

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.

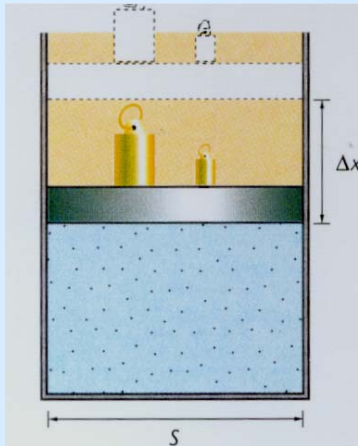
$$Q_V = n C_V \Delta T$$

$$Q_P = n C_P \Delta T$$

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

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

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

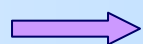


En els gasos ideals el calor molar a volum constant i el calor molar a pressió constant són valors fixos que no depenen de quin sigui el gas

$$C_V < C_P$$

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

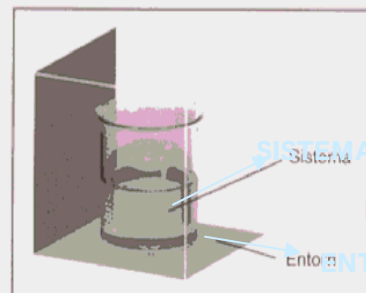


És la ciència que tracta els canvis d'energia que es produeixen en els processos físics i químics.

TERMOQUÍMICA



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



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

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.

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.

EQUILIBRI TERMODINÀMIC

Un sistema termodinàmic està en equilibri quan, macroscòpicament, no es produeix cap canvi en les seves variables d'estat i quan les seves propietats termodinàmiques romanen constants.

- ▶ **Equilibri químic** : la composició dels materials que constitueixen el sistema no presenta cap variació en la seva constitució química global.
- ▶ **Equilibri mecànic** : no es produeix cap canvi observable pel que fa al transport de matèria, al moviment, etc.
- ▶ **Equilibri tèrmic** significa que la temperatura del sistema és uniforme.

TRANSFORMACIONS TERMODINÀMIQUES

Qualsevol canvi que experimenta un sistema termodinàmic.

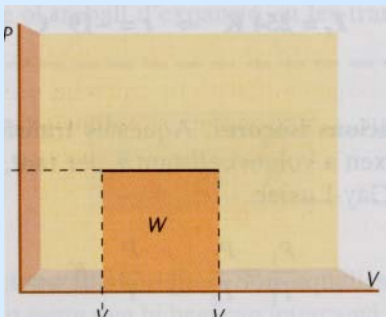


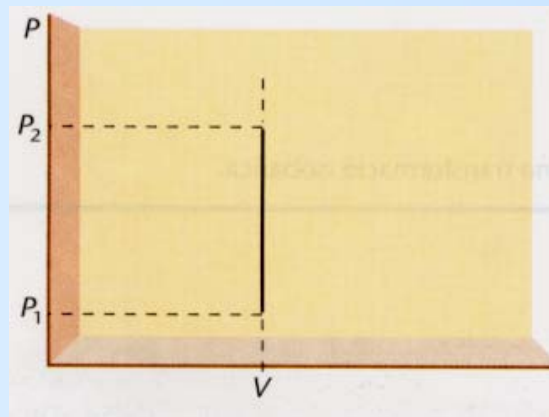
DIAGRAMA DE CLAPEYRON

ISOBÀRIQUES : tenen lloc a pressió constant

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$

$$Q_P = n C_P \Delta T$$

El treball d'expansió correspon a l'àrea compresa entre el volum inicial i final.



ISOCORES : es produeixen a volum constant , aplicable la segona Llei de Gay - Lussac

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

$$Q_V = n C_V \Delta T$$

En aquestes transformacions no hi ha treball d'expansió.

Tota l'energia tèrmica subministrada s'utilitza per augmentar l'energia cinètica de les molècules del gas i per tant la seva temperatura.

