

TERMODINAMIKA KIMIKOA

1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

A: TERMOKIMIKA

2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIOA
3. HESS-EN LEGEA
4. PROZESUEN ENTALPIA
5. LOTURA-ENERGIA
6. ERREAKZIO-ENTALPIAREN TENPERATURAREKIKO MENPEKOTASUNA

B: ENTROPIA ETA GIBBS-EN ENERGIA ASKEA

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIOA
8. HIRUGARREN PRINTZIOA. ENTROPIA MOLAR ESTANDARRA
9. ERREAKZIO-ENTROPIA ESTANDARRA
10. ESPONTANEITATEAREN ARAUA
11. GIBBS-EN ENERGIA ASKEA
12. ERREAKZIO-ENERGIA ASKEA

Erreferentziarik gabe agertzen diren irudiak eta grafikoak propioak dira



1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

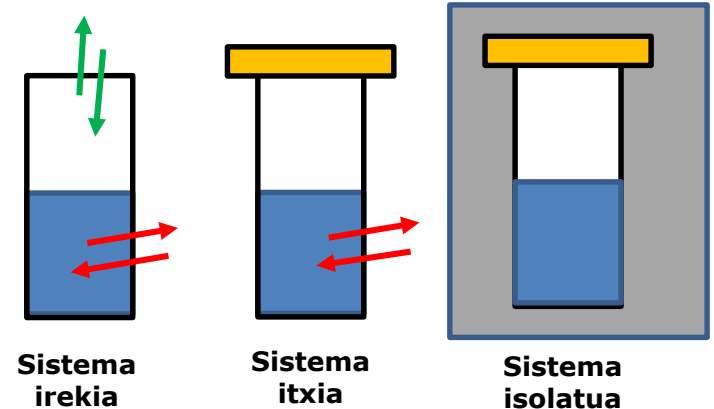
Termodinamika klasikoak **sistema** kimiko edo fisiko batean gertatzen diren energia aldaketak aztertzen ditu, sistema horren **propietate makroskopikoetan** oinarrituz. Lehendabizi, **sistema** bat zer den definituko dugu, ondoren sistemen sailkapena egingo dugu eta azkenik zenbait kontzeptu termodinamiko aztertuko ditugu.

Sistema, ikasi nahi den unibertsoaren zatia da. Sistema inguratzen duen guztia ingurua da. Beraz:

$$\text{Sistema} + \text{ingurua} = \text{unibertsoa}$$

Sistema eta inguruaren arteko mugaren arabera 3 sistema bereizten dira:

- **Sistema irekia:** inguruarekin materia edota energia trukutzen da.
- **Sistema itxia:** energia bakarrik trukutzen da inguruarekin.
- **Sistema isolatua:** ez da energia ezta materiaren trukerik ematen.



1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

Termodinamikak, oreka-egoerak aztertzen ditu.

Aldagai termodinamikoak edo egoera-aldagaiak sistema termodinamiko baten ezaugarri diren magnitude makroskopikoak dira, eta ezagunenak presioa, bolumena, tenperatura eta masa dira. Oso erabilgarriak dira sarrera eta irteera anitzeko sistemak deskribatzeko.

Aldagai-termodinamikoak edo egoera-aldagaiak horrela sailkatzen dira:

Intentsiboak: independente sistemaren tamainarekiko. Adibidez: tenperatura edo presioa.

Estentsiboak: tamainarekiko menpekotasuna du. Adibidez: bolumena edo masa.

1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

Aldagai termodinamikoak **egoera-funtzioak** dira. Egoera funtzioak horrela definitzen dira:

Sistema baten egoera aldatzen denean egoera-funtzioen balioek ez dute bidearekiko dependentziarik, soilik hasierako eta bukaerako egoerekiko.

Nahikoa da egoera-funtzio gutxiren balioa jakitea beste guztiena jakiteko.

Oreka egoera batetik beste oreka egoera batera pasatzeko **prozesua** edo **transformazioa** eman behar da.

- Prozesuak sailkatzeko modu desberdinak daude. Adibidez, oreka egoeraren arabera horrela sailkatzen dira:

Itzulgarriak: bitarteko egoera guztiak oreka-egoerak dira.

Itzulezinak: bitarteko egoerak ez daude orekan, hasierako eta bukaerako egoerak dira orekakoak bakarrik.

- Bestalde, prozesuaren aldagai bat konstante mantentzen bada, orduan prozesuak horrela sailkatzen dira:

Isotermikoak: tenperatura (T) konstante mantentzen da.

Isobarikoak: presioa (P) konstante mantentzen da.

Isokoroak: bolumena (V) konstante mantentzen da.

- Gainera, prozesuaren bero-trukearen arabera, prozesuak horrela sailkatu ahal dira:

Exotermiko: beroa askatzen da

Endotermiko: beroa zurgatzen da

Adiabatikoak: ez dago bero trukerik

1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

1.1. Lana

Indar baten kontra sistema mugiarazteko lana (w) behar da. Lan mota desberdinak daude. Ondorengo taulan lan mota desberdinak zehazten dira:

Lan mota	w	Iruzkina (unitateak)
Hedapena	$-P_{kanpo}\Delta V$	P_{kanpo} kanpoko presioa (Pa) eta ΔV bolumen aldaketa (m^3)
Zabalpena	$f\Delta l$	f tentsioa (N) eta Δl luzera aldaketa (m)
Pisua altxatzea	$mg\Delta h$	m masa (kg), g grabitatearen azelerazioa ($m\cdot s^{-2}$) eta Δh altuera aldaketa (m)
Elektrikoa	$\Phi\Delta q$	Φ potentzial elektrikoa (V) eta Δq karga aldaketa (C)
Gainazal hedapena	$\gamma\Delta A$	γ gainazal tentsioa ($N\cdot m^{-1}$) eta ΔA azalera aldaketa (m^2)

Gai honetan **lan mekanikoa** edo **P-V lana** erabiliko da. Lana sistemaren gainean egin daiteke. Orduan, sistemaren energia igo egiten da. Horregatik, kasu hauetan lana positiboa dela esaten da, hau da, *konprimazioa* ematen denean. Aldiz, lana sistemak egiten badu, orduan sistemaren energia jaitsi egiten da, hau da, *hedapena* ematen da.

