TERMODINÀMICA

1. SISTEMES I PRINCIPI ZERO

1.1 Sistema termodinàmic. Estat d'un sistema.
Sistema $\subset$ Univers   Paret $=$ frontera(Sistema)   Medi $=$ Univers - Sistema.
Parets: impermeables o no, rígides o no i adiabàtiques o diatèrmanes.
Sistemes: aïllats, tancats i oberts.
L'estat d'un sistema ve definit per les variables d'estat, extensives o intensives.
Un sistema és homogeni o heterogeni si les variables intensives valen o no igual arreu.
(Fase $\subset$ heterogeni) $\in$ homogenis   Interfase $=$ frontera(Fase, Fase).
Estat d'equilibri: en cada fase les variables intensives són constants.
Equilibri: tèrmic, mecànic i material.
Equació d'estat: relació de variables d'estat (aïllada és una funció d'estat).
Procés termodinàmic és un canvi entre dos estats d'equilibri.
Processos: isòbar, isocor, isotèrmic, adiabàtic, politròpic.
En un procés reversible el sitema es troba sempre infinitament pròxim a l'equilibri.

1.2 Propietats matemàtiques de les funcions d'estat.
$z = f(x) \qquad f'(x) = \frac{dz}{dx} \qquad dz = f'(x)dx = \frac{dz}{dx}dx$
$z = f(x,y) \qquad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$
$\Delta z_{AB} = \int_A^B dz = z_B - z_A \qquad \oint dz = 0$ si z és funció d'estat

1.3 Equilibri tèrmic. Principi zero de la termodinàmica.
Equilibri tèrmic és l'equilibri a través d'una paret diatèrmana, rígida i impermeable.
Dos sistemes en equilibri tèrmic amb un tercer, estan en equilibri tèrmic entre si.

1.4 Termòmetres. Escala de temperatura del gas ideal.
Temperatura: variable intensiva comuna a tots els sistemes en equilibri tèrmic entre si.
$T = 273,16 \lim_{P_3 \to 0} \frac{P}{P_3}$ a V constant, P i P_3 pressions en equilibri amb sistema i punt triple.

2. ENERGIA INTERNA I PRIMER PRINCIPI

2.1 Formes de bescanviar energia.
i) Paret rígida i adiabàtica: no hi ha bescanvi, a no ser que hi hagi treball elèctric, etc.
ii) Paret no rígida i adiabàtica: treball hidrostàtic o d'expansió i compressió (PV).
iii) Paret rígida i diatèrmana: calor.
iv) Paret no rígida i diatèrmana: calor i treball.

2.2 Treball hidrostàtic o d'expansió i compressió (PV).
$dW = \vec{F}_{ext} d\vec{r} = F_{ext\,x} dx = -P_{ext} A dx = -P_{ext} dV \qquad dW_{rev} = -PdV$
$W = \int dW = -\int P_{ext} dV \qquad W_{rev} = -\int PdV \qquad W_P = -P\Delta V$
$W_{T\,rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$ gas ideal

2.3 Calor.
$dQ = CdT = ncdT$ C és la capacitat calorífica i c la capacitat calorífica molar
$Q = L = nl$ L és la calor "latent" d'un canvi d'estat i l la calor latent molar
$Q_V = \int C_V dT = n\int c_v dT$ $Q_V = nl_V$ a V constant
$Q_P = \int C_P dT = n\int c_P dT$ $Q_P = nl_P$ a P constant

2.4 Energia interna. Primer principi.
Energia interna: energia potencial interna + energia cinètica referida al c.d.m.
L'energia d'un sistema aïllat és constant: no es crea ni es destrueix.
$\Delta E_{total} = W_{NC}$ $\Delta U = Q + W$ $dU = dQ + dW$ $\oint dU = 0$
$W_{ad} = \Delta_{ad}U$ $Q_V = \Delta_V U$ si només hi ha treball PV

3. ENTALPIA

3.1 Entalpia. Capacitats calorífiques.
$H = U + PV$ $Q_P = \Delta_P H$ si només hi ha treball PV
$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

3.2 Propietats termodinàmiques del gas ideal.
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$
$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT$ $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$
$C_P - C_V = nR$ $c_p - c_v = R$ $\gamma = c_p/c_v$
$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ $P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$ adiabàtics

3.3 Determinació de calors. Calorimetria.
Calorímetre: recipient, tancat si hi ha gasos, de parets adiabàtiques amb termòmetre.