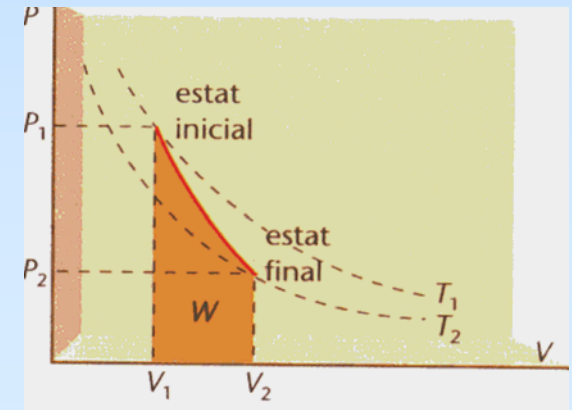
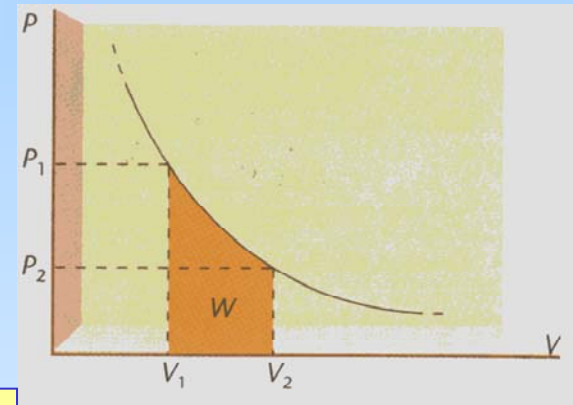
ISOTÈRMiques tenen lloc a una temperatura constant. Aplicable la llei de Boyle - Mariotte.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$W = \int P dV$$

$$W = nRT \ln V_2 / V_1$$

$$W = nRT \ln P_1 / P_2$$



ADIABÀTIQUES : es produeixen sense intercanvi d'energia tèrmica. L'energia per realitzar el treball és aportada pel propi sistema, que disminueix la seva temperatura, o bé que l'augmenta si el treball d'expansió és negatiu.

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.

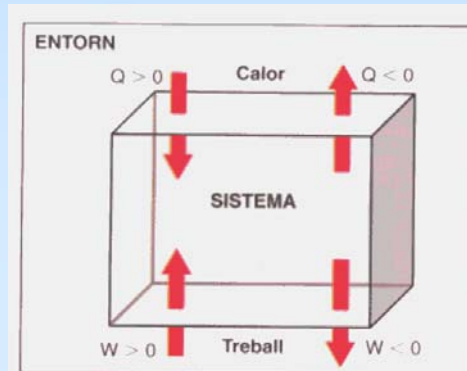
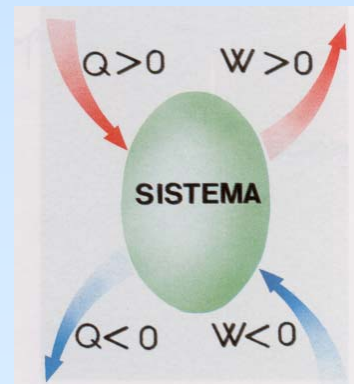
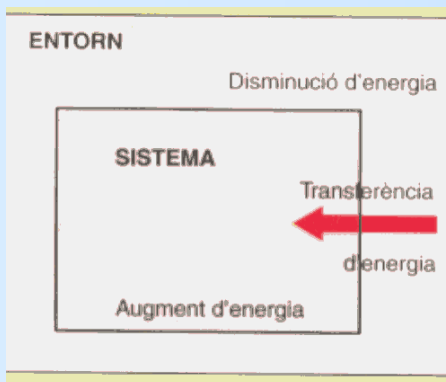
LÍQUIDS També conté una determinada energia interna pel fet de que les molècules tenen moviments de translació i rotació, la qual cosa es tradueix en energia cinètica. Estan sotmeses a importants forces de cohesió, els correspon una energia potencial.

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

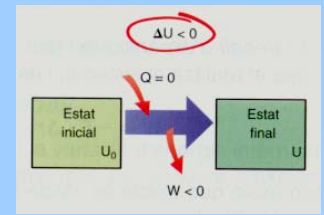
$$Q = \Delta U + W$$

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**).



Transformacions adiabàtiques

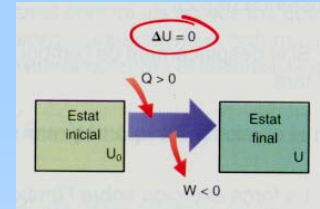
$$Q = 0 \quad \Rightarrow \quad 0 = \Delta U + W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = -W$$



Transformacions isotèrmiques

Com que la temperatura es manté constant, l'energia cinètica mitjana de les entitats elementals no varia, i per tant l'increment d'energia interna és nul.

