

1 Segon principi de Termodinàmica.

1.1 Segon Principi i Entropia

El Primer Principi de la Termodinàmica estableix que un sistema pot intercanviar energia amb el seu entorn, però aquesta no es pot crear ni destruir. Qualsevol procés que tingui lloc a la natura és evident que l'ha de complir.

Ara bé hi ha processos que tot i complir amb el Primer Principi no tenen lloc espontàniament a la natura.

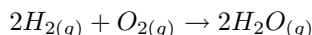
Així doncs els processos que succeeixen espontàniament (processos espontanis) han de posseir alguna característica que no recull el Primer principi.

Estudiem alguns exemples més detingudament.

Dos recipients estan units per una clau de pas. El recipient A conté un gas i el B està buit. En obrir la clau de pas el gas es difon pel recipient B, arribant a un estat final en què el gas ocupa els dos recipients. Aquest procés compleix el Primer Principi, però també el compliria el procés invers, és a dir el que portaria el gas de l'estat final a l'estat inicial, a pesar de la qual cosa, aquest darrer procés no s'ha observat que es doni espontàniament.

Si posem en contacte un bloc calent amb un de més fred, s'observa que el calor passa del cos més calent al més fred, fins que els dos blocs assoleixen la mateixa temperatura final d'equilibri. Aquest procés es dona espontàniament, però no així el procés invers, el que portaria de l'estat final d'equilibri a l'estat inicial de no equilibri.

Finalment considerem la següent reacció química



Aquest procés tot i que és molt lent, es produeix espontàniament. En canvi l'invers no es dona de forma espontània.

Aquests i altres processos palesen que els canvis espontanis físics o químics transcorren en una direcció que no pot ser explicada pel Primer Principi. Tots aquests processos porten un sistema des d'un estat inicial de no equilibri fins a un estat final d'equilibri, és a dir fins a un estat del qual el sistema no pot sortir sense alguna intervenció externa. Els processos naturals espontanis s'anomenen processos irreversibles, en contraposició als reversibles, que són processos ideals que no es donen a la natura espontàniament, sinó sota condicions controlades per un experimentador i que es caracteritzen per poder realitzar-se en els dos sentits, contràriament als irreversibles que només es donen en un sentit.

Sembla, doncs, que per predir la producció i la direcció (sentit) d'un procés cal veure si el sistema es troba en una situació d'equilibri o no. En alguns casos és senzill.

- Si la temperatura no és uniforme hi haurà un flux de calor des de les parts calentes a les més fredes fins arribar a una temperatura final única d'equilibri.
- Si la pressió no és uniforme hi haurà un flux de matèria fins assolir un estat final d'equilibri amb una pressió uniforme.

La qüestió és si podem trobar un criteri prou senzill per decidir davant d'una sèrie de reactius, com poden ser oxigen i hidrogen, quina condició han de complir les seves concentracions, per saber si el sistema està en equilibri o no. Haurem

d'esperar al tema de l'equilibri químic per arribar a aquesta condició (constant d'equilibri). Ara el que pretenem és trobar una funció d'estat que pugui utilitzar-se per predir la direcció d'un procés o saber si el sistema ja es troba en un estat d'equilibri.

El Segon principi de la Termodinàmica identifica una funció d'estat, l'Entropia, que permet predir si un procés qualsevol, en particular una reacció química tindrà lloc espontàniament o no. El podem enunciar de la següent manera.

En un procés espontani (irreversible) l'entropia d'un sistema aïllat augmenta, arribant a un valor màxim que correspon a l'estat d'equilibri final

Per un sistema aïllat entenem un que no pot intercanviar ni energia, ni matèria amb el seu entorn. Així l'univers com un tot és un sistema aïllat i per tant podem dir que l'entropia de l'Univers sempre augmenta.

1.2 Entropia

L'objectiu d'aquest apartat és exposar la interpretació molecular de l'entropia. Les propietats macroscòpiques dels sistemes (pressió, temperatura, energia ...) tenen totes una interpretació microscòpica (molecular). En el cas de la pressió, aquesta interpretació és relativament senzilla. La pressió que un gas exerceix sobre les parets del recipient que el conté s'explica pels xocs que les seves molècules fan sobre aquestes parets. La temperatura està relacionada amb l'energia cinètica mitjana de les seves molècules. L'entropia també té una interpretació en termes moleculars, interpretació que no és gens intuïtiva.

