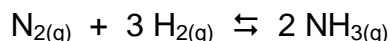
Fixem-nos que, si coneixem el nombre de mols inicials de cada espècie, podem calcular les noves pressions parcials o concentracions a en el nou estat d'equilibri. Cal tenir sempre present que, si la temperatura no es modifica, llavors la constant K_p tampoc no varia.

Cal tenir present que si la variació de la pressió del sistema és deguda a l'addició d'un gas inert (tot mantenint el volum constant), llavors les pressions parcials de cada component no varien amb la qual cosa l'equilibri no es veu afectat.³⁸ En conseqüència, no és la pressió total del sistema ans el volum la magnitud termodinàmica que, en condicions de temperatura constant, determina si hi haurà desplaçament de l'equilibri.

- Efecte de l'addició o eliminació de reactius i/o productes en equilibri

La introducció o addició d'una certa quantitat d'una de les espècies involucrada en un equilibri químic fa desplaçar la reacció en el sentit que es consumeixi aquesta substància que s'ha addicionat. D'altra banda la retirada o eliminació d'una substància que intervé en l'equilibri afavoreix el desplaçament de la reacció en el sentit que es produeixi aquesta espècie.

Així doncs, si tenim el sistema en equilibri següent:



i introduïm una certa quantitat de H_2 , el sistema evoluciona cap a la formació de NH_3 , per tal de consumir parcialment l'excés de H_2 introduït.

Fixem-nos que si escrivim en aquest cas l'expressió de K_c :

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

veiem que en augmentar el nombre de mols de H_2 augmentarem la seva concentració. En aquesta situació de no equilibri el quocient de reacció $Q < K$ i,

³⁸ Recordem que la pressió parcial d'un gas és aquella que el gas exerciria si tot sol ocupés tot el volum a la mateixa temperatura. Per tant, l'addició d'un gas aliè a la reacció fa mantenir les pressions parcials dels que intervenen a la reacció.

per tant, el sistema evolucionarà cap a la formació de NH_3 fins que es recuperi el valor de la constant d'equilibri.

Quan variem només la concentració d'un producte o d'un reactiu és fàcil predir cap on evolucionarà el sistema. Ens podem preguntar què passa si variem dues o més concentracions a la vegada. Sempre que modifiquem l'equilibri sense variar la temperatura hem de tenir present que la constant K_C o K_P no varia, per tant, per veure cap on evoluciona el sistema, hem de calcular el quocient de reacció en les noves condicions i comparar-lo amb la constant.

RECORDEM SEMPRE QUE:

Si $Q = K \Rightarrow$ l'estat ja és d'equilibri

Si $Q < K \Rightarrow$ s'evoluciona en el sentit de la reacció directa.

Si $Q > K \Rightarrow$ s'evoluciona en el sentit de la reacció inversa.

Exercici 7.26. Que li passarà a l'equilibri $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$ si doblem tant la concentració d'hidrogen com la d'amoníac?

Resposta: Si calculem la nova Q veurem que s'haurà fet la meitat de K_P i per tant l'equilibri haurà d'evolucionar cap a la formació de productes.

De nou, si coneixem la constant d'equilibri i les concentracions un cop pertorbat l'equilibri, podem calcular les noves concentracions en el moment de tornar a assolir l'equilibri.

Exercici 7.27. En la reacció $\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ s'assoleix l'equilibri quan les concentracions són $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,364 \text{ M}$ i $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,136 \text{ M}$ a 550°C . Quines són les noves concentracions a l'equilibri quan afegim $0,5 \text{ M}$ de CO_2 a l'equilibri anterior tot mantenint la temperatura?

Resposta: $[\text{CO}_2] = 0,812$, $[\text{H}_2] = 0,312 \text{ M}$ i $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,188 \text{ M}$

APÈNDIX II

Què cal saber?

- Què és l'equilibri químic.
- Com s'assoleix l'equilibri.
- Què és la constant d'equilibri.
- Què fa variar la constant d'equilibri.
- Què és l'activitat.
- Què és la força iònica d'una dissolució.
- Què és el quocient de reacció.
- Com evolucionarà un sistema que no està a l'equilibri.
- Què és el grau de dissociació.
- Quines constants d'equilibri podem escriure en sistemes homogenis gasosos i com es relacionen entre elles.
- Com s'escriuen les constants d'equilibri en sistemes heterogenis.
- Quina relació hi ha entre la variació de l'energia lliure de Gibbs ΔG i la constant d'equilibri.
- Com varia la constant d'equilibri amb la temperatura.
- Com evoluciona un sistema quan experimenta un canvi de temperatura.
- Com afecta la variació de pressió a un equilibri en el qual hi ha gasos.
- Com afecta l'addició o eliminació de reactius i/o productes sobre l'equilibri.

