

PRINCIPI ZERO DE TERMODINÀMICA

CALOR : és una forma d'energia. És el tipus d'energia que intercanvien dos cossos materials de diferent temperatura inicial que es posen en contacte.

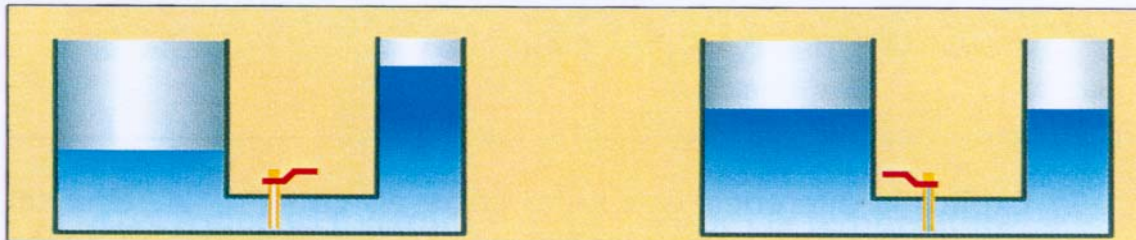
TEMPERATURA : es pot considerar com una mesura del nivell d'energia continguda en un cos.

Analogia quantitat d'aigua-calor



Al passar el líquid al gerro , augmenta el nivell del líquid. Al transferir calor a un cos, augmenta la seva temperatura.

Analogia nivell-temperatura



En obrir la clau, s'assoleix el mateix nivell. S'igualen les temperatures de dos cossos que es posen en contacte.

PRINCIPI ZERO : Dos cossos en contacte assoleixen l'equilibri tèrmic. La temperatura de dos cossos és la mateixa quan cadascun d'ells està en equilibri tèrmic amb un tercer.

ESCALES TERMOMÈTRIQUES

Punts fixos : valors de referència . Són la temperatura de fusió del gel i temperatura d'ebullició de l'aigua , a la pressió normal.

CENTÍGRADA : p.f. = 0 ° C ; p.e. = 100° C

FAHRENHEIT : p.f. = 32° F ; p.e. = 212° F

ABSOLUTA : p.f. = 273,16 K ; p.e. = 373,16 K

$$T = 273 + t$$

TERMÒMETRES

LÍQUIDS : es fonamenten en la dilatació produïda a causa de l'aportació de calor.

ÒPTICS : per temperatures elevades; com més elevada és la temperatura més blanca és la llum.

ELÈCTRICS : la resistència elèctrica és una magnitud que és funció de la temperatura.

EL CALOR I LA SEVA MESURA

La unitat de el calor en el S.I. és el Joule (J)

1 caloria = 4,18 J ; 1 J = 0,24 cal.

Calor molar (C) : que és la quantitat de calor que cal subministrar a un mol d'una substància per augmentar en un kelvin la seva temperatura.

$$C = Mc_e \longrightarrow Q = n C \Delta T \longrightarrow (Q = m c_e \Delta t)$$

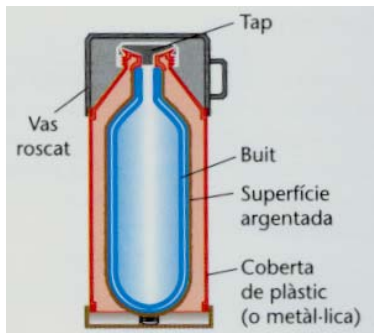
Calor molar de canvi d'estat (L) : està relacionada amb els calors específics de fusió i vaporització .

$$L_f = M I_f$$

$$L_v = M I_v$$

CALORÍMETRE : és un aparell en el que es poden mesurar quantitats de calor.

Constitueix un sistema aïllat, atès que no hi ha intercanvi de calor amb el exterior, però les seves parets sí que poden prendre o desprendre calor i variar la seva temperatura. “ **Valor en aigua del calorímetre**”, es comporta com una determinada quantitat d'aigua.



L'ENERGIA CALORÍFICA I ELS GASOS

Si subministrem energia a una massa de gas , ho podem fer mantenir constant el volum o bé mantenint constant la pressió. Hi haurà un augment de la temperatura del gas amb un valor que serà diferent en cadascun dels dos casos.

CALOR MOLAR D'UN GAS I TREBALL D'EXPANSIÓ

És la quantitat d'energia tèrmica que cal subministrar a un mol d'un gas per tal d'augmentar la seva temperatura 1 K.

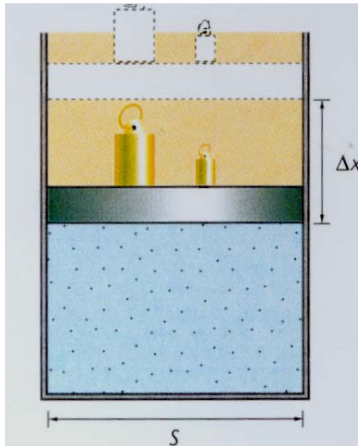
$$Q_V = n C_V \Delta T$$

$$Q_P = n C_P \Delta T$$

$$dW = F \cdot dx \rightarrow dW = P S dx \rightarrow dW = P dV$$

$$W = \int P dV \rightarrow W = P \Delta V$$

La calor molar d'un gas a volum constant és petita que la calor molar a pressió constant.

