

•Termodinàmica

Termoquímica

2a part

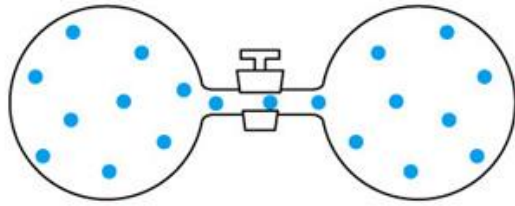
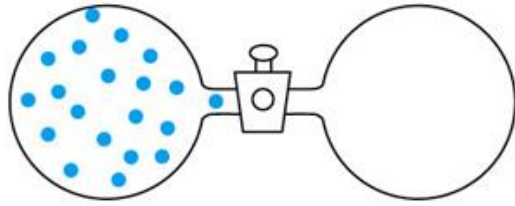
Unitat 4

•El Segon principi de la Termodinàmica. L'entropia

- Imagineu-vos els sistemes següents:
 - * Ferro calent dins d'un bany d'aigua freda.
 - * Dos dits de cafè dins d'un got de llet
 - * Dos recipients units per una clau de pas. Un buit, l'altre conté un gas. S'obre la clau...

QUÈ PASSARÀ?

- *Per què els processos ocorren en un sentit i no en el contrari?*



•Primers intents d'explicació

En molts processos espontanis s'allibera energia

La direcció del canvi químic espontani és aquella en què disminueix l'entalpia del sistema.

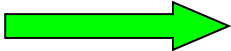
•No

Reacció exotèrmica $\Leftrightarrow$ Reacció espontània

Però:



2 •SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA. ENTROPIA.

1r Principi  Energia interna (U)
2n Principi  **Entropia (S)**

L'entropia pot considerar-se una mesura del **desordre**

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

**Entropia
(S)** {
• Funció d'estat
• Propietat extensiva
• Unitats: J·K⁻¹

Segon Principi de la Termodinàmica

Si considerem l'Univers com un sistema aïllat a volum constant, es produiran espontàniament els processos en els quals l'entropia de l'Univers augmenti

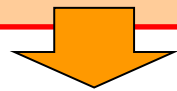
- *En tot procés reversible, l'entropia de l'univers es manté constant.*
- *En tot procés irreversible, l'entropia de l'univers augmenta.*

• **Procés reversible:**

$$\Delta S_{\text{univ}} = 0$$

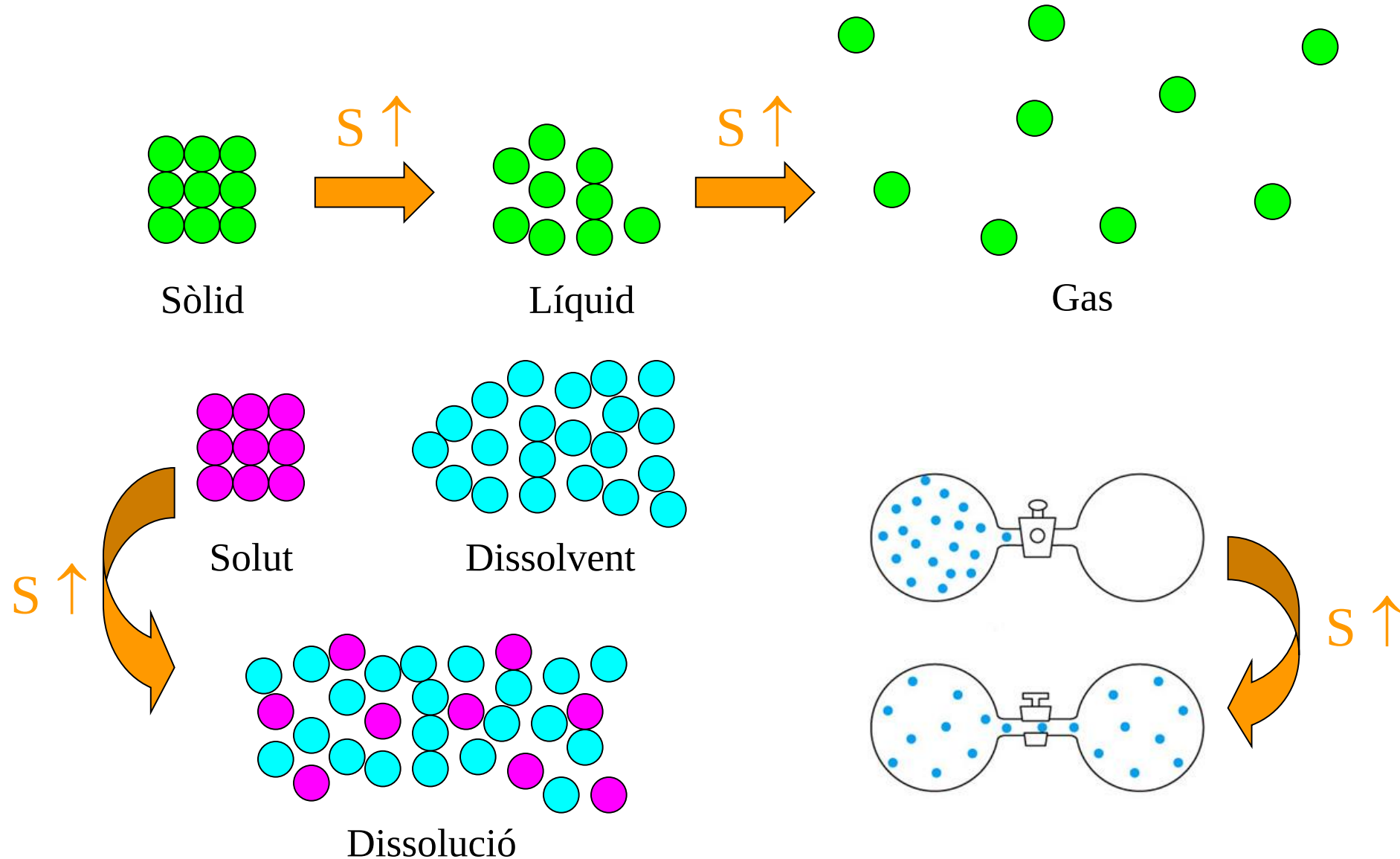
• **Procés irreversible:**

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$



• **espontani**

L'entropia pot considerar-se una mesura del **desordre**,
els sistemes tendeixen a anar cap a sistemes més desordenats