Hedapen-lana matematikoki horrela definitzen da:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{kanpo} dV$$



1. Adibidea

1. KONTZEPTU TERMODINAMIKO

1.2. Beroa

Temperatura desberdintasunak eragiten duen energia transferentzia beroa (q) da.

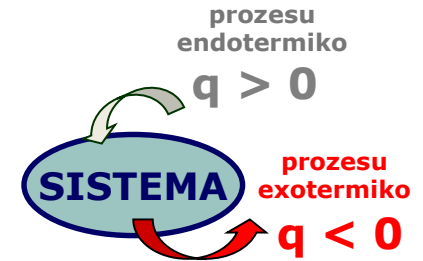
Arloaren arabera beroa unitate desberdinetan ematen da:

Biozientzietan, kaloria (cal) erabiltzen da: gramo bat ur gradu zentigradu bat igotzeko behar den bero kantitatea.

Nazioarteko sisteman, joule (J) erabiltzen da: Kontuan izan behar da, 1 kaloria 4,184 J direla.

Beroa askatzen den sistemetan, beroak balio negatiboa hartzen du, sistemaren energia murrizten delako, eta prozesu exotermikoa dela esaten da.

Aldiz, beroa xurgatzen den sistemetan, balio positiboa hartzen du sistemaren energia igotzen delako, eta prozesua endotermikoa dela esaten da.



Beroa, substantziaren, honen kantitatearen eta temperatura-aldaketaren funtzioa da. Beroa kalkulatzeko hurrengo ekuazioak erabil daiteke: $q=n \cdot C \cdot \Delta T$ $q=m \cdot C \cdot \Delta T$

Ekuazio horien arabera C modu desberdinetan izendatzen da.

Substantziaren kantitatea molekin adierazten bada, C , **bero-ahalmena** da eta kasu honetan substantziaren mol baten temperatura gradu bat igotzeko behar den bero kantitatea da. Beraz, honen unitateak $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ dira.

Aldiz, masa (m) adierazten denean ekuazioan, orduan C , **bero-espezifikoa** deitzen zaio eta substantziaren gramo baten temperatura gradu bat igotzeko behar den bero kantitatea da. Azken honen unitateak $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ dira.

Bestalde, prozesua isokorora bada, orduan C_V bezala adierazten da eta prozesu isobarikoetan C_P bezala.

A. TERMOKIMIKA

2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA

2.1. Barne-energia

Barne-energia U letra larriz bezala adierazten da eta sistemaren energia totala da.

Beraz, **energia zinetikoa** (molekulen mugimendua) eta **potentzial energiaren** (molekulen lotura kimikoa) batuketa da.

U-ren balioa sistemaren aldagaien (P,V,T) menpe dago.

U egoera funtzioa da, beraz prozesu ziklikoetan barne-energiaren aldaketa edo ΔU zero da.

Bestalde, edozein prozesuaren barne-energiaren aldaketak, kontrako prozesuaren balio berdina izango du baina kontrako ikurrarekin.

U ezin daiteke determinatu, soilik ΔU :

$$\Delta U = U_{\text{bukaeran}} - U_{\text{hasieran}}$$

2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIOA

2.2. Lehen printzipioa

Termodinamikaren lehen printzipioa horrela definitzen da: Unibertsoko energia konstantea da, hau da, energia ez da sortzen ezta deusezten ere, aldatu egiten da bakarrik.

Sistemak inguruarekin energia truka dezake. Transferentzia hau **lana**, w , eta **beroaren**, q , bidez suertatzen da. Lana eta beroa, energia transferitzeko bideak dira, baina ez dira energia formak. Beraz, barne-energia kalkula daiteke hurrengo ekuazioa erabilita:

$$\Delta U = q + w$$

Kontuan izan behar da, sistema isolatu baten barne-energia konstantea dela, hau da, $\Delta U=0$

Prozesu isokoroetan, bolumen aldaketarik ez dagoenez, hedapen-lanik ez da egongo, hau da, $w=0$. Beraz, kasu hauetan betetzen da hurrengo ekuazioa:

$$\Delta U = q + w = q - P \Delta V \rightarrow \Delta V = 0 \rightarrow \Delta U = q_v$$

Orduan, prozesu isokoroetan barne-energiaren aldaketa beroa bolumen konstantean (q_v) dela esan daiteke.

2. Adibidea



2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA

2.3. Entalpia

Normalean erreakzio kimikoak presio konstantean suertatzen dira. Kasu hauetan beroari q_p deitu ahal diogu. Orduan, ekuazio hau lortuko dugu:

$$\Delta U = q + w = q_p - P\Delta V$$

Kalkuluak erosoagoak egiteko, egoera-funtzio berria definitzen da **entalpia** deitzen dena eta H letra larriz adierazten dena.

Entalpiak ekuazio hau jarraitzen du: $H=U+PV$ eta entalpia-aldaketa bada: $\Delta H= \Delta U+P\Delta V$

Beraz, prozesu isobarikoetan aurreko bi ekuazioak kontuan izanda: $\Delta U = q_p$

Hau guztia kontuan izanda, prozesu isobarikoetan beroa askatzen bada, prozesua exotermikoa izango da eta ΔH balio negatiboa izango du.

Aldiz, prozesua gertatzeko beroa behar bada, prozesua endotermikoa izango eta ΔH positiboa izango da.