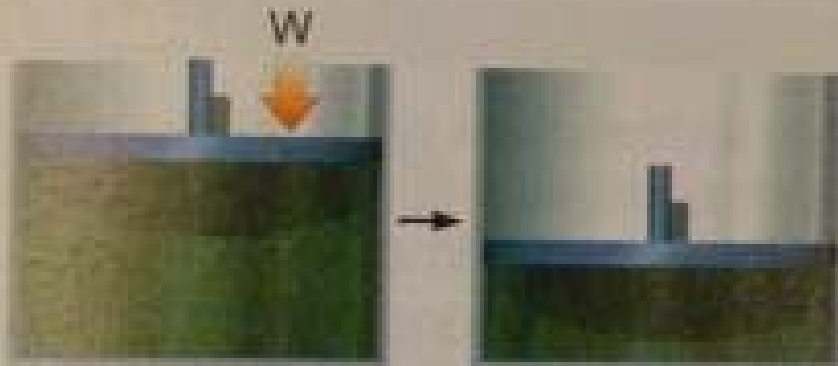


TREBALL DE COMPRESSIÓ - EXPANSIÓ

Per a calcular l'increment d'energia interna d'un sistema ens cal conèixer el calor intercanviada amb el medi i el treball realitzat o suportat.

El calor es pot mesurar experimentalment o bé es pot calcular a partir d'altres dades. El tipus de treball més habitual efectuat o suportat per a un sistema químic és el de compressió-expansió. Aquest treball, efectuat contra una pressió externa constant, depèn de la variació de volum del sistema.

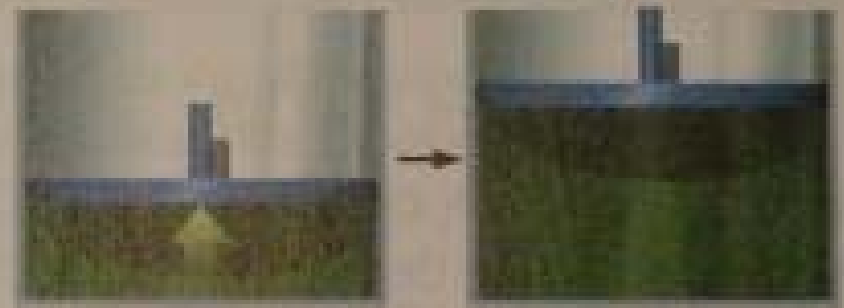
Compressió ($\Delta V < 0$)



$$\Delta U > 0$$

Per a **comprimir** un sistema s'ha d'efectuar un **treball sobre aquest mateix sistema**. Així augmenta l'energia interna del sistema.

Expansió ($\Delta V > 0$)



$$W$$

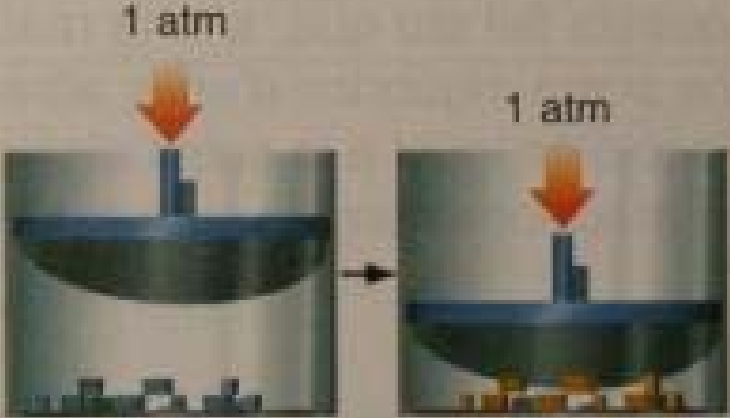
$$\Delta U < 0$$

Perquè un sistema s'expandeixi ha d'efectuar un **treball contra la pressió externa**. Així disminueix l'energia interna del sistema.

En les reaccions en què només intervenen substàncies líquides o sòlides l'increment de volum és pràcticament nul. Per aquest motiu, ΔU del sistema és aproximadament igual al seu ΔH .

En les reaccions en les quals es produeix o es consumeix un gas la variació de volum és apreciable i, per tant, el treball també.

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

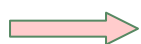
Reaccions en què es produeix un gas	Reaccions en què es consumeix un gas
	
$\text{Si } \Delta V > 0 \rightarrow W < 0 \rightarrow \Delta U < 0$ El sistema realitza un treball sobre el medi.	$\text{Si } \Delta V < 0 \rightarrow W > 0 \rightarrow \Delta U > 0$ El medi realitza un treball sobre el sistema.

