

BLOC 7. TERMODINÀMICA I EQUILIBRI QUÍMIC

7.1 Principis de la termodinàmica. Termoquímica

- 7.1.1. Introducció
- 7.1.2. Principis de la termodinàmica
 - 7.1.2.1. Entalpia
 - 7.1.2.2. Entropia
 - 7.1.2.3. Entalpia lliure o energia lliure de Gibbs
 - 7.1.2.4. Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri químic

7.2 Equilibri químic

- 7.2.1. Què és l'equilibri químic? Com s'arriba a l'equilibri químic?
- 7.2.2. Aspectes quantitius de l'equilibri: constant d'equilibri K_c
- 7.2.3. La constant d'equilibri termodinàmica. El concepte d'activitat
- 7.2.4. Condicions de no equilibri. Quocient de reacció Q
- 7.2.5. Sistemes homogenis gasosos. Relació entre les diferents constants d'equilibri.
- 7.2.6. Equilibris en sistemes heterogenis.
- 7.2.7. Bases termodinàmiques de l'equilibri químic. Relació entre ΔG i K
- 7.2.8. Variació de la constant amb la temperatura. Equació de van't Hoff
- 7.2.9. Altres factors que afecten l'equilibri: principi de Le Châtelier-Braun

7.1 Principis de la termodinàmica. Termoquímica

- 7.1.1. Introducció

Sistemes i funcions d'estat

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

Sistemes i funcions d'estat

Sistema: Porció de l'univers que s'estudia

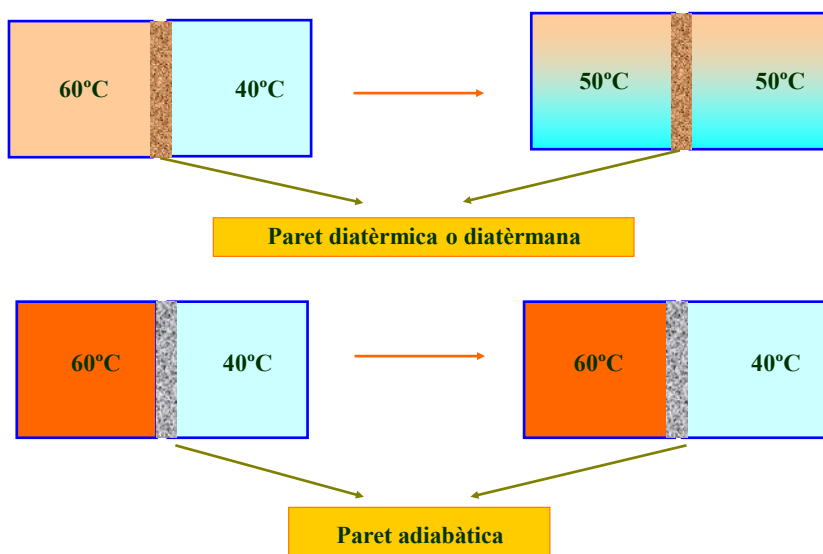
Entorn, voltants, medi ambient: porció de l'univers que pot interaccionar amb el sistema

Què poden
intercanviar amb
l'entorn?



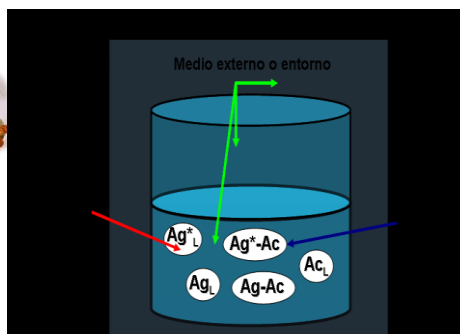
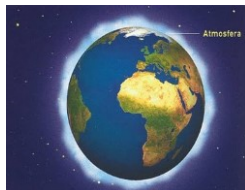
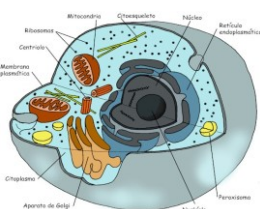
Sistemes i funcions d'estat

El sistema està separat de la resta de l'univers per una paret (pot ser una frontera real o imaginària).