Kontuan izan behar da ere, prozesu baten entalpia aldaketa kalkulatzeko erabiliko dugun ekuazioa hau izango dela:

$$\Delta H = H_{\text{bukaeran}} - H_{\text{hasieran}}$$

3. Adibidea



2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA

2.4. Barne-energia eta entalpiaren arteko erlazioa

Erreakzioan substantziak **solidoak edo likidoak** badira, substantziak ia konprimaezinak direnez ($\Delta V \approx 0$) beteko da:

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

beraz:
$$\Delta H \approx \Delta U$$

Erreakzioan substantziak **gasak** badira, orduan gas idealen ekuazioa beteko da, hau da, $P\Delta V = \Delta n_g RT$, beraz:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

Non Δn_g gas egoeran dauden substantzien molak diren

2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIOIA

2.5. Bero-ahalmena

Bero-ahalmena prozesu isobarikoetan eta isokoroetan era desberdinetan kalkulatzen da. Kontuan hartuz, bero-ahalmena beroaren eta tenperaturaren arteko erlazioa dela, prozesu isobarikoetan hurrengo ekuazioa beteko da:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \qquad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p \Delta T$$

Prozesu isokoroetan hurrengo ekuazioa aldatuko da eta bero-ahalmena erlazioa daiteke barne-energiaren aldaketarekin:

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \frac{dU}{dT} \qquad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT = n C_v \Delta T$$

Entalpia-aldaketa definitu dugun bezala $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ eta kontuan izanda aurreko bi adierazpenak, hurrengo ekuazioa lortzen dugu:

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

Substantzia solido eta likidoetan, presioaren eragina txikia denez bero-ahalmenak ia berdinak izango dira: $C_p \approx C_v$

Gas idealen kasuan:
$$C_p = C_v + \frac{d(nRT)}{dT}$$

Eta mol baterako:
$$C_p = C_v + R$$

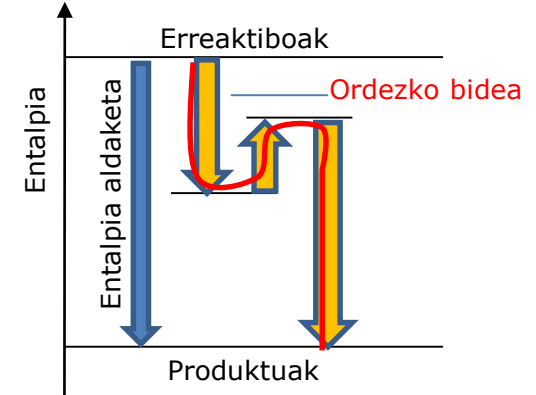
3. HESS-EN LEGEA

Erreakzio kimiko baten erreakzio-entalpia, erreakzioa bana daitekeen urrats desberdineko entalpien batuketa da.

Entalpia (H) propietate termodinamiko eta estentsiboa da.

Beraz, erreakzioa faktore batekin biderkatzen bada, entalpia-aldaketa (ΔH) ere bai.

Gainera, prozesuaren norabidea aldatzean, ΔH -ren zeinua edo ikurra ere aldatzen da.



Hori dela eta, Hessen legea aplikatu daiteke interesatzen den erreakzio-entalpia neurtu ezin denean.

Taulatuta dauden erreakzio batzuen datuetatik edozein erreakzio-entalpia kalkulatu daiteke.

Normalean erabiltzen diren datuak taulatuta daude eta formazio-erreakzioen entalpiak dira.

Askotan, errekuntza-entalpiak erabiltzen dira.

4. PROZESUEN ENTALPIA

4.1. Fase-aldaketen entalpia

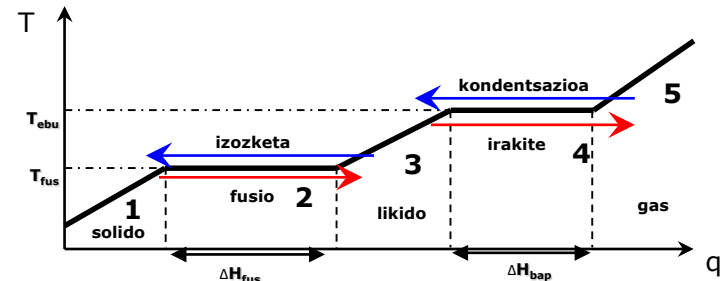
Normalean, ikasten ditugun substantzia baten fase-aldaketa prozesuak presio konstantean ematen dira. Hori dela eta, substantzia batean gertatzen den fase-aldaketaren arabera entalpia-aldaketa desberdinak definitzen dira. Hemen sailkatzen dira fase-aldaketak eta prozesu horien entalpia-aldaketen kalkuluak nola egin behar diren:

Likido → Gas	Baporizazio-entalpia	$\Delta_{\text{bap}}H = H(\text{gas}) - H(\text{likido})$	
Solido → Likido	Fusio-entalpia	$\Delta_{\text{fus}}H = H(\text{likido}) - H(\text{solido})$	
Likido → Solido	Izozte-entalpia	$\Delta_{\text{izoz}}H = H(\text{solido}) - H(\text{likido})$	$\Delta_{\text{izoz}}H = -\Delta_{\text{fus}}H$
Gas → Likido	Kondentsazio-entalpia	$\Delta_{\text{kon}}H = H(\text{likido}) - H(\text{gas})$	$\Delta_{\text{kon}}H = -\Delta_{\text{bap}}H$
Solido → Gas	Sublimazio-entalpia	$\Delta_{\text{sub}}H = H(\text{gas}) - H(\text{solido})$	$\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{bap}}H$

Fase-aldaketa hauek, berotze kurban adieraz dezakegu. Diagrama hauek temperatura eta beroa irudikatuz lortzen dira, hau da, T vs q
Diagrama honetan non kokatzen garen arabera, entalpia-aldaketak era desberdinetan kalkula daitezke:

$$1, 3 \text{ eta } 5 \rightarrow \Delta H = n c_p(s) \Delta T \text{ edo } \Delta H = n c_p(l) \Delta T \text{ edo } \Delta H = n c_p(g) \Delta T$$

$$2 \text{ eta } 4 \rightarrow \Delta H = n \Delta H_{\text{fusio}} \text{ edo } \Delta H = n \Delta H_{\text{bap}}$$



4. PROZESUEN ENTALPIA

4.2. Formazio-entalpia

Substantzia baten formazio-entalpia estandarra ($\Delta_f H^\circ$) baldintza estandarretan (1 bar) mol bat substantzia, elementu beraien egoera egonkorrenetik, sortzeko behar den beroa da.