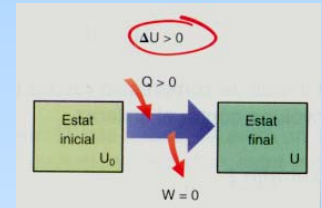
$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_T = 0 + W \quad \Rightarrow \quad Q_T = W$$



Transformacions isocores

Com que no hi ha variació de volum, el treball d'expansió és nul.

$$W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_V = \Delta U + 0 \quad \Rightarrow \quad Q_V = \Delta U$$



Transformacions isobàriques

Com que la pressió és constant, ha d'haver-hi treball d'expansió.

$$W = P \Delta V \quad \Rightarrow \quad Q_p = \Delta U + P \Delta V$$

En aquest cas, el calor subministrada reverteix en un treball d'expansió i en un increment de l'energia interna del sistema.

$$\left. \begin{array}{l} P V_1 = n R T_1 \\ P V_2 = n R T_2 \end{array} \right\} \quad P (V_2 - V_1) = n R (T_2 - T_1) \quad \Rightarrow \quad P \Delta V = n R \Delta T$$

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**

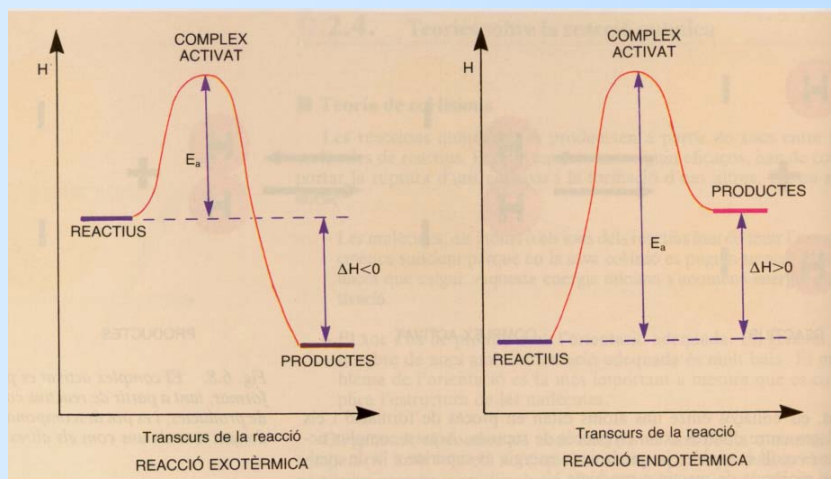
$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$H = U + PV$$

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.**



S'ha de fixar unes condicions estàndards de pressió i temperatura = 1 atm , 25 ° C (ΔH°)

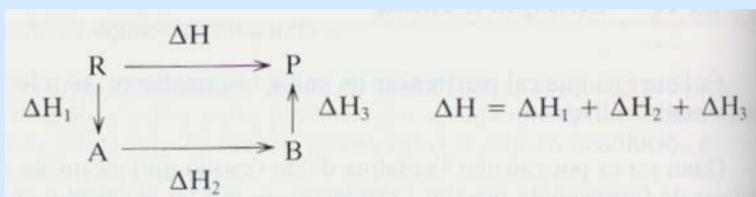
VARIACIÓ DE L'ENTALPIA DE REACCIÓ

Entalpia estàndard de reacció, és la variació d'entalpia en una reacció en què els reactius en estat estàndard es transformen en productes en estat estàndard.

$$\Delta H^\circ_{\text{reacc}} = \Delta H^\circ_{\text{prod}} - \Delta H^\circ_{\text{react}}$$

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.

LLEI DE HESS



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.

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

ENTALPIES DE COMBUSTIÓ

És la variació d'entalpia que es produeix quan es crema un mol de la substància en el seu estat estàndard per obtenir els productes corresponents en aquest estat.



Normalment es refereix a un mol d'enllaços.