Sistemes i funcions d'estat

Exemples de sistemes



Sistemes i funcions d'estat

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.

Sistemes i funcions d'estat

La termodinàmica estudia els canvis energètics del sistema que considerem.

Per saber si hi ha hagut un canvi cal que coneguem detalladament com es troba el sistema a l'inici i al final del procés.

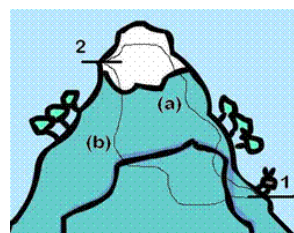
Estat d'un sistema ➡ Funcions o variables d'estat (P, V, T, ...)

Propietats de les funcions o variables d'estat:

Quan per un sistema es fixen els valors d'unes quantes funcions d'estat automàticament queden fixats els valors de les restants (equacions d'estat)

Quan un sistema pateix un procés, la magnitud de les funcions d'estat també pot canviar i el seu valor depèn només dels estats inicials i finals, però mai de la forma com s'ha produït el canvi.

La diferència de magnitud de la funció d'estat de l'estat inicial al final és exactament igual, però de signe contrari que la diferència de l'estat final a l'inicial.



Sistemes abans i després d'un procés: $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$

Sistemes i funcions d'estat

Variables o funcions d'estat:

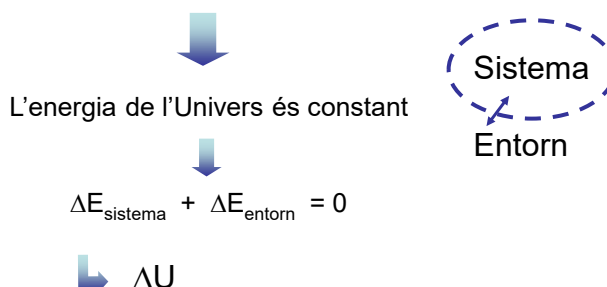
- Intensives (P, T, ρ): La seva magnitud **no** depèn de la quantitat de matèria del sistema.
- Extensives (V, U, S, H, G): La seva magnitud depèn de la quantitat de matèria del sistema

Quan el valor de les variables o funcions d'estat canvia, el sistema pateix un procés termodinàmic. Aquest pot ser:

- Isoterm (T constant)
- Isòbar (P constant)
- Isocor (V constant)
- Adiabàtic (el calor intercanviat amb l'entorn és 0)
- Cíclic (l'estat final i l'inicial són el mateix)
- Reversible o irreversible

Primer principi de la termodinàmica

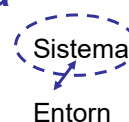
“L’energia d’un sistema aïllat es conserva, i només canvia d’unes formes a unes altres”



Energia Interna (U / funció d'estat / unitats:J): compendi de molts tipus d'energies com per exemple les degudes als moviments de les molècules, les seves interaccions mútues, els moviments dels àtoms en les molècules, etc. No és possible mesurar cada una d'aquestes energies individualment ni el valor absolut de l'energia interna. Es poden mesurar els canvis en un procés (ΔU)

Primer principi de la termodinàmica

Quan un sistema termodinàmic està realitzant un procés pot intercanviar energia en forma de calor i/o treball amb el medi:



- Intercanvi d'energia interna en forma de treball (w)

$$w = - P_{\text{ext}} \Delta V \quad (\text{Unitats SI, J} = \text{Pa} \cdot \text{m}^3)$$

$$\Delta U = w$$

- Intercanvi d'energia interna en forma de calor

$$\Delta U = q \quad (\text{Unitats SI, J} / 1 \text{ cal} = 4,187 \text{ J})$$

Procés endotèrmic

Procés exotèrmic

- Intercanvi d'energia interna en forma de calor i treball

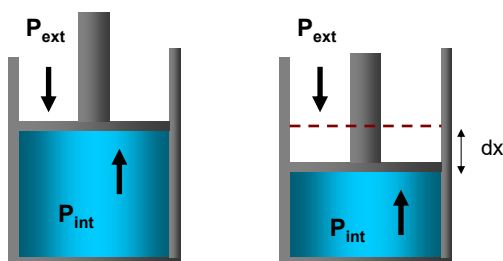
$$\Delta U = q + w$$

Primer principi de la termodinàmica

L'energia interna es pot definir també com la capacitat per a realitzar treball. Considerarem en aquest curs exclusivament el treball mecànic d'expansió/compressió.