Entalpia-aldaketa definitzeko hurrengo ekuazioa erabil daiteke: $\Delta H = H_{\text{bukaeran}} - H_{\text{hasieran}} = H_{\text{Produktuak}} - H_{\text{Erreaktiboak}}$

Baina produktuen edo erreaktiboen H absolutua ezin da determinatu. Horregatik, eskala arbitrario bat ezarri da, non Elementu guztien, egoera egonkorrean, formazio-entalpia estandarra 298K-etan zero da.

Horretarako jakin behar da zein da substantzien egoera egonkorrena.

- Karbonoren egoera egonkorrena solido monoatomiko bezala da grafito egoeran.
- Oxigeno, nitrogeno eta hidrogeno elementuen egoera egonkorrena, gas egoerako molekula diatomiko moduan da.
- Halogenoen kasuan egoera egonkorrena beti molekula diatomiko bezala ematen da baina egoera desberdinetan ematen da, fluor eta kloroa gas egoeran, esaterako. Aldiz, bromoaren egoera egonkorrena likido moduan da molekula diatomikoa izanda eta iodoaren kasuan solido moduan.
- Metalen kasuan, baita solido monoatomikoak bezala ere.

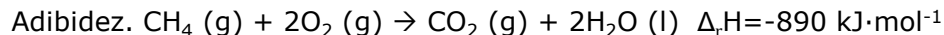
Elementua	Egoera egonkorra
C	Grafito, solido
O, H, N, F eta Cl	X ₂ , gas
Br	X ₂ , likido
I	X ₂ , solido
Metalak	M, solido

Elementua egoera egonkorrean ez badago, bere formazio-entalpia estandarra ez da zero. Adibidez, karbonoa diamante moduan baldin badago, karbonoren egoera egonkorrena grafito moduan denez, orduan diamanterena ez da zero izango.

4. PROZESUEN ENTALPIA

4.3. Erreakzio-entalpia

Presio konstantean gertatzen den erreakzio kimiko batetik askaturiko edo zurgaturiko beroari erreakzio-entalpia deritzo.



Teorikoki erreakzio baten erreakzio-entalpia kalkulatzeko, produktuen eta erreaktiboen formazio edo sorpen-entalpiak erabil daitezke hurrengo ekuazioari jarraituz:

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H_{\text{Produktuak}} - \sum \Delta_f H_{\text{Erreaktiboak}}$$

Gainera, erreakzio horren presioa 1 barekoa bada, orduan erreakzio-entalpia estandarri buruz hitz egiten da. Hau $\Delta_r H^0$ bezala adierazten da, hau da, ber 0 batekin.

Erreakzio baten erreakzio-entalpia estandarra, 25°C-tan taulatuta dagoen produktuen eta erreaktiboen formazio edo sorpen-entalpia estandarren datuetatik abiatuta kalkula daiteke. Horretarako, hurrengo ekuazioa jarraitzen da:

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{Produktuak}} - \sum \Delta_f H^0_{\text{Erreaktiboak}}$$

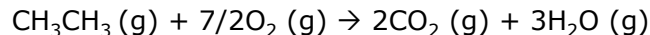
5. Adibidea



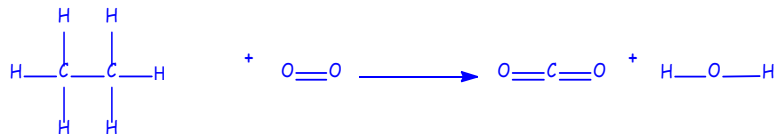
5. LOTURA-ENERGIA

Erreakzio kimikoa ematen denean, lotura kimiko batzuk apurtu (energia behar da, endotermikoa) eta beste lotura berri batzuk sortu (energia askatu, exotermiko) egiten dira.

Demagun, etanoak erreakzionatzen duela oxigeno gasarekin, karbono dioxidoa eta ur-baporea emateko:



Espezie bakoitzaren lotura irudikatzen badugu:



Beraz, erreakzio honetan erreakzio-entalpia kalkulatzeko aplikatu dezakegu hurrengo ekuazioa:

$$\Delta_r H = \Delta H_{\text{lotura apurketa}} + \Delta H_{\text{lotura eraketa}}$$

Hori dela eta, lotura-energia (ϵ) edo lotura-entalpia ($\Delta_B H$) definitzen da.

Hau, gas egoeran dagoen mol bat substantziaren lotura jakin bat apurtzeko behar den energia da.

$$\Delta H_r = \Delta_B H_{\text{apurtu}} - \Delta_B H_{\text{sortu}}$$



6. Adibidea

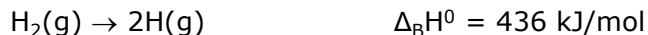
5. LOTURA-ENERGIA

Molekula diatomikoen kasuan, lotura bakarra dago. Orokorrean edozein molekula diatomikoaren lotura apurtzen denean, horrela adiez dezakegu:

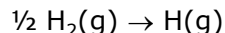


Beraz, molekula diatomikoaren egoera estandarra gasa bada: $\Delta_B H = \epsilon(\text{molekula diatomikoa homonuklearra}) = 2 \Delta_f H^0 (\text{atomo})$

