

# QUÍMICA 2 BATXILLERAT

## Unitat 2 TERMODINÀMICA QUÍMICA



# Introducció. Variables termodinàmiques

**TERMODINÀMICA QUÍMICA** és la ciència que estudia els canvis d'energia en les reaccions químiques.

**SISTEMA TERMODINÀMIC** és una part ben determinada de l'univers, de la qual estudiarem els bescanvis de matèria i energia que té amb l'entorn.

Tipus de sistemes: {  
oberts : bescanvien matèria i energia amb l'entorn.  
tancats : bescanvien energia amb l'entorn, però no matèria.  
aïllats : no bescanvien matèria ni energia amb l'entorn.

**VARIABLE TERMODINÀMICA**: magnitud que defineix les condicions del sistema en un instant donat.

**VARIABLE D'ESTAT**: tipus de variable termodinàmica que permet situar exactament l'estat termodinàmic d'un sistema en un moment determinat.

**FUNCIÓ D'ESTAT** en un procés termodinàmic és aquella variable d'estat que només depèn dels valors que ha adquirit a l'inici i al final del procés; és a dir, no depèn del camí seguit.

Principals funcions d'estat:

que ja coneixeu {  
volum, V  
pressió, p  
temperatura, T

noves d'aquest curs {  
energia interna, U  
entalpia, H  
entropia, S  
energia lliure de Gibbs, G

# Calor i Treball

## Energia interna. Primer principi de la termodinàmica

Relació entre la transferència de calor que un sistema tancat rep o cedeix i el seu canvi de temperatura:  $Q = mc \Delta T$

Treball mecànic (de compressió o d'expansió d'un gas):  $F_{\text{ext}} = p_{\text{ext}} \cdot S$

Aplicat al cas d'un pistó tenim:  $W = -p_{\text{ext}} \cdot S \Delta x = -p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

Simulador de transformacions termodinàmiques amb guia per el professor (en portuguès)  
[http://www.stefanelli.eng.br/webpage/simtermo/p\\_sim\\_tp.html](http://www.stefanelli.eng.br/webpage/simtermo/p_sim_tp.html)

**Primer principi de la termodinàmica o llei de conservació de l'energia:** l'energia d'un sistema aïllat es conserva.

L' **ENERGIA INTERNA**,  $U$  d'un sistema és la suma de totes les energies (cinètica, potencial, vibratòria, etc.) de totes les partícules que el formen.

La **variació de l'energia interna**,  $\Delta U$ , d'un sistema és igual a la suma de la calor,  $Q$ , més el treball,  $W$ , que bescanvia amb el medi:

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

# Calor i Treball

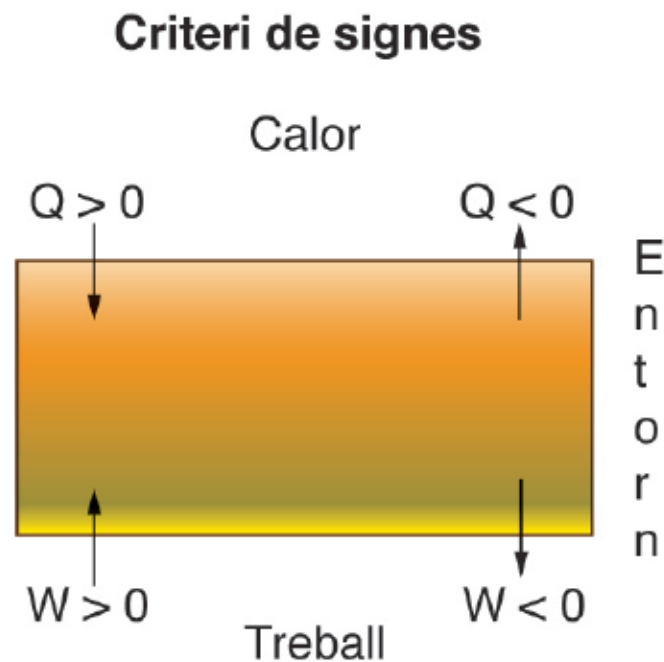
## Energia interna. Primer principi de la termodinàmica

Conveni de signes per als bescanvis de treball i calor amb el medi:

- L'energia que entra al sistema (calor o treball) té signe **positiu**.
- L'energia que surt del sistema (calor o treball) té signe **negatiu**.  
(com els diners en la llibreta d'estalvis)

Si ara ens fixem només en la transferència de calor podem dir que:

- Els processos que desprenen calor s'anomenen **exotèrmics**.
- Els processos que absorbeixen calor s'anomenen **endotèrmics**.