Treball d'expansió – compressió d'un gas

$$w = F_x dx$$



$$P_{ext} = P_{int}$$

Estat
inicial

$$P_{ext} > P_{int}$$

Estat
final

$$P_{ext} = P_{int}$$

F_x , força que actua sobre l'objecte

dx , distància que es mou l'objecte en la direcció de la força

$$P_{ext} = \frac{F_{ext}}{A} \quad A, \text{ unitat de superfície}$$

$$w_{embol} = P_{ext} A dx$$

$$w_{embol} = P_{ext} dV$$

$$w_{sistema} = -P_{ext} \Delta V$$

Primer principi de la termodinàmica

Conveni de signes (IUPAC):

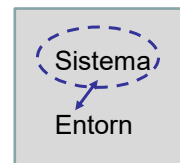


- Si l'entorn realitza un treball sobre el sistema, aquest serà positiu, ja que l'energia és transferida al sistema.
- Si el sistema realitza un treball sobre l'entorn, aquest serà negatiu, ja que l'energia és transferida pel sistema.
- Si el sistema absorbeix calor de l'entorn, aquesta energia es transmet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

Primer principi de la termodinàmica

- Sistema aïllat:

$$\Delta U = 0$$



- Sistema amb parets adiabàtiques (tèrmicament aïllants):

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

- Sistema tancat amb parets diatèrmenes (volum constant):

$$\Delta U = q + w = q - P_{\text{ext}} \Delta V = q_V$$

- Sistema a pressió constant:

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

Primer principi de la termodinàmica

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 .

DADES: densitat del gel a $-2^\circ\text{C} = 0,915 \text{ g/ml}$; Densitat de l'aigua a $25^\circ\text{C} = 1,000 \text{ g/ml}$; 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: $q = m \cdot c_L$

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

- Calor: la temp. del gel (de -2°C a 0 °C):

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \times 0.5 \times (0 - (-2)) = 1000 \text{ cal} = 4180 \text{ J}$$

- Calor (canvi d'estat) $q = m \cdot c_L = 1000 \times 80 = 80000 \text{ cal} = 334400 \text{ J}$

- Calor canvi de temp. de l'aigua (0 °C a 25 °C):

$$q = m \cdot c_e \cdot \Delta T = 1000 \times 1,0 \times (25 - 0) = 25000 \text{ cal} = 104500 \text{ J}$$



$$q_{\text{total}} = 4180 + 334400 + 104500 = 443080 \text{ J}$$

- Treball d'expansió

$$w = - P_{\text{ext}} \Delta V = - P (V_2 - V_1)$$

$$\rho = m/V \quad V_{\text{gel}} = 1000 / 0,915 = 1,093 \times 10^{-3} \text{ m}^3 ; V_{\text{aigua líquida}} = 1000 / 1,00 = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$w = - P_{\text{ext}} \Delta V = - P (V_2 - V_1) = -101 \, 325 \text{ Pa} (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1,093 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 9,4 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = q - P_{\text{ext}} \Delta V = 443080 \text{ J} + 9,4 \text{ J} = 443089,4 \text{ J} = 443,09 \text{ KJ}$$

Entalpia

$$H = U + PV$$

La seva variació en un procés:

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

Si el procés és a pressió constant (isòbar):

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

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

$$\Delta H = q_p$$



$$\Delta H > 0 \text{ endotèrmic}$$

$$\Delta H < 0 \text{ exotèrmic}$$

Entalpia de reacció

ΔH_r : variació d'entalpia en una reacció

$$\text{unitats: KJ.mol}^{-1}$$

Depèn de les condicions \rightarrow Condicions Estàndard $\rightarrow \Delta H_r^0 \quad 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Entalpia