Efectivament l'Entropia és la mesura del desordre molecular del sistema que estem estudiant. El desordre molecular es defineix acuradament i es pot calcular amb més o menys dificultat segons el cas. En aquest curs no volem arribar a tant, sinó que només volem assolir una idea intuïtiva del concepte d'Entropia.

Imaginem un gas a pressió i temperatura determinades. Aquestes dues magnituds constitueixen l'estat macroscòpic del gas. Ara bé també podem definir l'estat del gas des d'un punt de vista microscòpic o molecular. L'estat estaria determinat per les posicions i velocitats de totes i cadascuna de les molècules del gas. Si pensem que les molècules d'un gas es mouen a uns 10^5 cm/s i que a una pressió d' 1 atm les seves molècules xoquen una vegada cada 10^{-9} s i que un xoc representa que la molècula canvia la seva velocitat, entendrem que l'estat microscòpic del gas, posició i velocitat de les seves molècules, canvia molt de pressa. Malgrat aquests canvis moleculars, és evident que la seva temperatura i pressió es poden mantenir constants, és a dir el seu estat macroscòpic no canvia a pesar dels canvis constants d'estat microscòpic.

Veiem, doncs, que a un estat macroscòpic determinat hi poden correspondre milions de milions d'estats microscòpics. Doncs bé, l'Entropia d'un sistema que es troba en un cert estat macroscòpic, està relacionada amb el nombre d'estats microscòpics compatibles amb el seu estat macroscòpic. Quant més gran és el nombre de microestats més gran és l'Entropia del sistema.

Aquest és el concepte de desordre amb què es relaciona l'Entropia i cal tenir-ne una idea intuïtiva que permeti saber qualitativament quan un sistema té més entropia que un altre. Per exemple, cal tenir clar que un gas en general té més entropia que un líquid i aquest que un sòlid, perquè les molècules del gas es mouen més que les d'un líquid i aquestes més que les d'un sòlid.

1.3 Entropia molar estàndard

En el zero absolut, $0K$, un cristall perfecte, tant d'un element com d'un compost, té entropia zero.

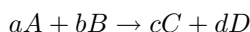
Aquesta afirmació és coneguda com Tercer Principi de la Termodinàmica. A partir del zero absolut les entropies de totes les espècies químiques tenen valors positius que van augmentant amb la temperatura.

Les entropies per mol de substància i en l'estat estàndard estan tabulades.

Si observem aquesta taula s'observa que quan més desordre, més entropia. Aquesta relació es recull en els següents casos.

- Amb massa molecular semblant un gas té més entropia que un líquid i aquest més que un sòlid.
- Com més gran és el nombre d'àtoms o ions que formen un mol d'una espècie química, més gran és la seva entropia.
- Com més febles són els enllaços entre àtoms més gran és l'entropia.

Càlcul de la variació d'entropia estàndard d'una reacció. Amb les taules d'entropia molar estàndard es poden calcular fàcilment els canvis d'entropia que acompanyen una reacció en l'estat estàndard.



$$\Delta S_R^\theta = dS_m^\theta(D) + cS_m^\theta(C) - bS_m^\theta(B) - aS_m^\theta(A)$$

1.4 Entalpia lliure

L'entropia és una funció d'estat adequada per estudiar l'equilibri i predir el sentit dels processos que tenen lloc en sistemes aïllats, però si el sistema pot intercanviar energia amb l'entorn, per saber si el procés és espontani cal calcular la suma dels canvis d'entropia experimentats pel sistema i el seu entorn i això pot ser complicat i incòmode. Caldria una altra funció d'estat, que tot i el sistema ser obert, permetés decidir si un procés serà espontani calculant únicament el canvi d'aquesta funció experimentat pel sistema. Aquesta funció existeix i és l'entalpia lliure, també anomenada energia lliure de Gibbs.

$$G = H - TS$$

Per un procés a T constant, la variació de G és.