En els gasos ideals el calor molar a volum constant i el calor molar a pressió constant són valors fixos que no depenen de quin sigui el gas

$$C_V < C_P$$

A pressió constant en subministrar energia calorífica, a més d'augmentar la temperatura s'ha produït un treball d'expansió i, per aquest motiu, ha estat necessària una major quantitat de calor.

$$Q_P - Q_V = P \Delta V$$



$$PV = nRT \rightarrow P \Delta V = nR \Delta T$$

$$Q_P - Q_V = nR \Delta T$$

$$Q_V = n C_V \Delta T$$

$$Q_P = n C_P \Delta T$$

$$nC_P \Delta T - n C_V \Delta T = nR \Delta T$$



Relació de Mayer



$$C_P - C_V = R$$

TERMODINÀMICA



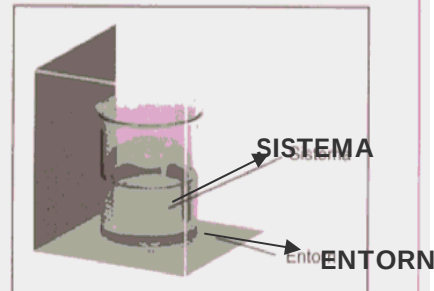
És la ciència que tracta els canvis d'energia que es produeixen en els processos físics i químics.

TERMOQUÍMICA



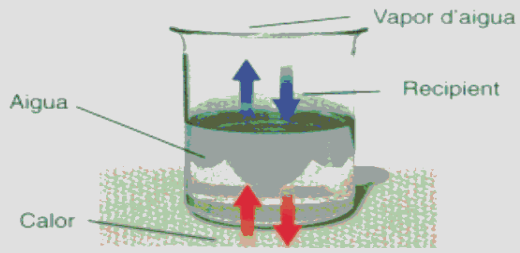
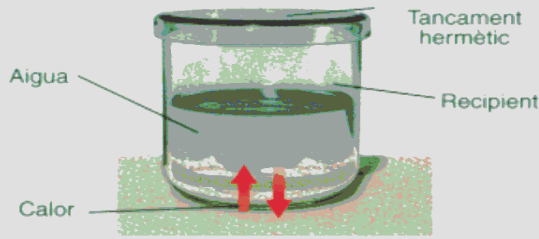
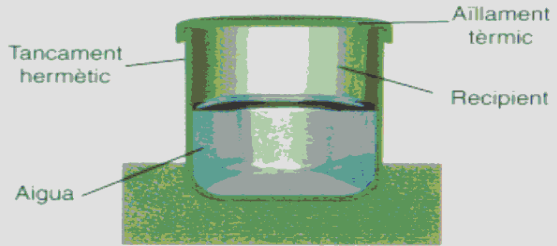
És la part de la química que tracta els canvis de calor que s'esdevenen en les reaccions químiques.

Sistema termodinàmic és una part de l'univers que se separa arbitràriament de la resta mitjançant uns límits definits, reals o ficticis, per tal de convertir-la en objecte d'alguna investigació.



A la pràctica, quan parlem d'univers fem referència a l'entorn immediat del sistema.



Sistema obert	Sistema tancat	Sistema aïllat
Pot intercanviar <i>matèria</i> i <i>energia</i> amb el seu entorn. Per exemple, l'aigua que conté un got.	Pot intercanviar <i>energia</i> amb el seu entorn, però no pas <i>matèria</i>. Per exemple, l'aigua que conté un recipient tancat.	No pot intercanviar ni <i>matèria</i> ni <i>energia</i> amb el seu entorn. Per exemple, l'aigua que conté un recipient tancat i hermèticament aïllat.
		

VARIABLES TERMODINÀMIQUES

Són les magnituds utilitzades per a descriure'l sense ambigüitat.



Algunes variables termodinàmiques reben el nom específic de funcions d'estat

FUNCIONS D'ESTAT



P, V, T, U, S

Són les variables termodinàmiques el valor de les quals tan sols depén de l'estat actual del sistema i no pas del procediment segons el qual aquest sistema ha arribat a aquest estat.

PROCÉS TERMODINÀMIC

És una transformació en la qual un sistema intercanvia energia amb el seu entorn, de manera que passa d'un **estat inicial** d'equilibri a un **estat final** d'equilibri.

L'ENERGIA I LA MATÈRIA

L'energia total que conté la massa gasosa depèn de les condicions de pressió i temperatura del gas, i es coneix com a **ENERGIA INTERNA (U)**.

GASOS A més de l'energia cinètica mitjana, caldrà considerar l'energia de rotació de les molècules en el seu moviment i l'energia potencial a causa de les forces de cohesió.

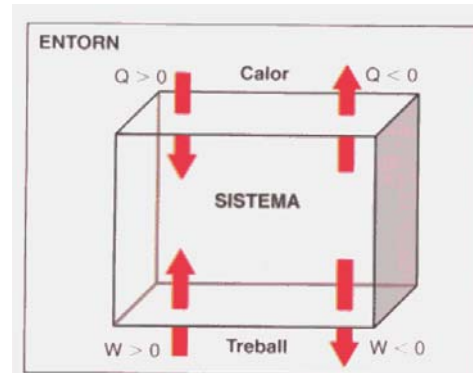
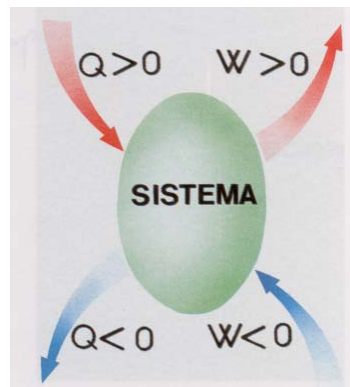
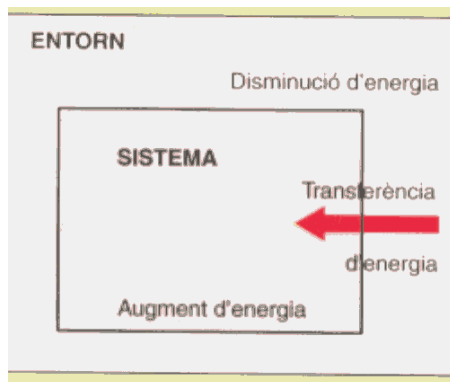
LÍQUIDS També conté una determinada energia interna pel fet de que les molècules tenen moviments de translació i rotació, la qual cosa es tradueix en energia cinètica. Estan sotmeses a importants forces de cohesió, els correspon una energia potencial.