Exercici: Pregunta NR-1 de la segon prova (Curs 2011/12)

La variació d'entalpia de la reacció de combustió del butà a 1 atm és:



a) Calcula el calor que es desprèn en la combustió d'1 m³ de butà mesurat a 1 atm de pressió i a 25 °C.

b) Calcula el valor de la variació d'energia interna per mol de butà en aquestes condicions.

a) $PV=nRT$; $\Delta n= PV/RT= (1\text{atm} \times 1000 \text{ L})/(0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}) = 40.9 \text{ mols de butà}$
 $40.9 \text{ mols butà} \cdot (-2600 \text{ kJ} / 1\text{mol butà}) = -106640 \text{ kJ}$

b) $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$; $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$; $\Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$
 $\Delta n = n \text{ total productes gasosos} - n \text{ total reactius gasosos} = 4 - 7.5 = -3.5 \text{ mols}$
 $\Delta U = -2.6 \cdot 10^6 \text{ J} - (-3.5) \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = -2591.3 \text{ kJ}$

Entalpia

Mètodes per determinar l'entalpia d'una reacció

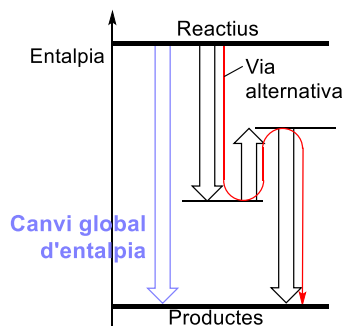
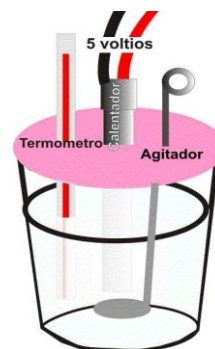
- Determinar q_p experimentalment
- Determinar q_v experimentalment i calcular

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

gasos ideals: $PV = n R T$

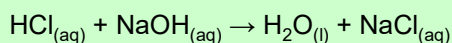
$$\Delta H_r = q_v + R T \Delta n \text{ a T ct.}$$

- Utilitzar la llei de Hess:
 - entalpies de formació
 - entalpies d'enllaç
 - entalpies de combustió



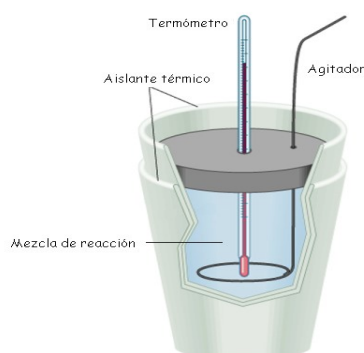
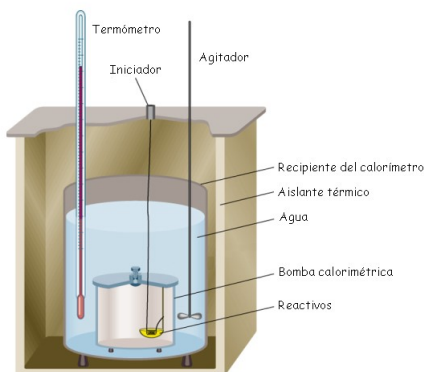
Entalpia

Exercici 7.4. En un calorímetre es barregen 100,0 ml d'una solució 0,5 M d'àcid clorhídric a una temperatura de 19,00°C i 100,0 ml d'una solució 0,5 M d'hidròxid sòdic a la mateixa temperatura. Després de barrejar les dues solucions al calorímetre la temperatura arriba als 22,2°C. Suposant que el calorímetre absorbeix una quantitat menyspreable de calor, que la calor específica i la densitat de la solució 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.