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

Com que a química les reaccions solen ser a pressió constant, ΔH és el calor de reacció a p constant.

El criteri per l'entalpia lliure és:

- En un procés irreversible, és a dir espontani, a p i T constant $\Delta G < 0$.
- En un procés en equilibri a p i T constant $\Delta G = 0$
- En un procés que no pot tenir lloc espontàniament a la natura $\Delta G > 0$

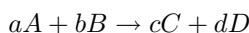
És a dir, en un procés espontani G disminueix fins assolir l'estat d'equilibri, on G pren un valor mínim. Si G augmenta vol dir que el procés no es pot produir espontàniament.

En una reacció química que l'increment de G valgui zero significa que l'entalpia lliure dels reactius és igual que la dels productes. Quan això succeeix estem en una situació d'equilibri (mirar el tema d'equilibri químic, per veure que s'entén per una reacció en equilibri).

Espontaneïtat d'una reacció. Per saber si una reacció tindrà lloc espontàniament només cal saber el signe de ΔG . Si treballem en condicions estàndard, el de ΔG^θ , que val.

$$\Delta G_R^\theta = \Delta H_R^\theta - T \Delta S_R^\theta$$

Si la reacció és,



Les variacions d'entalpia de la reacció es poden calcular mitjançant les entalpies de formació i les variacions d'entropia a partir de les entropies molars estàndard. Esquemàticament.

$$\Delta H_R^\theta = d \cdot \Delta H_f^\theta(D) + c \cdot \Delta H_f^\theta(C) - b \cdot \Delta H_f^\theta(B) - a \cdot \Delta H_f^\theta(A)$$

$$\Delta S_R^\theta = d \cdot S_m^\theta(D) + c \cdot S_m^\theta(C) - b \cdot S_m^\theta(B) - a \cdot S_m^\theta(A)$$

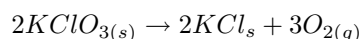
L'entalpia lliure estàndard de reacció, ΔG_R^θ també es pot calcular a partir de les entalpies lliures estàndard de formació, ΔG_f^θ , que es troben tabulades. El procés de càlcul és anàleg al que seguíem amb l'entalpia estàndard de reacció, ΔH_R^θ , és a dir:

$$\Delta G_R^\theta = d \cdot \Delta G_f^\theta(D) + c \cdot \Delta G_f^\theta(C) - b \cdot \Delta G_f^\theta(B) - a \cdot \Delta G_f^\theta(A)$$

2 Equilibri químic

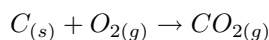
2.1 Reaccions químiques reversibles i irreversibles

Moltes reaccions es realitzen de forma completa fins que es consumeixen tots els reactius o el reactiu que hi és en defecte. Per exemple si el clorat de potassi (sòlid) s'escalfa en un recipient obert es descompon en clorur de potassi (sòlid) i en oxigen (gas) que es difon a l'atmosfera.



Aquesta reacció un cop començada continua fins consumir-se tot el clorat de potassi.

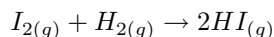
També el carboni sòlid crema l'oxigen de l'aire segons la reacció:



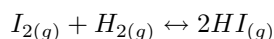
Aquesta reacció continua fins que es consumeix tot el carboni.

Aquestes dues reaccions s'anomenen irreversibles perquè tenen lloc només en una direcció.

Considerem ara un recipient tancat amb iode i hidrogen, els dos gasos. Es produeix iodur d'hidrogen, també gas.



Degut al fet que l' HI es troba en un recipient tancat, les seves molècules xoquen entre sí i es descomponen en iode i hidrogen. En aquest cas s'estan produint les dues reaccions simultàniament i diem que la reacció és reversible i escrivim,



2.2 Equilibri químic

Considerem la reacció reversible acabada d'esmentar a l'apartat anterior. Suposem que inicialment en un recipient tenim 1mol d' I_2 i 1mol d' H_2 . Aquests dos elements comencen a reaccionar a una certa velocitat que depèn de la temperatura i les concentracions inicials. Inicialment la velocitat a què es produeix aquesta reacció és màxima, però a partir d'aquest moment comença a disminuir, degut al fet que disminueixen les concentracions de iode i d'hidrogen.