Valoració qualitativa de l'entropia en diferents sistemes o processos

- Canvis d'estat
- Dissolucions: Sòlid-líquid, gas-líquid
- Mescla de gasos
- Variació de la temperatura
- Reaccions químiques amb variacions de mols

**Exemples pag. 140

***Exercicis pag. 140

L'entropia

- En processos reversibles, es pot mesurar la quantitat d'entropia, el desordre, dividint la calor implicada en un procés a estudiar per la T del sistema.

$$\Delta S = Q/T$$

unitats J/K

****Exemple: Calculeu l'entropia implicada en el procés d'evaporació de mig mol d'aigua a 100°C, $C_p = 40.600 \text{ J/mol}$**

3 ENTROPIES ABSOLUTES.

3r PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.

• ~~$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reac}}$~~

No la fem servir perquè no podem mesurar entalpies absolutes.

3r Principi de la Termodinàmica:

L'entropia d'un cristall pur i perfecte a 0 K és zero



Proporciona un origen d'entropies

Podem tabular entropies absolutes

Es tabulen entropies molars estàndard (pag. 139)

Utilitat: Càlcul d'entropies de reacció estàndard (ΔS°)

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_P \cdot S_{n,P}^\circ - \sum n_R \cdot S_{n,R}^\circ$$

4 ENERGIA LLIURE DE GIBBS.

- Criteris d'espontaneïtat: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$

$$\Delta H < 0$$

- No podríem disposar d'un criteri d'espontaneïtat expressat en funció de les dues variables del sistema?*

•ENERGIA LLIURE DE GIBBS

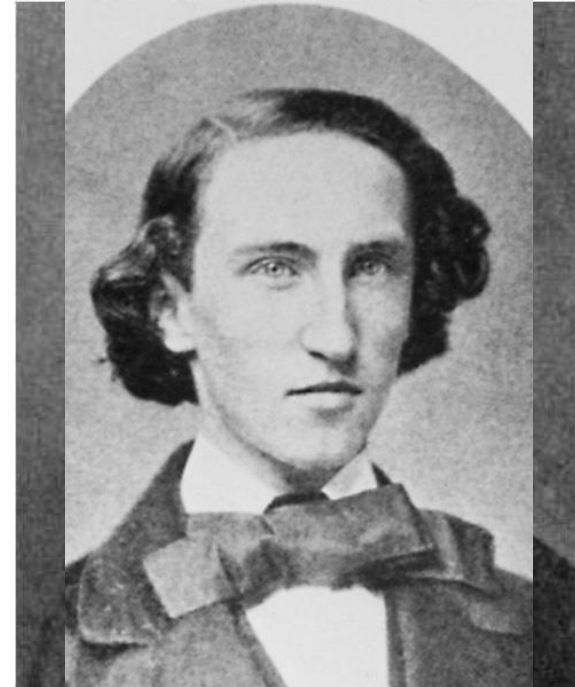
Energia lliure
de Gibbs (G)

- Funció d'estat
- Propietat extensiva
- Unitats: KJ/mol

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

- Si $\Delta G < 0$ procés irreversible
(espontani)
- Si $\Delta G > 0$ procés no espontani
- Si $\Delta G = 0$ procés reversible
(equilibri)

A P i T constants, el sentit del canvi espontani és el sentit de la disminució de G.



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

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

• ΔH ΔS ΔG Espontani?

•	–	+		–		Sí
•						
•	–	–	{	–	si $ \Delta H > T\Delta S $ (T baixes)	Sí
•				+	si $ \Delta H < T\Delta S $ (T altes)	No
•	+	+	{	+	si $ \Delta H > T\Delta S $ (T baixes)	No
•				–	si $ \Delta H < T\Delta S $ (T altes)	Sí
•	+	–		+		No

• **Energia lliure estàndard de formació (ΔG_f°)** d'una substància:
Variació d'energia lliure estàndard de reacció per a la formació d'un mol de la substància a partir dels seus elements en el seu estat més estable. (Unit: J·mol⁻¹)

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_P \cdot \Delta G_{f(P)}^\circ - \sum n_R \cdot \Delta G_{f(R)}^\circ$$

ΔG_r° : variación de energía libre de reacción

n_P y n_R : coeficientes estequiométricos de productos y reactivos respectiv.

$\Delta G_{f(P)}^\circ$ y $\Delta G_{f(R)}^\circ$: energías libres de Gibbs de productos y reactivos respectiv.

- Si $\Delta G^\circ < 0$ reactius $\rightarrow$ productes: espontània
- Si $\Delta G^\circ > 0$ reactius $\rightarrow$ productes: no espontània
(reactius $\leftarrow$ productes: espontània)
- Si $\Delta G^\circ = 0$ estat d'equilibri: reactius
 $\leftrightarrow$ productes
- Exemples i exercicis pag. 142 i 144