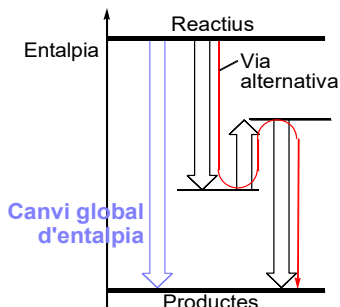
Res. 7.4

$$\text{mols HCl} = 0,1 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,05 \quad \text{m (aigua)} = 200 \text{ mL} \times 1,000 \text{ g/mL} = 200 \text{ g}$$

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta t = 200 \text{ g} \times 4,18 \text{ J/g}^\circ\text{C} \times (22,2 - 19,9) = 2675,2 \text{ J}$$

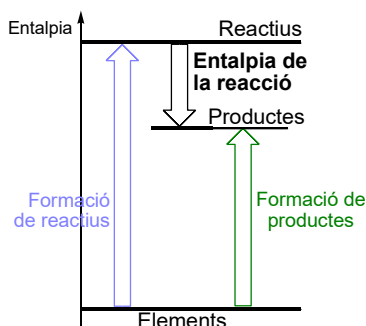
$$\Delta H = 2675,2 \text{ J} / 0,05 \text{ mol} = 53.504 \text{ J/mol} \quad 53,504 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entalpia – Llei de Hess



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

L'entalpia d'una reacció es pot obtenir també a partir de les entalpies de formació de reactius i productes a partir dels seus elements constituents.

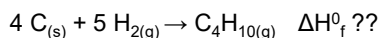


Entalpia – Llei de Hess

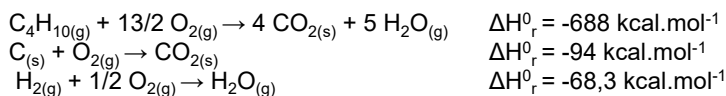
Exercici: pregunta NR-4 (4.2) de la segona prova (Curs 2010/11)

L'entalpia de combustió del butà (gas) a pressió atmosfèrica i a 25 °C val -688 kcal/mol. Les entalpies de combustió del carboni i de l'hidrogen en les mateixes condicions són -94 i -68,3 kcal/mol, respectivament. Calcular l'entalpia de formació del butà a pressió atmosfèrica i a 25 °C.

L'entalpia de formació és l'entalpia de reacció per a la formació de la substància a partir dels seus elements en la seva forma més estable.



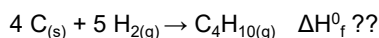
Com a dades tenim les següents entalpies de combustió:



Entalpia – Llei de Hess

Exercici: pregunta NR-4 (4.2) de la segona prova (Curs 2010/11)

L'entalpia de combustió del butà (gas) a pressió atmosfèrica i a 25 °C val -688 kcal/mol. Les entalpies de combustió del carboni i de l'hidrogen en les mateixes condicions són -94 i -68,3 kcal/mol, respectivament. Calcular l'entalpia de formació del butà a pressió atmosfèrica i a 25 °C.



Hem de combinar les dades que tenim:



Entalpia estàndard de formació: canvi d'entalpia en la formació d'1 mol d'una substància en el seu estat estàndard des dels seus elements o components en els seus respectius estats estàndard (referència)

Entalpia de formació estàndard				a 25 °C
Substancia	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Substancia	ΔH_f^0 (kJ/mol)	
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6	
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0	
Al(s)	0	I ₂ (s)	0	
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94	
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0	
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8	
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9	
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0	
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3	
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4	
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85	
CaO(s)	-635.6	N ₂ O ₄ (g)	9.66	
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56	
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4	
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0	
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2	
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0	
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30	
HF(g)	-268.61	SO ₂ (g)	-296.1	
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2	
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15	
H ₂ O(g)	-241.8	ZnO(s)	-347.98	
H ₂ O(l)	-285.8			

298,15 K

Estat estàndard :

- sòlids i líquids purs: a P 1 bar
- gasos: gas ideal a P 1 bar
- solucions: concentració 1 mol.L⁻¹

1 bar 0,99 atm
1 bar 10⁵ Pa
1 atm = 101325 Pa

Entalpia – Llei de Hess

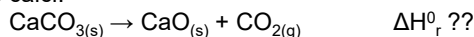
Exercici 7.5. Determinar la quantitat de calor que cal per a produir 7 tones d'òxid de calci a partir del carbonat càlcic, si el rendiment de la reacció de descomposició és del 90%.