En quant a la reacció en sentit contrari, inicialment la seva velocitat és zero, perquè no hi ha iodur d'hidrogen, però a mesura que aquest es produeix va descomposant-se en iode i hidrogen. És a dir la reacció en sentit contrari augmenta la seva velocitat.

L'estat final és un estat en què les dues reaccions assoleixen la mateixa velocitat, dit d'un a altra manera, la velocitat a què es produeix el iodur d'hidrogen és la mateixa a què desapareix. Aquest estat és un estat d'equilibri en el sentit que no canviarà, mantenint-se les concentracions de totes les espècies constants, fins que el sistema no sigui pertorbat externament i per aquest motiu rep el nom d'equilibri químic.

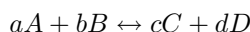
Cal tenir present que en l'estat d'equilibri químic s'estan produint les dues reaccions, cap a la dreta i cap a l'esquerra, a la mateixa velocitat, per això se sol referir a aquesta situació com d'equilibri dinàmic.

Com a punt final d'aquest apartat remarcar, com ja s'ha dit, que :

En l'estat d'equilibri químic, els productes i els reactius resten dins el recipient amb unes concentracions invariables amb el temps, si no es modifiquen les condicions externes del sistema

2.3 Constant d'equilibri, K_c

Considerem una reacció reversible qualsevol,



En arribar a l'estat d'equilibri químic les concentracions (molaritat) de totes les espècies han de complir la següent relació:

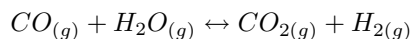
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_c rep el nom de constant d'equilibri de la reacció i a una temperatura donada és constant i la part dreta de l'anterior igualtat rep el nom de quocient de reacció i se sol representar per Q_c . Cal remarcar que les concentracions que han de complir aquesta darrera igualtat són les que hi ha presents en l'estat d'equilibri. Per aquest motiu quan hi hagi possibilitat de confusió, les concentracions en l'equilibri s'indicaran pel subíndex "e", com farem alguna vegada més endavant.

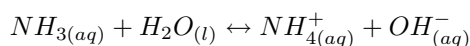
2.4 Classificació dels equilibris químics

Donarem dues classificacions dels equilibris. En primer lloc distingirem els dos tipus d'equilibris següents:

- Equilibris moleculars, quan només intervenen molècules, com per exemple,



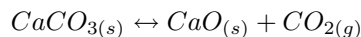
- Equilibris iònics, quan intervenen ions, com per exemple,



Però per altra banda tots els equilibris es poden dividir en,

- Equilibris homogenis, quan el sistema és homogeni. Per exemple, quan tenim una mescla de gasos, com seria la primera de les dues reaccions anteriors, tenim un sistema homogeni. La segona reacció també seria un equilibri homogeni, en aquest cas una solució d'aigua.

- Equilibris heterogenis, com per exemple el següent, que és un equilibri entre espècies que es troben en fases diferents (sòlida i gasosa en aquest cas).



Cal remarcar un fet molt important en relació als equilibris heterogenis, i és que en l'expressió de la constant d'equilibri només apareixen les concentracions dels gasos.

Això es deu al fet que les concentracions de les fases sòlides i líquides pures no canvien i se solen incloure dintre del valor de la constant d'equilibri, tal com es mostra a continuació referit al darrer exemple d'equilibri heterogeni.

$$K'_c = \frac{[CaO_{(s)}][CO_{2(g)}]}{[CaCO_{3(s)}]} \Leftrightarrow [CO_{2(g)}] = \frac{K'_c[CaCO_{3(s)}]}{[CaO_{(s)}]}$$

Com s'ha dit, les concentracions de les dues espècies sòlides, que apareixen a la dreta en la darrera igualtat, són constants i s'agafa com a constant d'aquest equilibri tot el membre de la dreta, escrivint finalment,

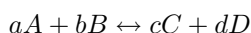
$$K_c = [CO_{2(g)}]$$

Expressió que ens diu que la concentració de CO_2 en equilibri només depèn de la temperatura i no depèn de les quantitats de les altres espècies sòlides.