Applet que ens mostra el conveni de signes

[http://www.librosite.net/data/glosarios/petrucci/videos/cap7/sign\\_conventions\\_for\\_heat\\_and\\_workchanges.htm](http://www.librosite.net/data/glosarios/petrucci/videos/cap7/sign_conventions_for_heat_and_workchanges.htm)

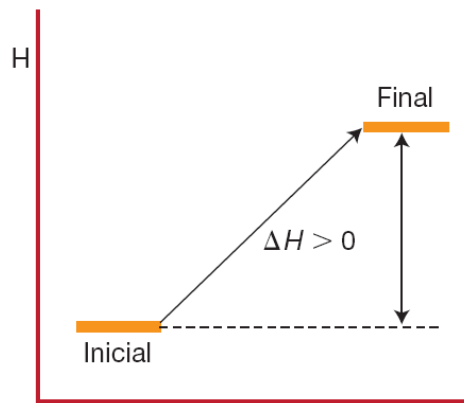
# Relació entre l'energia interna i l'entalpia

Processos a **volum constant**: en aquests casos  $\Delta V=0$  i, per tant,  $\Delta U = Q - p\Delta V = Q_v$

Processos a **pressió constant**: en aquests casos  $\Delta V \neq 0$  i, per tant,  $\Delta U = Q_p - p\Delta V$

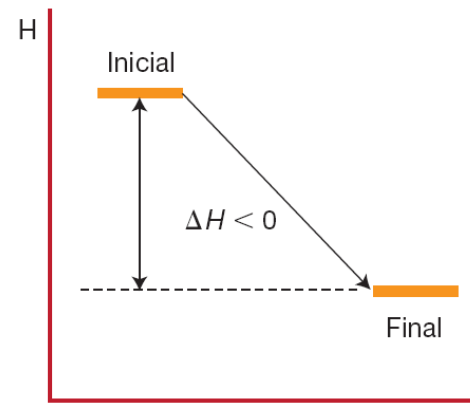
**ENTALPIA (H)** és el nom que rep a suma de l'energia interna i el producte  $pV$ :  $H = U + pV$

En tota reacció a pressió constant, la calor  $Q_p$  transferida durant el procés coincideix amb la variació d'entalpia:  $\Delta H = Q_p$



Procés endotèrmic

si  $\Delta H < 0 \Rightarrow$  procés exotèrmic  
si  $\Delta H > 0 \Rightarrow$  procés endotèrmic



Procés exotèrmic

Si en el procés només intervenen **sòlids i líquids** aleshores  $\Delta V \approx 0$  i es compleix que  $\Delta H = \Delta U \Rightarrow Q_p = Q_v$

# Mesura de l'entalpia de reacció

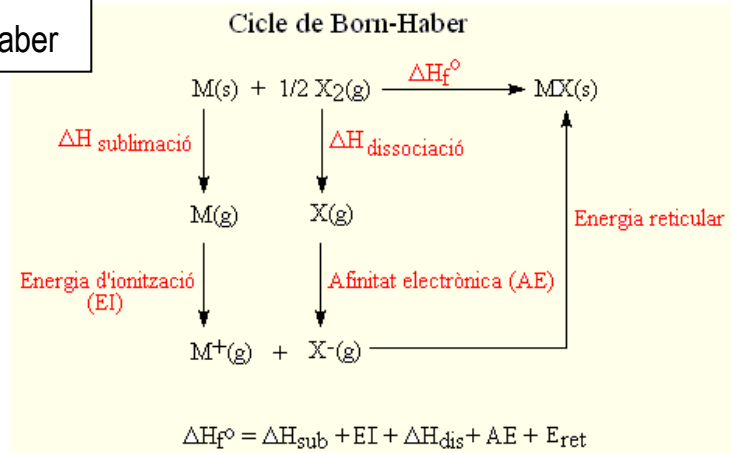
**Condicions estàndard:** { Temperatura : 298K (25°C)  
Pressió :  $1,01 \cdot 10^5$  Pa (1atm)