SÒLIDS L'energia interna es manifesta en forma d'energia de vibració de les entitats elementals entorn d'una posició fixa, en relació amb els altres entitats.

PRIMER PRINCIPI DE TERMODINÀMICA

$$Q = \Delta U + W$$

La quantitat de calor (**Q**) subministrada a un sistema termodinàmic s'utilitza per incrementar l'energia interna (ΔU) del sistema i per realitzar treball d'expansió (**W**).



L'ENTALPIA

El primer principi de la termodinàmica aplicat a un procés isobàric :

$$Q_p = \Delta H$$

només depèn de l'estat inicial i final, per tant és una funció d'estat : **ENTALPIA**

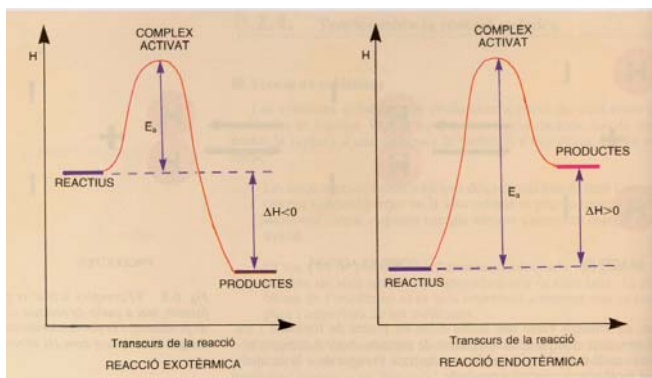
$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$H = U + PV$$

L'ENERGIA I LES REACCIONS QUÍMIQUES

En totes les reaccions químiques hi té lloc un bescanvi energètic més o menys apreciable. La **temoquímica** estudia aquest bescanvi d'energia quan es produeix en forma d'energia tèrmica.

CALOR DE REACCIÓ : la quantitat d'energia calorífica que s'allibera o que s'absorbeix en una determinada reacció.



$$Q_v = \Delta U$$

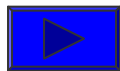
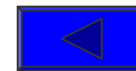
$$Q_p = \Delta H$$

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

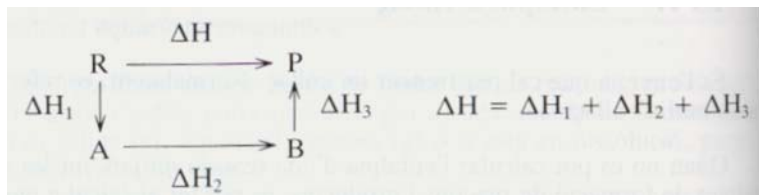
L'EQUACIÓ TERMOQUÍMICA

L'equació química en què consten els bescanvis d'energia en forma d'energia calorífica. També es fa constar l'estat físic dels reactius i dels productes de la reacció. Com que quasi sempre el bescanvi és a pressió constant : **ENTALPIA DE LA REACCIÓ**.



LLEI DE HESS

Quan una reacció química es pot expressar com la suma algebraica de diverses reaccions, el calor d'aquella reacció ha de ser igual a la suma algebraica de les calors de les reaccions parcials.



ENTALPIES DE FORMACIÓ

És la variació d'entalpia que té lloc en la producció d'un mol d'aquest compost a 1 atm i 25 °C . (ΔH°_f)

L'entalpia estàndard de formació de qualsevol element és nul·la.

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{f \text{ prod}} - \sum \Delta H^\circ_{f \text{ react}}$$

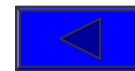
ENERGIA D'ENLLAÇ

És l'energia necessària per trencar un enllaç covalent entre dos àtoms de manera que resultin àtoms lliures o bé radicals independents.