Resumint en un equilibri heterogeni, només hem de fer aparèixer les concentracions dels gasos en la fórmula de la K_c .

2.5 Constant d'equilibri, K_p

Quan tenim una mescla de gasos en quilibri químic se sol utilitzar la constant d'equilibri referida a les pressions parcials de cada gas. Aquesta constant d'equilibri es representa per K_p i la seva definició és,



$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

La relació entre K_c i K_p es troba fàcilment tenint en compte l'expressió de les pressions parcials de cada gas i substituint-les a la fórmula de K_p . Efectivament, la fórmula de la pressió parcial pel gas A és:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \Leftrightarrow p_A = [A] RT$$

A on $[A]$ és la molaritat d'A. I substituint cadascuna de les pressions parcials a K_p , obtenim.

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

I finalment.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

A on Δn és l'increment de mols.

No cal dir que les fórmules de les constants d'equilibri juguen un paper fonamental, quantitativament parlant (resolució de problemes) en aquest tema de l'equilibri.

2.6 Factors que afecten l'equilibri químic

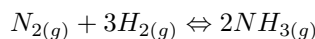
Quan una reacció ha assolit l'equilibri químic, una intervenció externa pot fer-lo sortir d'aquesta situació. Una vegada fora de l'equilibri, inicialment la velocitat de la reacció en un sentit és més alta que en sentit contrari, però el que succeeix és que el sistema evoluciona fins assolir un altra estat d'equilibri, caracteritzat per valors diferents de les concentracions, però pel mateix valor de la constant d'equilibri.

Els factors que des de l'exterior podem modificar per fer que el sistema sorti de l'equilibri són:

- Les variacions de concentració d'una o més espècies químiques presents.
- Les variacions de la pressió del sistema reaccionant.
- Les variacions de temperatura.

En una situació de pèrdua de l'equilibri, cal saber com evolucionarà el sistema per recuperar aquest equilibri perdut. Això és el que s'explica a continuació.

Variació de la concentració. Considerem la reacció reversible d'obtenció de l'amoníac feta en un recipient tancat.



Un cop assolit l'equilibri, es compleix,

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

S'ha fet servir el subíndex "e", perquè a continuació es farà referència a concentracions fora de l'equilibri i caldrà saber en tot moment quan una concentració correspon a l'equilibri i quan no.

Si estant el sistema en equilibri afegim una certa quantitat d'hidrogen, està clar que el quocient de reacció, Q_c , ja no serà igual a K_c . Efectivament, tindrem,

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

Observi's que s'ha tret el subíndex "e" de la concentració de l'hidrogen, perquè està clar que si n'afegim d'hidrogen, la seva concentració ja no serà la d'equilibri. Per recuperar un nou equilibri el sistema ha d'evolucionar i en aquest cas és evident que perquè el quocient de reacció torni a ser igual a K_c , cal que disminueixin les concentracions de nitrogen i hidrogen i que augmenti la

d'amoníac, és a dir que augmenti la producció d' NH_3 per sobre de la seva descomposició. La manera habitual de referir-se a aquest fet és dient que l'equilibri s'ha desplaçat cap a la dreta.

Un cop assolit de nou l'equilibri, les concentracions de totes les espècies implicades no seran iguals a les existents en l'equilibri anterior, però el quocient de concentracions tornarà ser igual a K_c .

Si haguèssim afegit NH_3 , l'equilibri s'hagués desplaçat cap a l'esquerra.

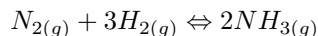
Està clar també, que enlloc d'afegir podem treure alguna espècie. Així per exemple, podem treure amoníac, amb la qual cosa l'equilibri es desplaçarà cap a la dreta, afavorint que es produeixi més amoníac. De fet aquesta és una estratègia per afavorir la producció industrial d'amoníac a partir de nitrogen i hidrogen.

En l'equilibri la manera de reaccionar del sistema davant d'un canvi en la concentració es pot resumir en la següent afirmació.

Quan en un sistema en equilibri es produeix un canvi en les concentracions d'una o més espècies, l'equilibri es desplaça en el sentit que tendeix a oposar-se a l'esmentada variació.