ELS PROCESSOS TERMODINÀMICS

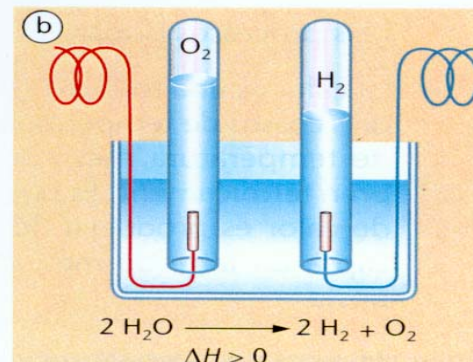
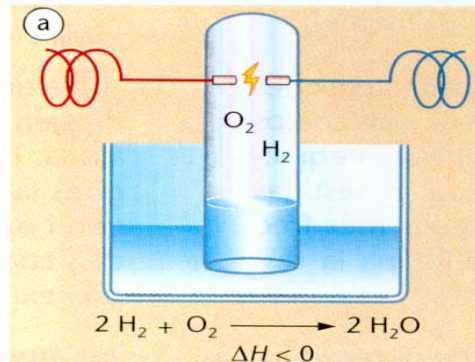
- ▶ Un sistema termodinàmic està en **equilibri tèmic** quan té la mateixa temperatura que l'entorn, no intercanvia calor amb el medi.
- ▶ Un sistema està en **equilibri mecànic** quan no experimenta cap variació de volum, per tant no hi cap treball d'expansió o compressió.
- ▶ Un sistema està en **equilibri químic** quan es mantenen les substàncies tant quantitativament com qualitativa del sistema.

Al produir-se qualsevol variació d'algunes de les variables del sistema, aquest evoluciona cap a un nou estat d'equilibri a través d'un determinat **camí de transformació**.

PROCÉS ESPONTANI

És un sistema que evoluciona sense cap tipus d'intervenció externa.

Procés espontani



Procés forçat

Procés cíclic

Quan l'estat final del sistema termodinàmic és igual a l'estat inicial .

Procés irreversible

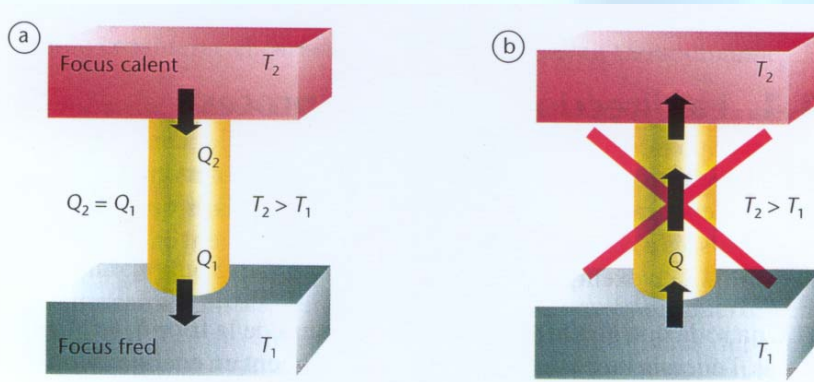
És un procés que no pot ocórrer de manera natural en sentit contrari.

Els processos espontanis són termodinàmicament irreversibles.

SEGON PRINCIPI

És impossible transmetre calor d'un cos a un altre més calent sense aportar -hi cap mena d'energia externa.

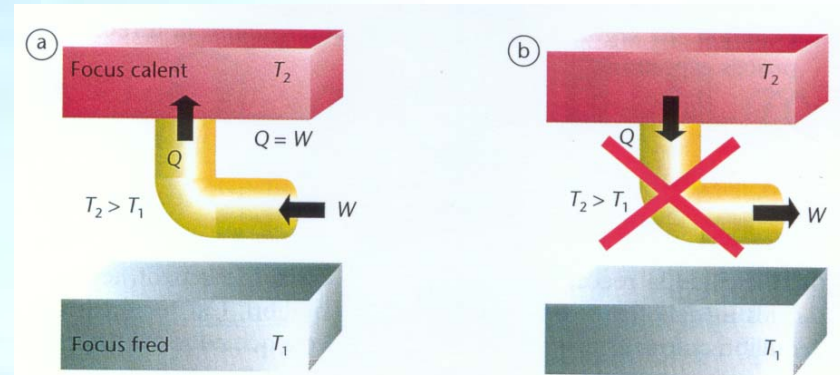
(CLAUSIUS)



El segon principi de la termodinàmica permet saber si un determinat canvi termodinàmic serà o no espontani en unes condicions determinades.