**Entalpia de formació estàndard** és el canvi d'entalpia que es produeix en la reacció de formació d'un mol de compost a partir dels elements que el constitueixen en el seu estat habitual i estable en les condicions estàndard de pressió i temperatura. Es simbolitza per  $\Delta H_f^\circ$ .  
L'entalpia normal o estàndard de formació dels elements en la seva forma habitual més estable és **zero**.

**LLEI DE HESS:** en una reacció química expressada com a suma algebraica (suma o diferència) d'altres reaccions químiques, l'entalpia de la reacció, en ser funció d'estat, és també la suma algebraica de les entalpies de les altres reaccions.

- Mitjançant la llei de Hess podem calcular:
- l'entalpia de reacció a partir de les entalpies normals de formació
  - l'entalpia de qualsevol reacció a partir de les entalpies de reaccions químiques que sumin la reacció problema.
  - l'energia reticular d'un compost iònic mitjançant el cicle de Born-Haber

També podem calcular de forma aproximada l'entalpia de reacció de les substàncies gasoses a partir de les entalpies d'enllaç:

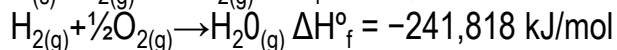
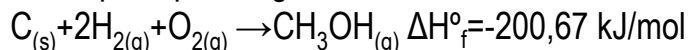
$$\Delta H_{\text{reacc.}}^\circ = \sum \text{energia dels enllaços trencats} - \sum \text{energia dels enllaços formats}$$


Animació sobre el cicle de Born-Haber (en anglès)  
[http://ibchem.com/IB/ibfiles/energy/ene\\_swf/BH2.swf](http://ibchem.com/IB/ibfiles/energy/ene_swf/BH2.swf)

## Exemple d'aplicació de la llei de Hess

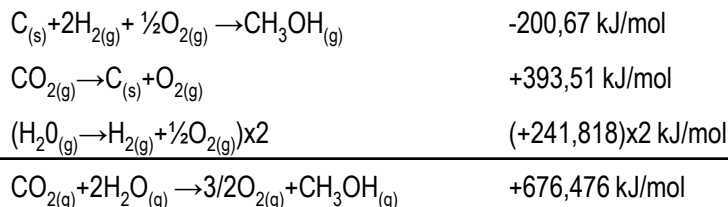
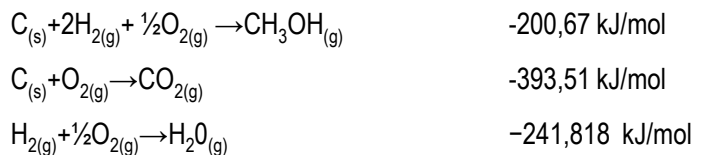
### Exercici:

Calcula la variació d'entalpia de la reacció:  $\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 3/2\text{O}_{2(g)} + \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$  coneixent les equacions termoquímiques següents:



### Solució:

Per trobar la variació d'entalpia de la reacció proposada caldrà primera invertir les equacions que se'ns proposen de forma que els el diòxid de carboni i l'aigua quedin situats a l'esquerra (donat que són reactius) i el metanol i l'oxigen a la dreta (donat que són productes). Per tant, caldrà invertir la segona i la tercera equació. Després caldrà multiplicar per dos l'equació de formació de l'aigua per aconseguir l'equació proposada en l'enunciat quan les sumem. Fem les mateixes operacions amb les entalpies. Tot això es pot expressar com:



Per tant, la variació d'entalpia de la reacció és  $\Delta H^\circ = +676,476 \text{ kJ/mol}$