Variació de la pressió. Considerem, en primer lloc, un cas concret, per després, basant-nos en ell, introduir sense més justificació una regla d'aplicació més general.

Una reacció que ens pot servir un altre cop és:



Com hem dit abans estem suposant que la reacció té lloc en un recipient tancat provist d'un émbol mòbil. En l'equilibri es compleix que:

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

Suposem ara que disminuïm la pressió augmentant el volum del recipient fins el doble. Les noves concentracions de les tres espècies immediatament després d'haver doblat el volum valdran:

$$[NH_3] = \frac{[NH_3]_e}{2}$$

$$[N_2] = \frac{[N_2]_e}{2}$$

$$[H_2] = \frac{[H_2]_e}{2}$$

En paraules, en augmentar el volum el doble, les concentracions cauen, evidentment, a la meitat. Veiem que el sistema ha anat a parar fora de l'equilibri. Efectivament tenim.

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\frac{[NH_3]_e^2}{4}}{\frac{[N_2]_e}{2} \frac{[H_2]_e^3}{8}} = 4K_c$$

Per recuperar l'equilibri el quocient de reacció, Q_c , ha de disminuir, cosa que només pot passar augmentant la descomposició d'amoníac en nitrogen i hidrogen. És a dir, l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra. Observi's que d'aquesta manera augmenta el nombre de mols que hi ha en el recipient i per tant també la pressió.

Si haguéssim augmentat la pressió, l'equilibri s'hagués desplaçat cap a la dreta, de manera que hagués disminuït el nombre de mols i la pressió.

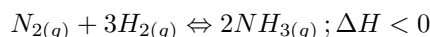
En el cas d'una variació de pressió es pot resumir el comportament del sistema, quan és obligat a sortir de l'equilibri, d'una manera molt semblant a com s'ha fet en el cas d'una variació de les concentracions.

Quan en un sistema en equilibri es produeix un canvi en la pressió del sistema, l'equilibri es desplaça en el sentit que tendeix a oposar-se a l'esmentada variació.

Variació de la temperatura. Cal recordar que en variar la temperatura també varia la constant d'equilibri, K_c . Ens caldria, doncs, una fórmula que relacionés aquestes dues variables. Aquesta fórmula existeix, però no s'estudia en aquest curs. Ara bé, en aquest cas també es compleix una afirmació semblant a les dels dos casos anteriors.

Quan en un sistema en equilibri es produeix un canvi en la temperatura del sistema, l'equilibri es desplaça en el sentit que tendeix a oposar-se a l'esmentada variació.

Per il·lustrar aquest comportament considerem la següent reacció:



El signe de l'entalpia vol dir que la reacció cap a la dreta desprén calor, mentre que cap a l'esquerra n'absorbeix. Així en augmentar la temperatura del sistema l'equilibri es desplaçaria cap a l'esquerra, afavorint la reacció que absorbeix calor, mentre que si refredem, l'equilibri es desplaçaria cap a la dreta, és a dir afavorint la reacció que desprén calor.

Influeixen els catalitzadors en l'equilibri? És important saber que un catalitzador no influeix en l'equilibri d'una reacció. En altres paraules l'addició d'un catalitzador en una reacció reverssible no desplaça l'equilibri. El motiu és que el catalitzador augmenta per igual la velocitat de les dues reaccions que es produeixen (cap a la dreta i cap a l'esquerra). En tot cas, afegir un catalitzador pot en un estat fora de l'equilibri pot provocar que s'arribi més ràpidament a l'equilibri.

2.7 Principi de Le Chatelier

Com s'ha vist en els tres casos, variació de la concentració, de la pressió i de la temperatura l'evolució del sistema per retornar a l'equilibri està descrit d'una manera molt semblant, de fet, tant semblant que no costa massa expressar el comportament dels tres casos en una sola afirmació. Afirmació que es dona a continuació i que rep el nom de Principi de Le Chatelier.

Quan en un sistema en equilibri es produeix una modificació d'alguna de les variables que el determinen, l'equilibri es desplaça en el sentit que tendeix a oposar-se a l'esmentada variació.