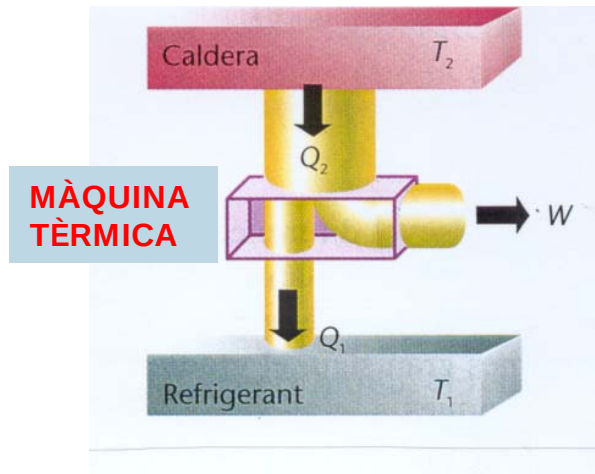
Normalment es refereix a un mol d'enllaços.

$$\Delta H_{\text{reacció}} = \sum \Delta H_{\text{enl. trencats}} - \sum \Delta H_{\text{enl. formats}}$$



MÀQUINES TÈRMQUES

La transformació de qualsevol tipus d'energia en calor té lloc de manera espontània i integral. Part de la calor transmesa d'un cos a un altre de més fred, pot transformar-se en altres formes d'energia.



Una part de el calor que perd el focus calent es transforma en treball i l'altre passa al recipient tèrmic més fred.

$$W = Q_2 - Q_1$$

RENDIMENT

$$\rho = W/Q_2$$

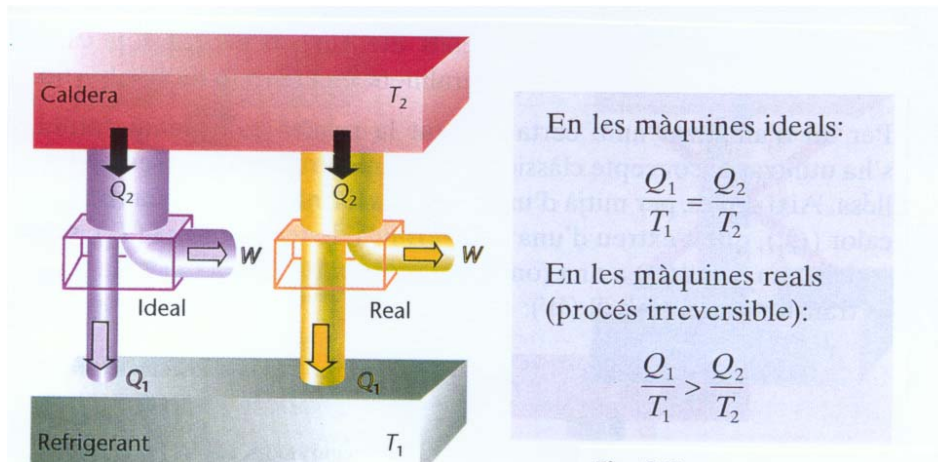
$$\rho = W/Q_2 = Q_2 - Q_1/Q_2$$

$$\rho = 1 - Q_1/Q_2$$

Rendiment màxim

$$\rho = T_2 - T_1 / T_2 = 1 - T_1/T_2$$

El rendiment real sempre serà inferior al rendiment màxim perquè els processos reals que es produeixen són irreversibles.



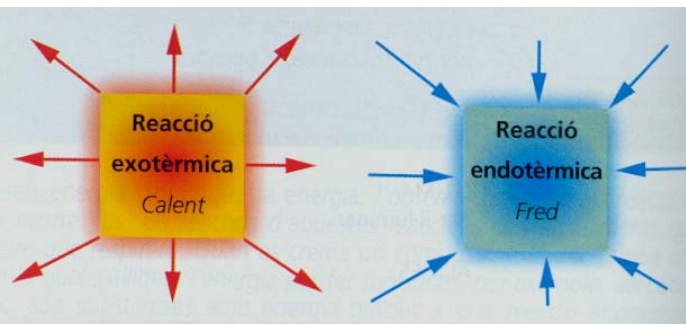
$$\rho \leq \rho_m$$

$$\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$$

El rendiment serà més gran com més gran sigui el gradient entre les temperatures d'ambdues fonts tèrmiques.

L'ENERGIA A LES REACCIONS QUÍMIQUES

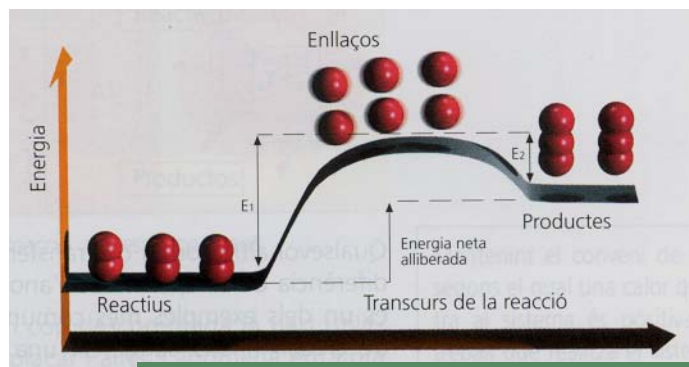
En tota reacció química, a més de produir-se una transformació de la matèria, hi té lloc un bescanvi energètic.