# L'entropia i l'energia lliure de Gibbs

**ENTROPIA, S**, és una magnitud que mesura el grau de desordre d'un sistema. Es mesura en  $J/(mol \cdot K)$ . La variació d'entropia estàndard de reacció,  $\Delta S^\circ_R$ , es pot determinar a partir de les entropies absolutes dels reactius i dels productes, de manera anàloga a les entalpies (Llei de Hess).

sòlid  $\rightarrow$  líquid  $\rightarrow$  gas  
 $\Delta S > 0$

**Segon principi de la termodinàmica:** L'univers tendeix a l'estat de màxim desordre; és a dir, de màxima entropia.

**Tercer principi de la termodinàmica:** Tot sòlid cristal·lí perfectament ordenat i a la temperatura de 0K té entropia nul·la,  $S=0$

**ENERGIA LLIURE DE GIBBS, G**, és una magnitud que ens permet determinar si una reacció química és espontània en unes determinades condicions (normalment, en condicions estàndard).

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

$\Delta G > 0$  procés no espontani  
 $\Delta G = 0$  procés en equilibri  
 $\Delta G < 0$  procés espontani

**ENERGIA LLIURE DE FORMACIÓ,  $\Delta G^\circ_f$** , és el canvi d'energia lliure de Gibbs necessari per formar un mol de compost a partir dels elements en estat fonamental en condicions estàndard.

- Si  $\Delta G^\circ_f$  és negatiu, el compost és estable a la temperatura estàndard.
- Si  $\Delta G^\circ_f$  és positiu, el compost és inestable a la temperatura estàndard.



## L'entropia i l'energia lliure de Gibbs (II)

**Deducció de l'espontaneïtat d'una reacció a partir de l'entalpia i l'entropia:**

El despreniment d'energia ( $\Delta H < 0$ ) i l'augment de desordre ( $\Delta S > 0$ ) afavoreixen l'espontaneïtat d'una reacció.

Si els signes de H i S són diferents, la temperatura no influeix en l'espontaneïtat.

$\Delta H$	$\Delta S$	Temperatura	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneïtat
<0 exotèrmica	>0 produeix desordre	qualsevol	<0	Sí
>0 endotèrmica	<0 produeix ordre	qualsevol	>0	No

Quan  $\Delta H$  i  $\Delta S$  tenen el mateix signe, la temperatura és decisiva:

$\Delta H$	$\Delta S$	Temperatura	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Espontaneïtat
<0 exotèrmica	<0 produeix ordre	Baixa	$ \Delta H  >  T\Delta S $	Sí
		Alta	$ \Delta H  <  T\Delta S $	No
>0 endotèrmica	>0 produeix desordre	Baixa	$ \Delta H  >  T\Delta S $	No
		Alta	$ \Delta H  <  T\Delta S $	Sí

## Exemple d'exercici sobre l'energia lliure

### Exercici

A partir de les energies lliures de formació dels compostos que intervenen en la reacció de combustió de l'etí indica, raonadament, si la reacció és espontània o no a 25 °C.

Dades:  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} [\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})] = +209,2 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} [\text{CO}_2(\text{g})] = -394,4 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237,2 \text{ kJ/mol}$

### Solució:

La reacció que té lloc és:  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Per altra banda i de la mateixa manera que en l'entropia, l'energia lliure de Gibbs en una reacció és el resultat de la suma de les energies dels productes menys la dels reactius:

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = \sum n_{\text{p}} \cdot \Delta G_{\text{fp}}^{\circ} - \sum n_{\text{r}} \cdot \Delta G_{\text{fr}}^{\circ}$$

En l'expressió anterior cal tenir present que  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} [\text{O}_2(\text{g})] = 0 \text{ kJ/mol}$  donat que és un element.

Per tant,  $\Delta G^{\circ} = 2 \cdot (-394,4 \text{ kJ}) + (-237,2 \text{ kJ}) - 209,2 \text{ kJ} = -1271,2 \text{ kJ}$

**Com que  $\Delta G^{\circ}$  és negativa, la reacció serà espontània.**