DADES: $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1209,6 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{CaO}, \text{s}) = -635,1 \text{ kJ/mol}$

Per tant hem de determinar quina és la reacció de descomposició del carbonat de calci a òxid de calci:



L'entalpia d'una reacció es pot calcular a partir de les entalpies de formació estàndard de les substàncies que hi participen segons la fórmula:

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

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{CaO}_{(\text{s})}) + \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(\text{g})}) - \Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_{3(\text{s})}) = 181,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ara cal passar d'aquest valor per mol a les 7 tones considerant el 90% de rendiment...

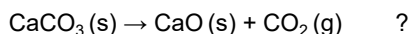
Entalpia – Llei de Hess

Exercici 5.5. 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: $\Delta H_f^\circ (\text{CaCO}_3, \text{s}) = -1209,6 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,3 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{CaO}, \text{s}) = -635,1 \text{ kJ/mol}$



-a +b+c

$$\Delta H^\circ = +1209,6 - 635,1 - 393,3 = +181,2 \text{ kJ/mol}$$

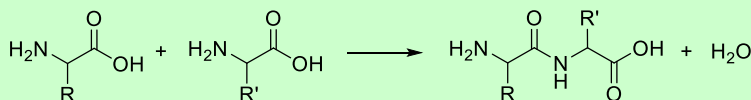
1 mol CaO = 56 g

7 Tones x 1,1 = 7,7

$$\text{calor} = 181,2 \times 770000 / 56 = 2,5 \times 10^7 \text{ kJ}$$

Entalpia – Llei de Hess

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.



$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{enllaços trencats}) - \sum \Delta H^\circ(\text{enllaços formats})$$

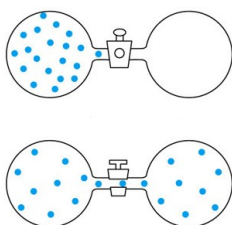
Cal mirar els enllaços que es trenquen i es formen i les seves entalpies d'enllaç tabulades:

Enllaços trencats	C-O 351 kJ.mol ⁻¹
	N-H 391 kJ.mol ⁻¹
Enllaços formats	C-N 292 kJ.mol ⁻¹
	O-H 463 kJ.mol ⁻¹

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(\text{C-O}) + \Delta H^\circ(\text{N-H}) - (\Delta H^\circ(\text{C-N}) - \Delta H^\circ(\text{O-H}))$$

$$\Delta H_r^\circ = 351 + 391 - (292 + 463) = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Segon principi de la termodinàmica



Canvi espontani: Aquell que tendeix a ocórrer sense necessitat de ser impulsat per una influència externa.

Es pot aconseguir un canvi en la direcció no natural? Sí, però un canvi no espontani només es pot generar mitjançant treball

“Els sistemes sempre tendeixen de manera espontània a assolir l'estat d'equilibri compatible amb les condicions o lligams sota els quals estan sotmesos”

Segon principi de la termodinàmica

Com es pot explicar aquesta direccionalitat?

El primer principi de la termodinàmica no ho permet!

1r Principi \longrightarrow Energia interna (U)

2n Principi \longrightarrow Entropia (S)

Entropia (S) $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Funció d'estat} \\ \bullet \text{ Propietat extensiva} \\ \bullet \text{ Unitats: J}\cdot\text{K}^{-1} \end{array} \right.$

Segon Principi:

“L’entropia d’un sistema aïllat augmenta en el transcurs de qualsevol canvi espontani (necessàriament irreversible)”

Criteri d’espontaneïtat: $\Delta S_{\text{sistema aïllat}} > 0$

Segon principi de la termodinàmica

Què passa amb els processos reversibles?

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

Què passa amb els sistemes que no són aïllats?

Sistema aïllat \longrightarrow Univers

S’ha de tenir en compte la variació d’entropia del sistema i la dels voltants.

En un procés espontani augmenta la S de l’univers.