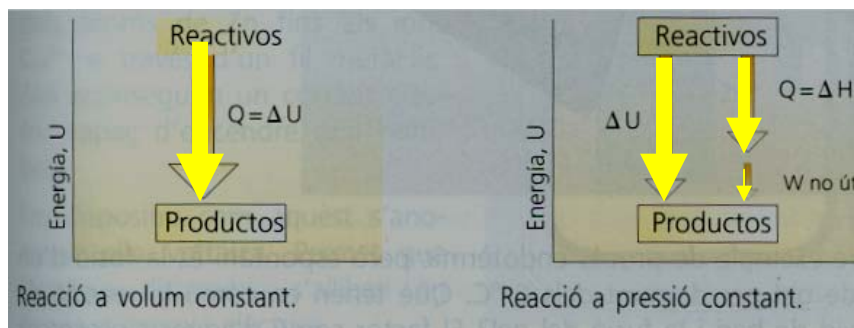
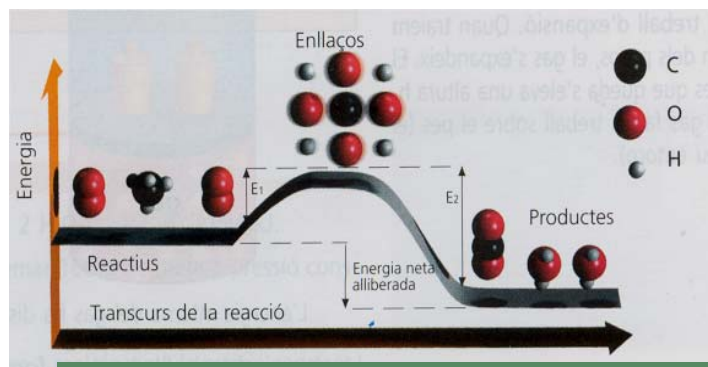
ENLLAÇOS TRENCATS : cal aportar energia

ENLLAÇOS FORMATS : s'allibera l'energia d'enllaç

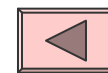
ENDOTÈRMIC



EXOTÈRMIC

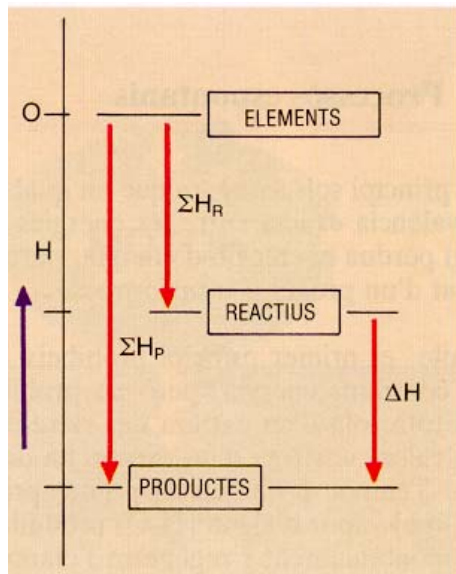


ENTALPIA de reacció, H, indica la calor que es pot alliberar ($\Delta H < 0$) o absorbir ($\Delta H > 0$) en la reacció quan aquesta es duu a terme en un recipient obert ($P = \text{cte}$).



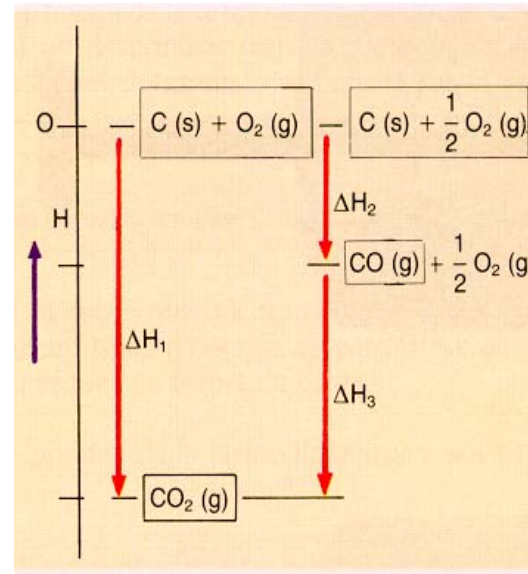
LLEI DE HESS

La calor absorbida o despesa en una reacció química a pressió constant és la mateixa tant si el procés es duu a terme en una sola etapa com si es produeix en diverses etapes.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Aquesta llei es pot expressar per mitjà de diagrames de nivells d'energia .



REACCIONS REVERSIBLES

A vegades els productes formats en una reacció química reaccionen entre ells per donar, de nou, els productes inicials.

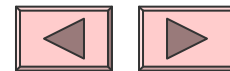
PRINCIPI DE LE CHATELIER : Quan una variació d'algun factor afecta un sistema en equilibri, l'equilibri es desplaça en el sentit que contraresta la variació