Adibidez. Neurtu da hidrogeno diatomiko gasaren lotura apurtzeko behar izan den energia:



Bestalde, hidrogeno atomikoaren formazio-entalpiaren erreakzioa adierazten badugu:



Konturatuko gara, nola azken erreakzio hau aurreko erreakzioaren erdia dela, beraz: $\Delta_f H^0(H,g) = \frac{1}{2} 436 \text{ kJ/mol}$

Orduan, argi dago betetzen dela: $\Delta_B H (H_2,g) = \epsilon(H-H) = 2 \Delta_f H^0(H,g)$

Beste aldetik, molekula poliatomikoetan lotura energian alboko atomoek eragina dute. Beraz, lotura energia balioa determinatzeko lotura desberdinak apurtzeko behar den energiaren batezbestekoa egiten da, taulatutako balioak ez dira zehatzak. Lotura-energien bidez kalkula daitezkeen erreakzioaren entalpiak gutxigora beherako balioak dira.

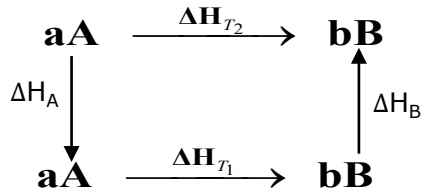
7. Adibidea



6. ERREAKZIO-ENTALPIAREN TENPERATURAREKIKO MENPEKOTASUNA

Erreakzio bat tenperatura batean gauzaten denean eta tenperatura horretan entalpia kalkulatzeko daturik ez dagoenean, 25°C-tan taulatuta dauden balioak eta bero-ahalmenak erabiltzen dira. Beraz, horretarako kontuan hartu behar da entalpia-aldaketa egoera funtzioa dela.

Demagun hurrengo erreakzioa burutu nahi dugula: $aA \rightarrow bB$, non A eta B substantziak diren eta a eta b mol estekiometrikoak. Erreakzio hau tenperatura batean ematen bada, T_2 eta tenperatura horretan entalpia daturik ez badaukagu, orduan beste bide bat bilatzen da.



Adibide honetan, erabilitako bidea hiru pausutan banatzen da.

- Lehenengo pausuan, A substantzia beste tenperatura batera eramaten da (T_1), beraz ΔH_A kalkulatzeko aukera izango dugu espezie horren bero-ahalmena ezagutzen bada.

$$\Delta H_A^0 = \int_{T_2}^{T_1} a C_{P,A} dT$$

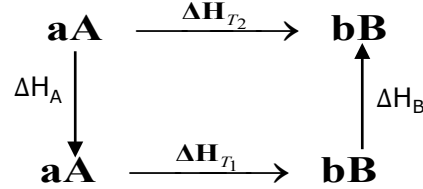
- Hurrengo pausua, A substantziatik B substantzia lortzea izango da, baina orain beste tenperatura batean (T_1). Tenperatura horretan ΔH_{T_1} balioa ezaguna izango da.
- Azkenik, B substantzia tenperatura batetik (T_1) beste tenperatura batera eramateko (T_2), espezie horren bero-ahalmena ezaguna izanda, hurrengo ekuazioa erabilia ΔH_B kalkula daiteke:

$$\Delta H_B^0 = \int_{T_1}^{T_2} b C_{P,B} dT$$

6. ERREAKZIO-ENTALPIAREN TENPERATURAREKIKO MENPEKOTASUNA

Beraz, hasierako erreakzioaren entalpia kalkulatzeko hiru pausu horien entalpien batuketa eginez kalkula daiteke (Hess-en legea):

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_A^0 + \Delta H_{T_1}^0 + \Delta H_B^0$$



Aurreko bero-ahalmenen ekuazioak kontuan izanda, ekuazioa horrela gelditzen da: $\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + (b C_{p,B} - a C_{p,A}) (T_2 - T_1)$

Eta kontuan hartuz C_p ez dela tenperaturaren funtzioa: $\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$ Honi Kirchhoff-en legea deritzo

Non ΔC_p produktuen ken errektiboen bero-ahalmena den, hau da, $\Delta C_p = b C_{p,B} - a C_{p,A}$

Kontuan izan $\Delta_r H^0$ oso gutxi aldatzen dela tenperaturarekin eta gehienetan ez dela tenperaturaren funtzioa kontsideratzen dugula.

B. ENTROPIA ETA GIBBS-EN ENERGIA ASKEA

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIPIOA

7.1. Entropia kontzeptua

Prozesu batzuk berez gertatzen dira eta beste batzuk ez, nahiz eta endo- edo exo-termikoak izan, eta askotan zuzeneko prozesuak gertatzen dira eta kontrako prozesuak ez. Termodinamikaren 1. Printzipioak ez du zehazten espontaneitatearen irizpiderik. Horregatik, entropia definitu behar da.

Prozesuak espontaneitatearen arabera sailkatzeko beste 2 prozesu bereizten dira:

- a) Prozesu espontaneoak: kanpoko eraginik gabe gertatzen dena (ez du esan nahi azkarra denik), berezkoa.
- b) Prozesu ez-espontaneoak: berez gertatzen ez dena eta lanaren bidez gerta daitekeena.

Prozesu espontaneoetan energia edo materia disipatzen edo barreiatzen dela ikusten da, hau da, sistemak desordenatuago bihurtzen.

Desordenamenduaren neurria adierazteko, entropia (S) definitzen da.