KELVIN

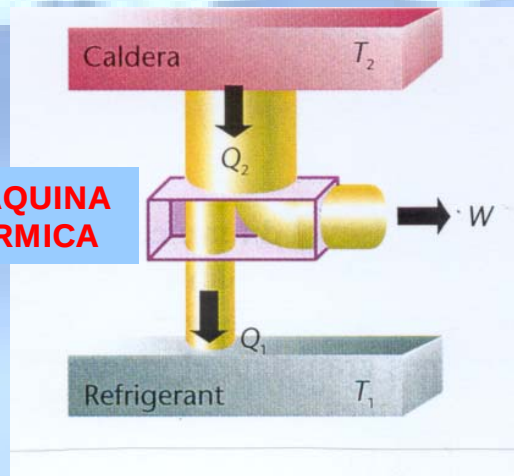
És impossible disposar d'una màquina tèrmica que converteixi totalment la calor d'una font tèrmica en una altra forma d'energia



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.

MÀQUINA TÈRMICA



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

$$\rho = W/Q_2$$

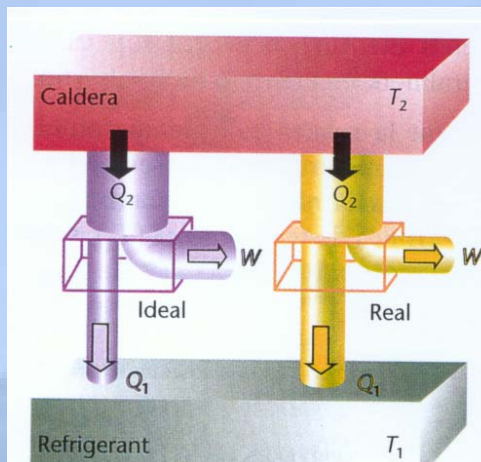
$$\rho = W/Q_2 = Q_2 - Q_1/Q_2$$

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

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.



En les màquines ideals:

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

En les màquines reals (procés irreversible):

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

$$\rho \leq \rho_m$$

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

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

MÀQUINES FRIGORÍFIQUES

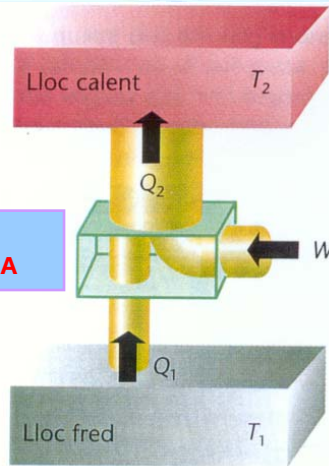
Cal l'aportació de treball per extreure calor d'una font freda i transmetre-la a una altra de temperatura superior.

En aquestes màquines el transvasament de calor s'acostuma fer mitjançant canvis d'estat successius líquid-vapor, per extreure calor, i la posterior liquació per cedir calor a l'entorn.

Les màquines frigorífiques tenen un rendiment superior a la unitat pel fet que la seva funció és transportar calor de la font freda a la font calenta.

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

MÀQUINA
FRIGORÍFICA



ENTROPIA

És una funció d'estat que mesura el grau de desordre molecular dels sistemes. Es representa per la lletra S.

- ▶ L'entropia **augmenta** quan el sistema es desordena
- ▶ L'entropia **dismueix** quan augmenta l'ordre molecular.

La variació d'entropia de la font calenta : $\Delta S_2 = Q_2/T_2$ Unitats : J.K⁻¹

La variació d'entropia de la font freda : $\Delta S_1 = Q_1/T_1$

PROCÉS REVERSIBLE : $\Delta S = S - S_0 = Q/T$

PROCÉS IRREVERSIBLE : $\Delta S > Q/T$

Els processos reals tenen lloc en el sentit en que s'augmenta el desordre.

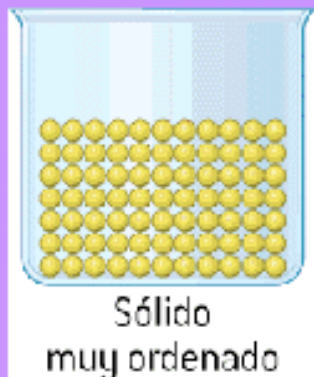
Desorden y Entropía

Los fenómenos en los que las cosas se desordenan son más probables que aquellos que entrañan una ordenación. El cambio espontáneo de una disposición ordenada a otra desordenada es consecuencia de **las leyes de la probabilidad**



Al arrojar ladrillos al aire la probabilidad de que caigan ordenados formando un muro es muy pequeña