Com influeix : * un augment de pressió

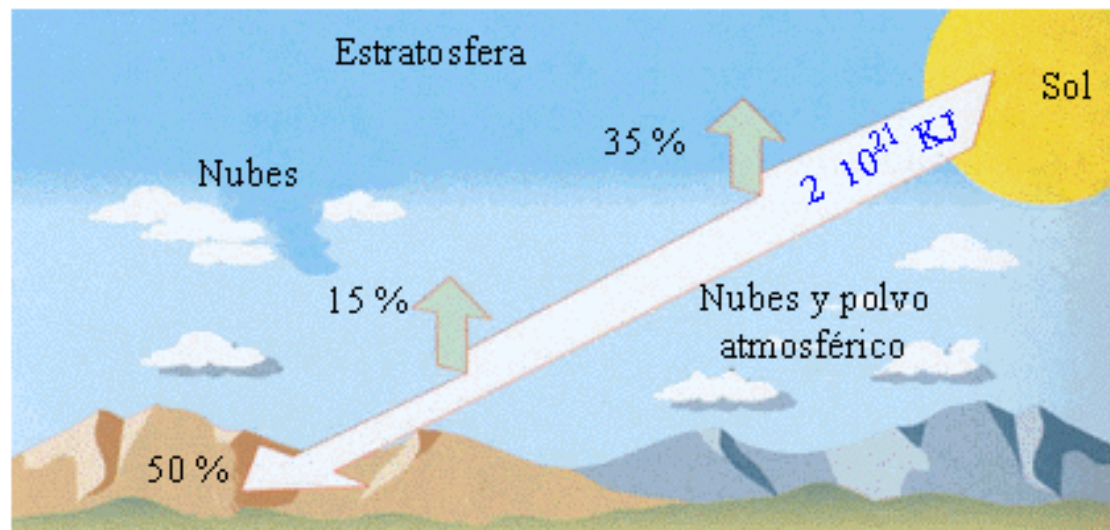
* un augment de temperatura

* introduir oxigen al reactor.



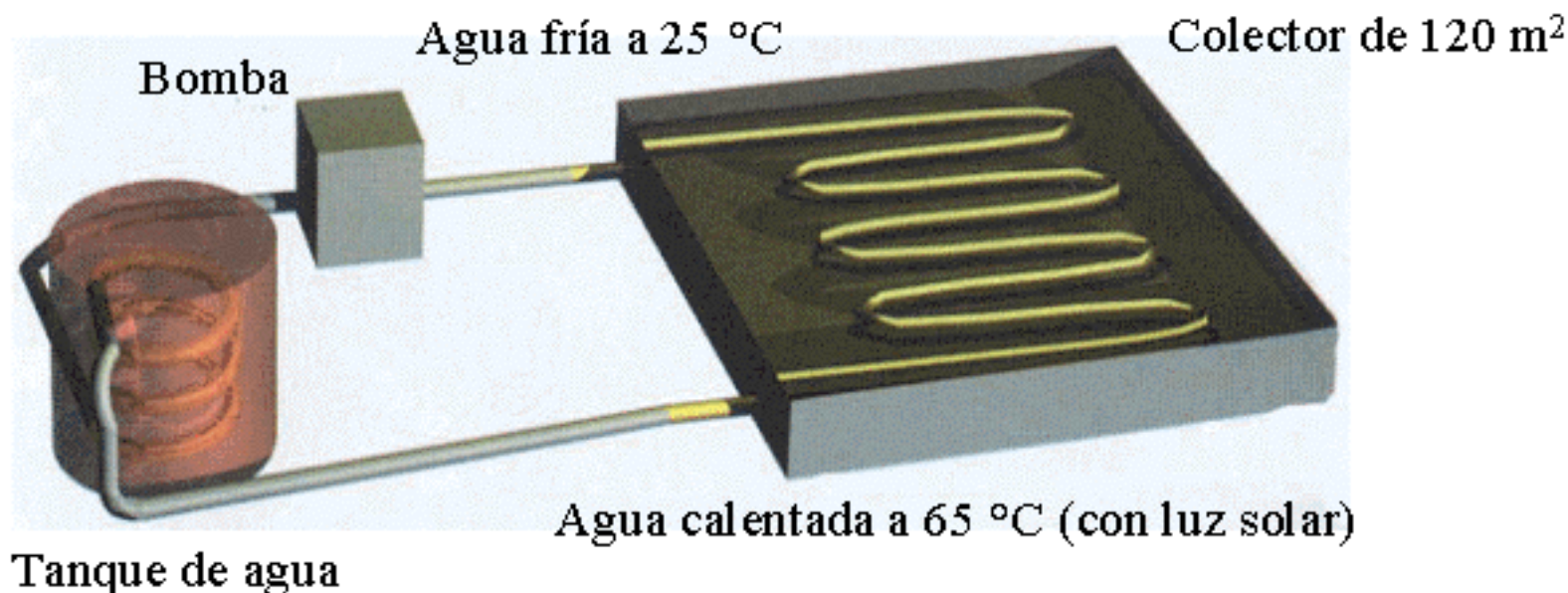
Un país soleado: energía solar

- La Tierra recibe anualmente del Sol, $2 \cdot 10^{21}$ KJ de energía que es alrededor de 15000 veces el consumo actual de energía
- De esta cantidad, el 35% se refleja hacia el espacio, otro 50% se absorbe, se convierte en calor y se vuelve a radiar
- El 15% restante, origina los vientos, alimenta el ciclo del agua, y abastece la fotosíntesis



Aprovechamiento térmico de la energía solar

- Una de sus aplicaciones importantes es el calentamiento de agua para su uso y consumo en las viviendas. Se utiliza un dispositivo llamado calentador solar
- El colector consta de una placa metálica cuya base está pintada de negro y recubierta por un vidrio que permite la entrada de radiación, al tiempo que evita la fuga de aire caliente (efecto invernadero)
- El agua pasa varias veces por este colector, se puede calentar hasta temperaturas de 65°C , siendo conducido después a un tanque de almacenamiento para su posterior distribución por tuberías a la vivienda