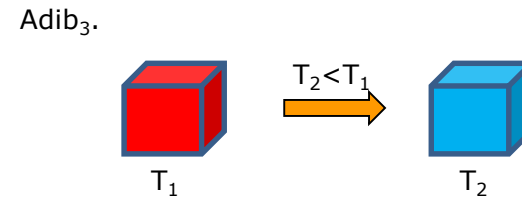
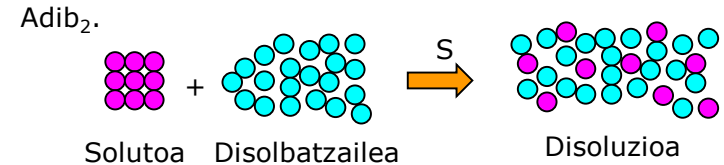
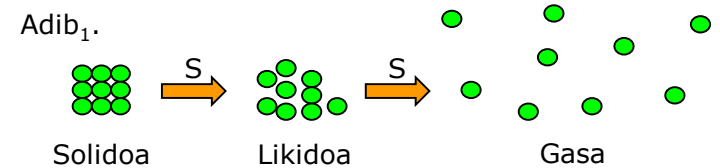
Entropia egoera funtzioa da, propietate estentsiboa eta bere unitateak $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ dira.

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIOA

7.1. Entropia kontzeptua

Ondoko adibideetan, entropia gehitzen den hiru prozesu erakusten dira.

- Lehenengoan, substantzia bat fase solidotik likidora eta fase likidotik gas fasera pasatzen da, molekulak gero eta desordena handiagoan.
- Bigarren adibidean, disoluzio prozesuan gertatzen den desordenamendu molekularra erakusten da.
- Azken adibidean, desordenamendu energetiko bat erakusten da, non energia ingurura barreiatzen den.



7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIPIOA

7.1. Entropia kontzeptua

Entropia kuantitatiboki definitzeko sistema baten entropia-aldakuntzari buruz hitz egiten da. Aldaketa hori, bero aldaketarekin eta tenperaturarekin erlazionatzen da prozesuaren arabera. Prozesua itzulgarria bada, orduan:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{itzulgarri}}{T} \xrightarrow{T=cte} \Delta S = \frac{q_{itzulgarri}}{T}$$

Non dq_{itzul} prozesu itzulgarri batean sistemak inguruarekin trukutzen duen beroa den eta T temperatura absolutua den

Bi egoeren arteko ΔS -aren kalkulua prozesu itzulgarriaren bidez egin behar da. Baina S egoera-funtzioa denez, prozesuaren ΔS izango da, itzulgarria ez den arren.

Bestalde, prozesu ez-itzulgarrian: $\Delta S \geq \int_1^2 \frac{dq}{T}$ $q_{itzulgarri}$ delako minimoa

ΔS oso gutxi aldatzen da tenperaturarekin eta printzipioz konstante moduan hartzen dugu.

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIOA

7.2. Bigarren printzipioa

Printzipio honen bidez espontaneitatea eta desordenamendua lotzen dira. Horrela definitu daiteke:

“Sistema isolatu batean prozesu espontaneo bat gertatzen bada sistemaren entropia handitzen da.” Unibertsoaren joera desordenamendura doa, eten gabe prozesu espontaneoak gertatzen direlako eta ondorioz, unibertsoaren entropia handitzen da.

$$\Delta S (\text{unibertso}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{inguru}) \geq 0$$

Sistema isolatuetan, unibertsoaren eta sistemaren entropia-aldaketa berdina da ($\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{sistema}}$), beraz jakin dezakegu prozesua itzulgarria edo itzulezina den eta berezkoa edo ez-berezkoa den.

$\Delta S_{\text{sistema}} = 0$ bada, orduan prozesua itzulgarria eta orekan egongo da.

Aldiz, $\Delta S_{\text{sistema}}$ positiboa bada, orduan prozesua itzulezina eta espontaneo da.

Kontrakoa gertatzen bada, hau da, $\Delta S_{\text{sistema}}$ negatiboa bada, orduan prozesua itzulezina eta ez-espontaneo da.

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIPIOA

7.2. Bigarren printzipioa

Sistemaren entropia-aldaketa kalkulatzeko bi aukera daude: sistema berotzen denean edo substantzia baten fase aldaketa gauzatzen denean.

Sistema berotzean, prozesua isobarikoa bada, ondoko ekuazio bat aplikatuko da bero aldaketa kalkulatzeko:

$$dq_{itzul} = nC_p dT$$

Aldiz, isokorua bada, ekuazio hau aplikatuko da:

$$dq_{itzul} = nC_v dT$$

Ondorioz, prozesu itzulgarrian entropia-aldaketa kalkulatzean:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{itzul}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = \int \frac{nC_v dT}{T} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

7. ENTROPIA. BIGARREN PRINTZIPIOA

Sistemaren entropia-aldaketa kalkulatzeko substantzia baten fase aldaketa gertatzen denean, temperatura konstante mantenduko da. Presioa konstante mantentzen bada, beroak eta entalpia-aldaketak balio berdina izango dute. Beraz, aurreko ekuazioak aplikatzen baditugu:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{itzul}}{T} = \frac{1}{T} \int dq_{itzul} = \frac{\Delta H}{T}$$

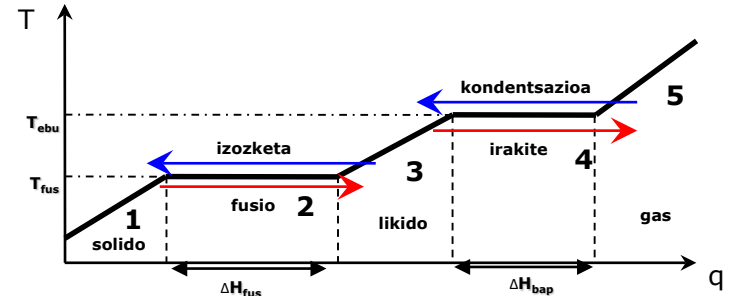
Adibidez, fusioaren prozesuan substantzia solido-fasetik likido-fasera pasatzen da eta entropia-aldaketa positiboa izango da, desordenamendura areagotzen delako. Beraz, ΔS kalkulatzeko hurrengo ekuazioa aplikatuko dugu:

$$\Delta S_{\text{fusio}} = \frac{\Delta H_{\text{fusio}}}{T_{\text{fusio}}} > 0$$