Es más probable que los ladrillos caigan desordenados



Este cambio tiende a ser espontáneo

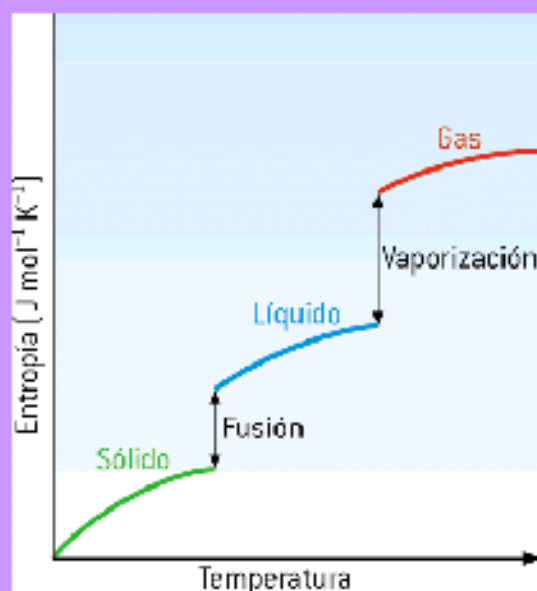


Si echamos moléculas de agua en un vaso no se colocarán de forma ordenada para formar un sólido

LEYES DE LA PROBABILIDAD Y CAMBIOS ESPONTÁNEOS

Entropía

- La **entropía S** es una magnitud que **mide el grado de desorden** de un sistema físico o químico
- Es una **función de estado** $\Rightarrow$ Su variación en cualquier transformación **sólo depende de los estados inicial y final**
- Para una reacción química $\Delta S_r = \Sigma S_{\text{productos}} - \Sigma S_{\text{reactivos}}$
- S° representa la **entropía estándar** de una sustancia a 1 atm



La entropía de un gas es mucho mayor que la de un líquido o sólido

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$

PROCÉS ISOCOR

Al ser constant el volum , és nul el treball d'expansió. El calor intercanviada amb el medi ha de revertir en un increment de l'energia interna del sistema.

$$\Delta S = Q_v / T$$

Procés ideal

$$\Delta S = \Delta U / T$$

Procés real

$$\Delta S > \Delta U / T$$

PROCÉS ISOBÀRIC

En ser constant la pressió , la quantitat de calor intercanviada amb el medi és la variació d'entalpia del sistema.

$$\Delta S = Q_p / T$$

Procés ideal

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Procés real

$$\Delta S > \Delta H / T$$

CRITERIS D'ESPONTANEITAT D'UN PROCÉS

EN PROCESSOS ADIABÀTICS

No s'intercanvia calor amb el medi :

Procés real

$$\Delta S > Q / T$$

Procés ideal

$$\Delta S = Q / T$$

$$\Delta S \geq 0$$

EN PROCESSOS ISOCORS

PROCÉS REAL

No hi ha treball d'expansió:

$$\Delta S > \Delta U/T$$



$$T \Delta S > \Delta U$$



$$\Delta U - T \Delta S < 0$$

Energia lliure de HELMHOLTZ

(Funció de treball)

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

És una funció termodinàmica

PROCESSOS ISOBÀRICS

Es produeix una variació d'entalpia.

$$\Delta S > \Delta H/T$$



$$T \Delta S > \Delta H$$



$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

Funció de GIBBS

(Entalpia lliure)

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

És una funció termodinàmica

ENTROPIA MOLAR

Totes les substàncies tenen una determinada entropia per a cada temperatura. El grau de desordre és major com més alta sigui la temperatura.

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{productes}} - \sum S^\circ_{\text{reactius}}$$

ENTALPIA LLIURE

Les energies lliures de tots els elements en el seu estat estàndard són iguals a zero a qualsevol temperatura.

$$\Delta G = \sum n_p G_p - \sum n_r G_r$$

	a T i P constants	a T i V constants
Equilibri	$\Delta G = 0$	$\Delta A = 0$
Procés espontani	$\Delta G < 0$	$\Delta A < 0$
Procés no espontani	$\Delta G > 0$	$\Delta A > 0$

ΔH	ΔS	ΔG	ESPONTANEÏTAT DE LA REACCIÓ $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
+	-	+	La reacció mai és espontània.
-	+	-	Sempre és espontània.
+	+	+, -	Depèn de la temperatura. Si $\Delta H < T \cdot \Delta S$, serà espontània.
-	-	+, -	Depèn de la temperatura. Si $ \Delta H > T \cdot \Delta S $, serà espontània.

TERCER PRINCIPI

L'entropia de un material és zero en el zero absolut. És impossible assolir el zero absolut.