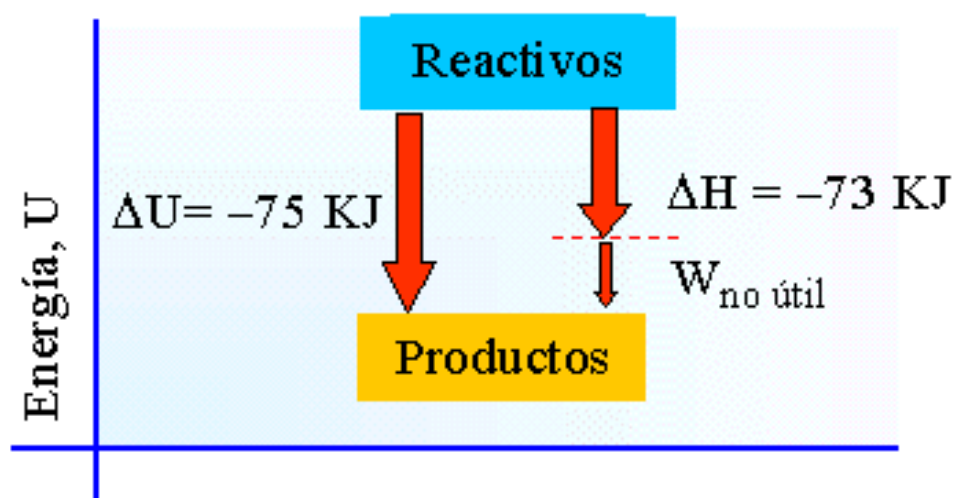


Aplicación al cálculo del calor desprendido en una reacción

Teniendo en cuenta el siguiente diagrama de energía, indicar qué cantidad de calor se desprende cuando se lleva a cabo la reacción: a) En un recipiente cerrado (a volumen constante b) En un recipiente abierto (a presión constante)

a) En un recipiente cerrado

En un recipiente cerrado no se produce trabajo, de modo que toda la energía disponible en la reacción, en este caso 75 kJ, se desprende en forma de calor

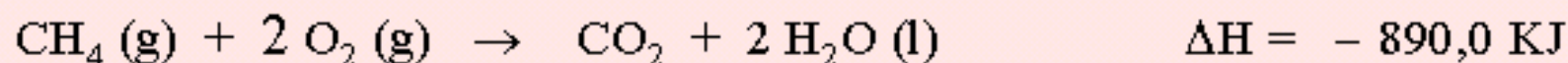
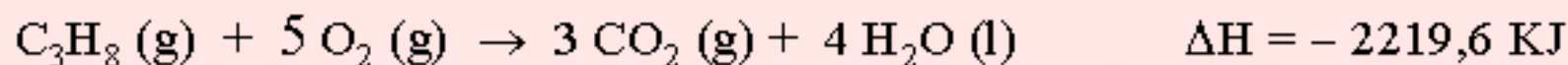


b) En un recipiente abierto

Si la reacción se lleva a cabo en un recipiente abierto, parte de la energía disponible se libera en forma de trabajo no útil. Así pues, la cantidad de energía que queda disponible ahora en forma de calor es menor y viene dada por la variación de entalpía, ΔH . Por tanto, el calor desprendido, a presión constante es de 73kJ

Aplicación al cálculo del calor desprendido en una combustión

¿Cuál de los siguientes combustibles: hidrógeno (H_2), propano (C_3H_8) o metano (CH_4), desprende mayor cantidad de calor por gramo quemado?



La variación de entalpía de la reacción, ΔH da la cantidad de calor desprendido (a presión constante) por mol de combustible. El calor desprendido por gramo es:

- Para el H_2 :

$$\frac{285,6 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}{2 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 142,8 \text{ kJ/g}$$

- Para el C_3H_8 :

$$\frac{2219,6 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}{44 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 50,4 \text{ kJ/g}$$

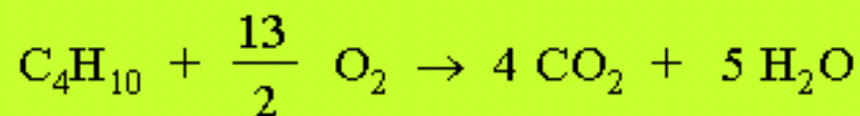
- Para el CH_4 :

$$\frac{890 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)}{16 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 55,6 \text{ kJ/g}$$

Aplicación al cálculo de la variación de la entalpía

Al quemar a presión constante 25 g de butano (C_4H_{10}) se desprenden 1240 kJ en forma de calor. Escribir la ecuación ajustada de la combustión y calcular la variación de entalpía de dicha reacción

La reacción ajustada de la combustión será:



El calor desprendido por cada mol de butano (58 g) es:

$$\frac{1240 \text{ (kJ)}}{25 \text{ (g)}} \frac{58 \text{ (g)}}{1 \text{ (mol)}} = 2876,8 \text{ kJ/mol}$$

Puesto que el calor desprendido a presión constante es igual a la variación de entalpía, concluimos que para la combustión del butano:

$$Q = \Delta H = - 2876,8 \text{ kJ (exotérmica)}$$