Horrela, berotze-kurban ikus dezakegu nola ΔS kalkulatu dezakegun:

1, 3 eta 5 (T aldatzen denean)
$$\Delta S = nC_{p, \text{substantzia egoera}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2 eta 4 (T konstante, fase aldaketa)
$$\Delta S_{\text{prozesua}} = \frac{\Delta H_{\text{prozesua}}}{T_{\text{prozesua}}}$$



8. HIRUGARREN PRINTZIPIOA. ENTROPIA MOLAR ESTANDARRA

Entropiaren balioa 0 izateak sistema guztiz ordenatua (kristal perfektua) dela adierazten digu eta balio hau entropiarako eskala absolutua sortzeko erabiltzen da. Termodinamikaren 3. printzipioa ideia honetan oinarritzen da:

“Kristal perfektu guztien entropia zero kelvinetan zero da.”

Kristal perfektua bada ez dago desordenamendu posizionalik eta tenperatura 0 Kelvin bada, ez dago desordenamendu energetikorik.

Beraz, Termodinamikaren 3. printzipioak hiru puntu adierazten digu:

- 1) Edozein elementu edo konposaturen kristal perfektuaren entropia 0 K-etan zero da.
- 2) Substantzien entropia molar estandarraren (S°) balio absolutuak kalkula daitezke eta taulatuta daude.
- 3) Elementuen entropia baldintza estandarretan ez da 0, positiboa da.

8. HIRUGARREN PRINTZIPIOA. ENTROPIA MOLAR ESTANDARRA

Substantzia solidoaren entropia kalkulua egiteko hurrengo ekuazioa aplika dezakegu (non temperatura T den):

$$S(T) = S(0) + \Delta S_{\text{beroketa}}(0 \rightarrow T) = 0 + \Delta S_{\text{beroketa}}(0 \rightarrow T)$$

Gasen kasuan, beroketa presio konstantean gertatzen bada, orduan:

$$S(T) = \Delta S_{\text{beroketa}} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

Gainera, substantzia likido edo gas bada T temperatura horretan, fase aldaketaren entropia aldaketa kontuan hartu behar da. Adibidez, gasa izanez gero:

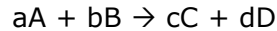
$$S(T) = \int_0^{T_{\text{fusio}}} \frac{C_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{fusio}}}{T_{\text{fusio}}} + \int_{T_{\text{fusio}}}^{T_{\text{irakite}}} \frac{C_p(l) dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{baporizazio}}}{T_{\text{baporizazio}}} + \int_{T_{\text{irakite}}}^T \frac{C_p(g) dT}{T}$$

9. ERREAKZIO-ENTROPIA ESTANDARRA

Erreakzio kimiko bat suertatzen denean gertatzen den entropia aldakuntzari erreakzio-entropia deitzen zaio eta $\Delta_r S^\circ$ bezala adierazten da baldintza estandarretan gertatzen bada. Beraz, erreakzio kimiko orokor batean:

$$\Delta_r S^\circ = \sum n S^\circ_{\text{Produktuak}} - \sum n S^\circ_{\text{Erreaktiboak}}$$

Erreakzio orokor baterako:



Erreakzio-entropia estandarra ondorengoa izango da:

$$\Delta_r S^\circ = cS^\circ(C) + dS^\circ(D) - aS^\circ(A) - bS^\circ(B)$$

Substantzien S° (25°C) taulatuta dago.

10. ESPONTANEITATEAREN ARAUA

Erreakzio kimiko batzuk 2. legearen kontra daudela ematen da.

Adibidez, ur likidoa berez izozten da temperatura baxuetan, hau da, sistema ordenatzen da, baina espontanea da.

2. printzipioak sistema isolatuaren entropia aipatzen du. Sistema bera isolatua ez bada sistema eta inguru osotasuna azertu behar dira.

Prozesua espontanea da entropia totala igotzen denean, hau da, unibertsoaren entropia.

$$\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{inguru}} > 0$$

Horrela uraren adibidea azal dezakegu, hau da, 0°C-tik azpian izozketa prozesuan sistemaren entropia-aldaketa negatiboa da ($\Delta S_{\text{sistema}} < 0$) ordenatzen da.

Baina inguruaren entropia-aldaketa (ΔS_{inguru}) ere azertu behar da.

Sistema eta ingurua konparatzen baditugu, eta ingurua hain handia bada non sistematik transferitzen den energiak edo sistemara pasatzen denak ez dituela temperatura eta presioa aldatzen. Orduan:

$$\Delta S_{\text{inguru}} = \frac{q_{\text{inguru}}}{T}$$

10. ESPONTANEITATEAREN ARAUA

Gainera, dakigun bezala, sistema eta inguruaren bero batuketa 0 izango da: $q_{\text{inguru}} = -q_{\text{sistema}}$

Beraz, aurreko adierazpenean ordezkatzuz:

$$\Delta S_{\text{inguru}} = -\frac{q_{\text{sistema}}}{T}$$

Prozesua presio konstantean gertatzen bada, beroa eta entalpia-aldaketa berdinak izango dira:

$$\Delta S_{\text{inguru}} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Ondorioz, hasierako ekuaziora bueltatzen bagara, konturatuko gara prozesu bat berezkoa izateko, bete behar dela:

$$\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0 \quad \text{edo} \quad \Delta S_{\text{sistema}} > \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Espontaneitatearen arau berria.

10. ESPONTANEITATEAREN ARAUA

Izoketa, prozesu exotermikoa da non sistemaren entalpia-aldaketa negatiboa den ($\Delta H_{\text{sistema}} < 0$) eta inguruaren entropia-aldaketa positiboa ($\Delta S_{\text{inguru}} > 0$). Hau, askatzen den beroak inguruaren desordenamendu termikoa handitzen duen moduan uler daiteke.

