

# CAPÍTOL 14

# TERMODINÀMICA.

## Energia lliure de Gibbs:

Sabem que **G (energia lliure de Gibbs)** dóna més exactitud a la E de la reacció; en els fulls aleatoris que mostrem juntament al foli oficial veiem **el significat de G, de H, de E i U** i del terme T.S.

### En el cas de H tenim que:

- ✓ En reaccions on només intervenen sòlids o líquids, les condicions normals t'indiquen que no hi ha gaire canvi entre  $\Delta H$  i  $\Delta E$  (és a dir que són similars)
- ✓ Mentre que en el cas de gasos s'hi ha d'incloure el terme P.V ja que el rebombori de partícules és més considerable.

Passant full, en la deducció de la equació que lliga la G amb la K (**constant d'equilibri**), ens trobem que al integrar l'equació per neutralitzar la derivada, el terme:

$$\int_{G^{\circ}}^{G'} dG = \int_{P^{\circ}}^P (R.T/P). dp$$

implica que el límit inferior és l'exactitud mínima, o sigui la base ideal.

Llavors, al tractar amb reaccions en equilibri, elles no se desplacen directament de reactius a productes sinó que tot allò que se guanya per un costat se perd per l'altre. Si no existís equilibri no hi hauria tractament.

Atenció que és *quan la K està en equilibri succeeix que  $\Delta G=0$ .*

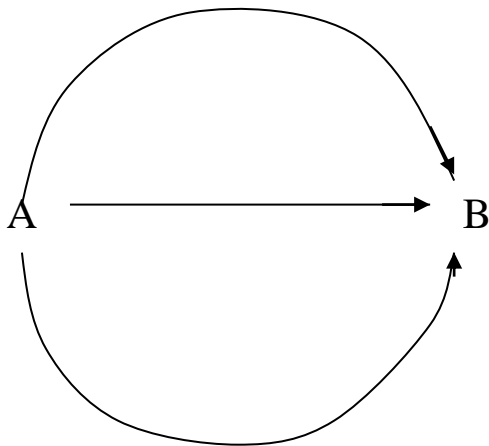
## Principis de termodinàmica:

**1<sup>a</sup> llei de la termodinàmica:** la  $U$  depèn de l'estat inicial i final i en cap instància del camí recorregut; això vol dir que no es desprèn gens d'E del sistema per la gràcia de Déu; només ho fa quan resulta que n'ha adquirit per una altre excusa.

$$\Delta U = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0 \text{ ja que en l'equilibri: } A \rightleftharpoons B.$$

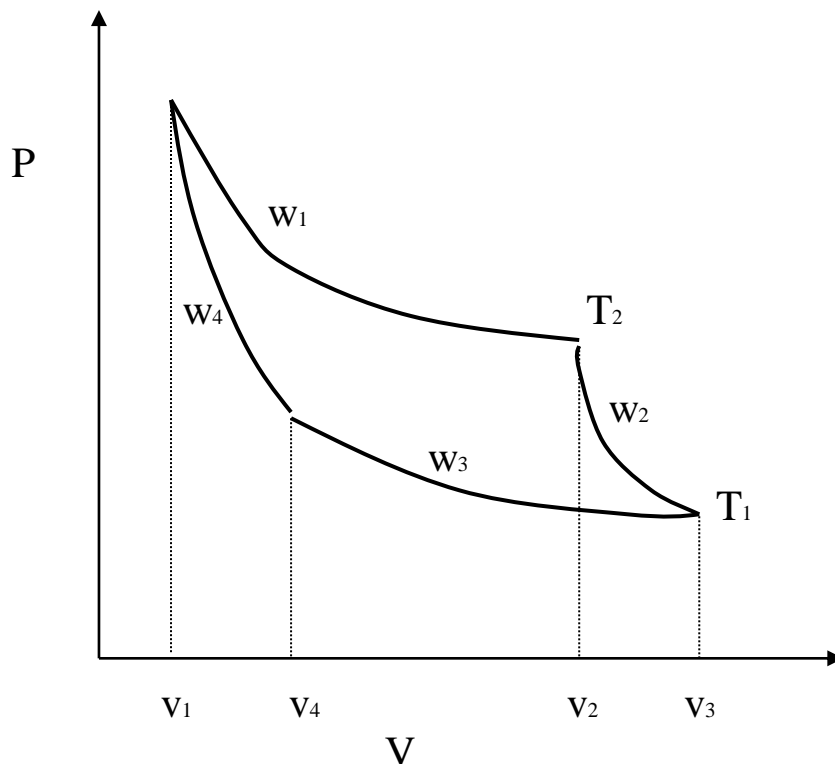
A més, per traslladar la E d' $\Delta U$  només existiesen *el calor i el treball* ( $q$  i  $W$  respectivament).(fig.40)

Fig. 40:



**El cicle de Carnot** té una faceta del primer principi i del tercer, ja que, respectivament de l'estat inicial al final no es produeix cap pèrdua ni aport d'E i d'altra banda es tracta d'un sistema reversible.(fig. 41). Vegem el primer i el segon cas particular de tal cicle:

Fig. 41:

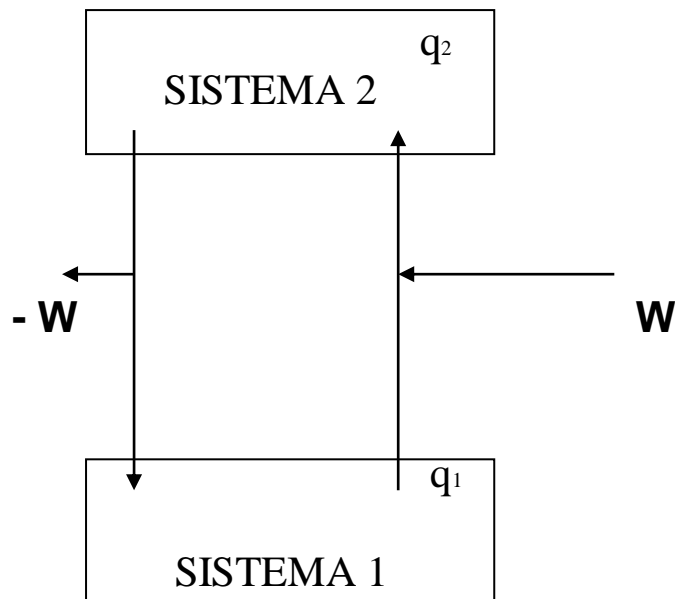


1. la màquina o sistema es posa en contacte amb el dipòsit calent i absorbeix calor d'ell,  $\Rightarrow$  efectua treball i com a tal augmenta el volum de  $V_1$  a  $V_2$ .
2. El sistema, com a pas previ al canvi de *dipòsit*, no està en contacte amb cap *font de calor* i, *reversible* com mai, baixa de  $T$  de  $T_2$  a  $T_1$  (és a dir, del primer dipòsit al segon ) aprofitant el *gradient de T* per a generar treball, produint-se un petit augment de  $T$  de volum també.

**2<sup>ona</sup> llei de la TD:** És impossible crear una màquina que *absorbeixi calor* d'un dipòsit i l'*expulsi* o en realitzi en quantitat igual en forma de treball. Ens referim al *moviment perpetu de 1<sup>a</sup> classe i el moviment perpetu de 2<sup>ona</sup> classe:*

el primer contradiu la 1<sup>a</sup> llei de la TD, mentre que el segon contradiu la segona llei.(fig.42).

Fig. 42:



**3<sup>er</sup> principi o llei de la TD:** *definició de S*, mesura del desordre. ( $S = q/T$  quan augmenta el calor, augmenta el *desordre*, a una mateixa T). *L'entropia* dels cristalls perfectes de tots els elements i compostos és 0 a la T de zero absolut ( $-273^{\circ}\text{C}$ ).

### **Interpretació de la Entropia:**

- Prob. = parcialment ordenat / total  
Prob' = parcialment desordenat / total
- Al augmentar el volum augmenta la *probabilitat* de desordre. En un volum més gran en sistema o gas té més *estats associats* que en un volum més petit.
- Igual que en un joc de cartes hi ha una probabilitat molt minça de trobar l'estat ordenat front a la majoria. Existeix un *estat macroscòpic* que conté un determinat n<sup>o</sup> d'estats microscòpics. Existeix un *estat microscòpic ordenat* i un n<sup>o</sup> elevat d'*estats microscòpics desordenats*. Aleshores la S dels primers és menor que la S dels segons.

Existeixen dues maneres de definir un *estat: reversible i irreversible.*(fig. 43 i 44 respectivament)

Fig. 43:

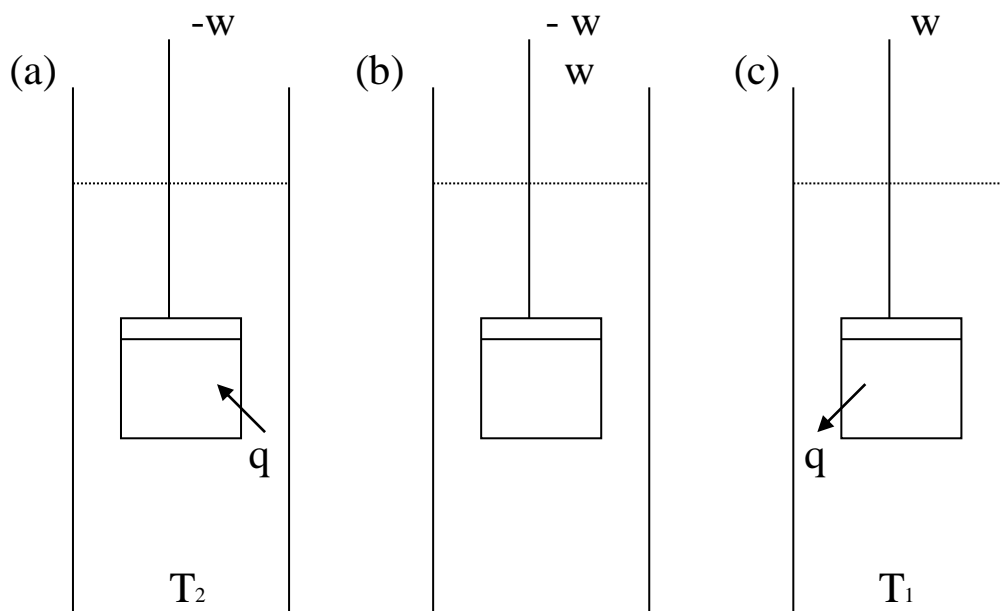
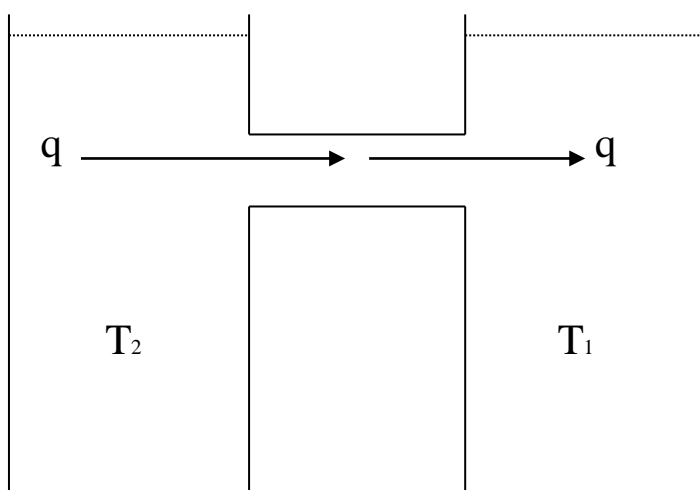


Fig. 44:





El reversible pot decantar-se cap a un costat o cap a l'altre. (b)

Al primer esboç (a)  $S_a = q/T_2$  i a l'últim (c)  $S_b = q/T_1$ ; com que  $T_2 > T_1$  llavors  $\Delta S = S_b - S_a$  equival a  $\Delta S > 0$ .

La  $S$  de l'entorn neutralitza tal primera  $\Delta S$ .

Aleshores al final tenim  $\Delta S = 0$  ja que es va **sedimentant** a cada estat (**successió d'estats d'equilibri**).

Cal tenir en compte que la  $q$  dels dipòsits no es perd en una quantitat apreciable.

En el cas irreversible simplement és aconsellable observar la figura 13 i entendre que es traspassa calor a través de la barra de coure; té lloc un gradient de  $T$  fins que s'iguala en un temps determinat.

## Diferents maneres de definir energia:

$$U = E = q + W \quad \text{o} \quad \Delta U = \Delta q + \Delta W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$$

$$\Delta G = \Delta H + \Delta(T.S)$$

en l'estat de gas és on millor realitzem les experiències, entre altres coses perquè s'assimila al cas ideal.

Recordem que en el cas del sòlid i en certa part el líquid no hi ha diferència de volum, mentre que el gas s'expandeix i es contrau a voluntat; per tant incloem  $\Delta(P.V)$  en la expressió de l'increment de la entalpia.



## Temperatura i treball:

1. comencem amb l'**expressió T**; la seva forma és reversible i se representa com:

$$T_{\text{ex.}} = T_{\text{int.}} \pm dT$$

D'aquesta manera vislumbrem l'expansió o la compressió, cosa que té a veure amb el treball d'un èmbol.

Per exemple, una **compressió** s'entén com  $T_{\text{int}} = T_{\text{ext}} - dT$ , mentre que una **expansió** és la oposada ( $T_{\text{int}} = T_{\text{ext}} + dT$ ).

2. Passem ara a comprendre la **expressió W** (treball) en aquesta clau de **reversibilitat/irreversibilitat** i expansió/compressió; hi inclourem la variable P ja que, com hem vist en algun altre capítol,  
 $dw = \pm P_{\text{ext}} \cdot dV$  (●).

En una *compressió*  $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$ , per tant, incloent  $dw$ , deduïm que el terme (●) és positiu i:

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} - dP \text{ reversible}$$

mentre que  $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$  . és *irreversible*.

$$W_{\text{rev}} = \int P_{\text{ext.}} \cdot dV = \int (P_{\text{int}} + dP) \cdot dV \approx \int P_{\text{int.}} \cdot dV \quad (*)$$

$$W_{\text{irrev}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int.}} \cdot dV > \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext.}} \cdot dV = W_{\text{rev.}} \quad (**)$$

i finalment  $W_{\text{irrev}} > W_{\text{rev}}$

En canvi, per una *expansió*, tota expressió segueix el mateix camí quan a representació  $W_{\text{rev}}$  (\*) i  $W_{\text{irrev}}$ , (\*\*) excepte que  $dw$  (●) és negatiu; aleshores tal expansió representa  $V_{\text{ext}} < V_{\text{int}}$ , cosa que implica  $P_{\text{ext}} > P_{\text{int}}$ .

$$W_{\text{irrev}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext.}} dV > - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int.}} dV = W_{\text{rev.}}$$

i acabem obtenint la mateixa expressió:  $W_{\text{irrev}} > W_{\text{rev.}}$