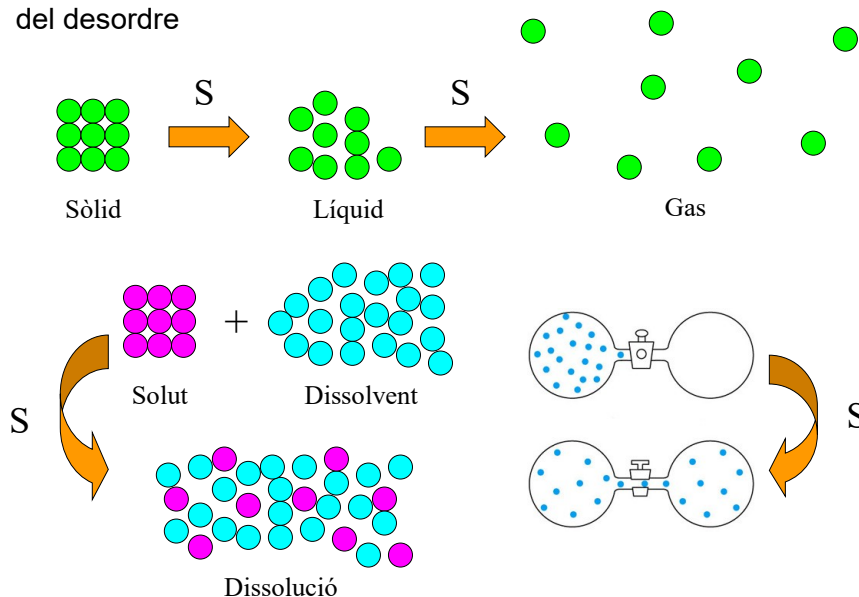
Procés reversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} = 0$

Procés irreversible: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{ent}} > 0$

\downarrow
espontani

Segon principi de la termodinàmica

L'entropia es pot interpretar informalment com una mesura del desordre



Segon principi de la termodinàmica

Com es mesura l'entropia?

Per un canvi d'entropia d'un sistema a temperatura constant s'utilitza l'expressió

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (\text{unitats: J} \cdot \text{K}^{-1})$$

Si es transfereix isotèrmicament una gran quantitat d'energia en forma de calor (q_{rev} gran) es provoca molt desordre en el sistema i per tant s'espera que augmenti l'entropia.

Per una determinada transferència d'energia s'espera un major canvi en el desordre quan la temperatura és baixa que quan és alta.

Entropia i energia lliure de Gibbs

Podem tenir un criteri d'espontaneïtat que només depengui del sistema?

En un sistema en equilibri tèrmic amb el seu entorn a T fixa:

$$dS_{univ} = dS_{sistema} + dS_{entorn} \geq 0$$

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

Si es transfereix una quantitat infinitesimal de calor dq del sistema a l'entorn: $-dq_{sistema} = dq_{entorn}$

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

Si el procés té lloc a P constant: $dq_{sistema} = dH_{sistema}$

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

Entropia i energia lliure de Gibbs

L'expressió anterior la podem transformar a:

$$dS_{sistema} - \frac{dH_{sistema}}{T} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad dH_{sistema} - TdS_{sistema} \leq 0$$

Així, pels processos a P i T constants podem definir una nova funció d'estat termodinàmica G anomenada entalpia lliure o energia lliure de Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$\text{Entalpia lliure (G)} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Funció d'estat} \\ \bullet \text{ Propietat extensiva} \\ \bullet \text{ Unitats: J} \end{array} \right.$$

Entropia i energia lliure de Gibbs

Per tant, podem arribar a un nou criteri d'espontaneïtat o per determinar si es segueix un procés reversible:

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

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

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

- Signe < es refereix a un procés espontani
- Signe = descriu un procés reversible ideal isoterm i isòbar o una situació d'equilibri

Un sistema de composició fixa 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.