Kontuan izan behar da, temperatura baxuetan beroaren eragina handiagoa dela, horregatik temperatura altuetan ez da prozesu espontaneo.

Horregatik, erreakzio exotermiko espontaneoak nahiko arruntak dira eta $\Delta H_{\text{sist}} < 0 \rightarrow \Delta S_{\text{inguru}} > 0$ betetzen da

Aldiz, hasieran kimikariek espontaneitatearen giltza energia gutxitzea zela pentsatzen zuten, baina batzuetan ez zen betetzen, erreakzio endotermiko espontaneoak ez direlako hain arruntak:

$$\Delta H > 0_{\text{sist}} \rightarrow \Delta S_{\text{inguru}} < 0$$

ΔS , ΔH eta T -ren balioak aztertuz aldaketaren espontaneitatea atera dezakegu hurrengo ekuazioak aplikaturik:

$$\Delta S - \Delta H/T > 0 \text{ edo } \Delta S > \frac{\Delta H}{T}$$

11. GIBBS-EN ENERGIA ASKEA

Gibbs-en energia askea, egoera-funtzio berria da zein G letra larriz adierazten dena.

G espontaneitatearen oinarria da eta ekuazio hau jarraitzen du: $G = H - T \cdot S$

Hau erabilia kalkuluak erosoagoak egiten dira. Modu honetan, presio eta temperatura konstantean mantentzen den prozesu batean, Gibbs-sen energia askearen aldaketa kalkulatzeko (ΔG), hurrengo ekuazioa erabil dezakegu:

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

$$\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

Lehenengo ekuazioko egoera-funtzio guztiak sistemarenak dira. Beraz, lehenengo ekuazioan ordezkutzen badugu 2. ekuazioaren $\Delta S_{\text{sistema}}$, lortzen dugun ekuazioa:

$$\Delta G = - T \Delta S_{\text{unibertso}}$$

11. GIBBS-EN ENERGIA ASKEA

Prozesu espontaneoak gertatzen diren, unibertsoaren entropia-aldaketa beti positiboa denez ($\Delta S_{\text{unibertsoa}} > 0$) sistemaren Gibbs-en energia askearen aldaketa beti negatiboa izan behar da prozesua espontaneo edo berezkoa izateko.

Esan daiteke tenperatura eta presio konstantean aldaketa espontaneoaren norabidea Gibbs-en energia askearen gutxipenaren norabidea dela.

Hurrengo taulan, prozesuaren espontaneitatea azaltzen da entalpia- eta entropia-aldaketen balioari erreparatuz (positiboa edo negatiboa)

ΔH	ΔS	ΔG	Prozesua
-	+	-	Beti espontaneoa
-	-	+/-	Espontaneo T baxuetan
+	+	+/-	Espontaneo T altuetan
+	-	+	Beti ez espontaneoa

ΔG negatiboa denean, prozesua espontaneo da.

Aldiz, ΔG positiboa bada, prozesua ez da espontaneo eta alderantzizko prozesua espontaneo izango da.

Azkenik, $\Delta G=0$ izanez gero, ez dago joerarik aldatzeko, sistema orekan egongo da.

Hurrengo gaien ikusiko dugunez, $\Delta G = 0$ oinarria izango da, ikusiko ditugun erreakzio guztiak orekan daudelako.

12. ERREAKZIO-ENERGIA ASKEA

Gibbs-en erreazio-energia edo erreazio-energia askea, erreazio kimikoaren produktuen eta erreaktiboen energia askearen diferentzia bezala definitzen da.

$$\Delta_r G = \sum n G_{\text{Produktuak}} - \sum n G_{\text{Erreaktiboak}}$$

Erreaktibo konposizio baterako Gibbs-en erreazio energia negatiboa bada ($\Delta_r G < 0$), erreazioa espontaneo izango da. Aldiz, Gibbs-en erreazio energia positiboa bada ($\Delta_r G > 0$) kontrako erreazioa espontaneo izango da.

Baldintza estandarretan:

$$\Delta_r G^0 = \sum n G^0_{\text{Produktuak}} - \sum n G^0_{\text{Erreaktiboak}}$$

Substantzien G edo G^0 balio absolutuak ez direnez ezagutzen, hitzarmen batera iritsi da (entalpiarekin egin den moduan). Hitzarmen horretan, elementuen egoera egonkorreko energia askearen balioa zero dela adostu da.

Adibidez: $\Delta_f G^0(\text{H}_2, \text{g}) = 0$

Substantzia bakoitzari Gibbs-en formazio energia askea, $\Delta_f G^0$ egokitzen zaio. Balio hau elementu egoera egonkorretik substantziaren formazio erreazioaren energia askearen aldakuntza da.

12. ERREAKZIO-ENERGIA ASKEA

$\Delta_f G^\circ$ balioak taulatuta egon arren $\Delta_f H^\circ$ eta $\Delta_f S^\circ$ datuetatik abiatuta kalkula daitezke hurrengo ekuazioa aplikatuz:

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$$

$\Delta_f G^\circ$ balioak oso garrantzitsuak dira substantziaren egonkortasunari buruz informazioa ematen digutelako.

$\Delta_f G^\circ$ positiboa bada formazio ez-espontaneo izango da eta konposatua ez da egonkorra izango. Beraz, deskonposizioa ematen da.

Aldiz, $\Delta_f G^\circ$ negatiboa bada, orduan formazioa espontaneo da eta konposatua egonkorra izango da.

$\Delta_f G^\circ$ tenperaturaren menpekoa da eta temperatura 25°C-koa denean, entalpiekin egiten den moduan, $\Delta_f G^\circ$ kalkulatzeko taulatutako $\Delta_f G^\circ$ balioak erabil daitezke.

Bestalde, temperatura ez denean 25°C-koa aukera dago ondoko ekuazioa erabiltzeko:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$