Què cal saber fer?

- Calcular la constant d'equilibri a partir de les concentracions o les pressions parcials a l'equilibri.
- calcular les concentracions o les pressions parcials a l'equilibri a partir de la constant i de les concentracions o pressions parcials inicials.
- Calcular la constant de la reacció inversa o d'una suma de reaccions a partir de la constant de cadascuna d'elles.
- Calcular l'activitat a partir del factor d'activitat i les concentracions.
- Calcular el quocient de reacció d'un sistema i predir cap on evolucionarà aquest fins a assolir l'equilibri.
- Calcular el grau de dissociació d'una substància a partir de la constant d'equilibri i de les concentracions inicials.
- Calcular les diferents constants d'un equilibri químic a partir d'una d'elles.
- Aplicar correctament l'equació dels gasos ideals i calcular a partir d'ella diferents variables.
- Calcular les pressions parcials a partir de les fraccions molars i la pressió total del sistema.
- Fer càlculs amb la constant d'equilibri en sistemes heterogenis.
- Calcular la constant d'equilibri a partir del valor de ΔG^0 , o a la inversa.
- Calcular la constant d'equilibri a una temperatura, coneixent el valor de la constant a una altra.
- Calcular a quina temperatura la constant d'equilibri tindrà un determinat valor.

- Predir cap on es desplaçarà l'equilibri quan hi ha una variació de temperatura.
- Predir cap on es desplaçarà l'equilibri quan hi ha una variació de pressió o de concentració d'algun dels components del sistema.
- Calcular les noves condicions de l'equilibri, un cop aquest ha estat modificat.

Paraules clau

- Equilibri químic
- Constant d'equilibri
- Reacció invertible
- Llei d'acció de masses
- Activitat
- Força iònica
- Factor d'activitat
- Quocient de reacció
- Pressions parcials
- Fraccions molars
- Energia lliure de Gibbs
- Sistema homogeni
- Sistema heterogeni
- Equació de Van't Hoff
- Principi de Le Châtelier

Lectures recomanades

- Besalú, E. *Termodinàmica Química. Un llibre d'autoaprenentatge*. 2a ed. Girona: Edicions a Petició SL, 2010. (UdG Publicacions, Quaderns, 9) ISBN 978-84-92707-66-9. Aquest llibre explica la part d'equilibri químic fonamentalment en el capítol 12. El llibre té nombroses qüestions resoltes en forma de problemes, preguntes curtes o de selecció.
- Garcia Campaña, A. M.; Cuadros Rodríguez, L. *Introducción al equilibrio químico*. Anaya, 2004. Els capítols 1 i 2 tracten de manera general i força entenedora els equilibris químics. Hi ha alguns exemples resolts i al final del capítol 2 hi ha un apartat en el qual es tracten exemples pràctics.
- De Manuel Torres, E. *Lo esencial sobre las reacciones químicas*. Anaya, 2004. En el capítol 3, en els apartats 4 i 5, es fa un resum de l'equilibri i del concepte d'espontaneïtat.
- Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Prentice Hall, 2003. El capítol 16 del volum II tracta de manera molt entenedora el tema de l'equilibri químic i també inclou exemples resolts. En el capítol 20, pàgines 806-808, s'explica el concepte d'activitat. L'edició del 2011 d'aquest llibre (10a edició en un sol volum) permet al lector accedir a diversos recursos electrònics d'aprenentatge.

- Harris, D. C. *Anàlisi Química Quantitativa*. Reverté, 2006. El capítol 6 descriu també l'equilibri, però el més interessant d'aquest llibre és el capítol 8, on s'explica el concepte d'activitat i la dependència amb la força iònica.
- López Cancio, J. A. *Problemas de Química. Cuestiones y ejercicios*. Prentice Hall, 2000. En el capítol 5 hi ha problemes resolts i problemes per resoldre amb les solucions sobre l'equilibri químic i el principi de Le Châtelier.