Energia lliure de Gibbs

Entalpia lliure estàndard de les reaccions

Canvi d'entalpia lliure en un procés isoterm:

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

Canvi d'entalpia lliure estàndard en un procés isoterm:

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

Determinació de l'entalpia lliure:

- Utilitzar l'expressió $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$
- Utilitzar la llei de Hess
- Utilitzar entalpies lliures de formació estàndard

Entropia i energia lliure de Gibbs

Criteri d'espontaneïtat en sistemes de composició fixa a T i P constants

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

$\Delta G > 0$ procés no espontani

$\Delta G < 0$ procés espontani

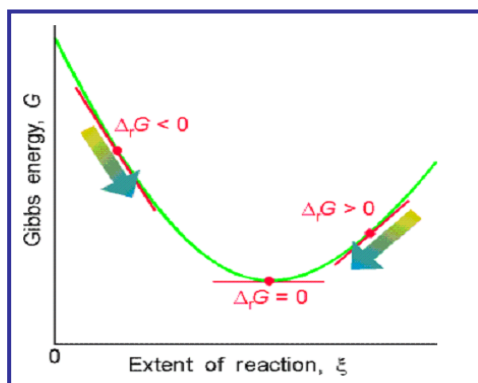
ΔH	ΔS	ΔG	Resultat
-	+	-	Espontani a totes les temperatures
-	-	- si $ \Delta H > T\Delta S $	Espontani (a baixes temperatures)
		+ si $ \Delta H < T\Delta S $	No espontani (a altes temperatures)
+	+	- si $ T\Delta S > \Delta H $	Espontani (a altes temperatures)
		+ si $ T\Delta S < \Delta H $	No espontani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

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

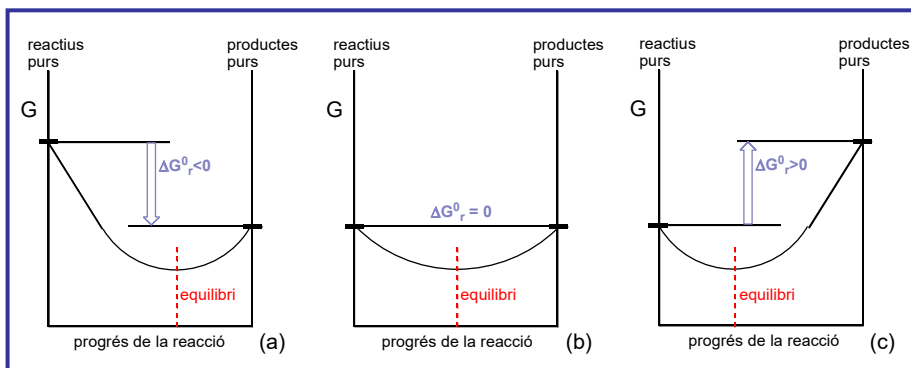
Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri

"Tota reacció química té una tendència espontània cap a l'equilibri, que és l'estat de mínima energia"

En una reacció química la composició del sistema canvia ➡ ΔG varia



Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

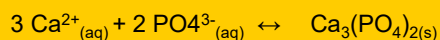
Exercici 7.7. Quins dels següents enunciats són incorrectes? Justifiqueu la vostra resposta

- 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.

R: incorrectes: a, b, d, f, g, i, j

Exercici: Pregunta 4 de la quarta prova (Curs 2009/10)

Calculeu el canvi d'energia lliure de Gibbs en condicions estàndard, ΔG^0 , i la constant d'equilibri K a 25 °C, per l'equilibri de precipitació del fosfat càlcic que es mostra a continuació:



Se sap que les entalpies lliures de formació estàndard pel catió $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, l'anió $\text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$ i el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ són, respectivament, -553, -1018 i -3899 kJ/mol.

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

$$R = 8.32 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta G_{\text{reacció}} = \sum m \Delta G_{\text{f productes}} - \sum n \Delta G_{\text{f reactius}}$$

$$\Delta G^0 = -3899 \text{ kJ/mol} - (3 (-553,04 \text{ kJ/mol}) + 2 (-1018 \text{ kJ/mol})) = -203,88 \text{ kJ/mol}$$

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

$$-203880 \text{ J/mol} = -8,3 \text{ J/K mol} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln K$$

$$\ln K = 82,33$$

$$K = 5,7 \cdot 10^{35}$$