3.4 Experiments de Joule i Joule-Thomson.
i) $dU = 0$ es mesura $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \mu_J \lesssim 0$ $\mu_J = 0$ gasos ideals
ii) $dH = 0$ es mesura $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_{JT} \gtrsim 0$ $\mu_{JT} = 0$ gasos ideals

3.5 Calor de reacció. Llei de Hess.
$Q_P = \Delta_r H = \sum_i H_i(productes) - \sum_i H_i(reactius) = \sum_i \nu_i H_i$ $\nu < 0$ reactius
$Q_V = \Delta_r U = \Delta_r H - \Delta_r(PV) \simeq \Delta_r H - RT\Delta_r \nu(g)$
Reacció exotèrmica $\Delta_r H < 0$ endotèrmica $\Delta_r H > 0$
La calor de reacció és la mateixa independentment del nombre d'etapes.

3.6 Calors estàndard.
Entalpia de reacció estàndard: tot en el estat estàndard i a la temperatura de treball.
Entalpia de formació estàndar: un mol a partir dels elements tot en el estat estàndard.
$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i H_i^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$

3.7 Calor de reacció i temperatura. Llei de Kirchhoff.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0(T)dT$$

4. SEGON PRINCIPI

4.1 Espontaneïtat dels processos.
Els procesos naturals espontanis són termodinàmicament irreversibles.

4.2 Conversió de calor en treball. Màquines tèrmiques i frigorífiques.
$\Delta U_{cicle} = 0 \qquad Q_1 + Q_2 = -W$ $\qquad$ T_2 és la T alta i T_1 la baixa
$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2+Q_1}{Q_2} < 1 \qquad Q_1 < 0$ $\qquad$ rendiment màquina tèrmica
$\varepsilon = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{-Q_2-Q_1} \qquad Q_2 < 0$ $\qquad$ eficiència màquina frigorífica

4.3 Enunciats del segon principi de Kelvin i de Clausis.
i) No es pot transformar cíclicament calor en treball sense escalfar un cos més fred.
ii) No es pot passar cíclicament calor des d'un cos fred a un de calent sense treball.

4.4 Màquina tèrmica ideal. Cicle de Carnot.
i) Compressió adiabàtica reversible de A a T_1 a B a T_2.
ii) Expansió isotèrmica reversible de B a C absorbint Q_2 a T_2.
iii) Expansió adiabàtica reversible de C a T_2 a D a T_1.
iv) Compressió isotèrmica reversible de D a A cedint $-Q_1$ a T_1.

4.5 Teorema de Carnot.
i) Cap màquina pot donar més rendiment que una de Carnot amb iguals temperatures.
ii) Totes les màquines de Carnot amb iguals temperatures tenen igual rendiment.

4.6 Màquina de Carnot de gas ideal.
i) $Q_{AB} = 0 \qquad W_{AB} = nc_v(T_2 - T_1)$
ii) $Q_{BC} = Q_2 = -W_{BC} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B}$
iii) $Q_{CD} = 0 \qquad W_{CD} = nc_v(T_1 - T_2)$
iv) $Q_{DA} = Q_1 = -W_{DA} = nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_D}$

$$W = nR(T_2 - T_1)\ln \frac{V_B}{V_C} \qquad \eta = -\frac{W}{Q_2} = \frac{nR(T_2-T_1)\ln \frac{V_C}{V_B}}{nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B}} = \frac{T_2-T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

5. ENTROPIA

5.1 Entropia.

$$\frac{Q_2+Q_1}{Q_2} = \frac{T_2-T_1}{T_2} \qquad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \qquad \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \qquad dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

5.2 Desigualtat de Clausius.

$$\frac{Q_2+Q_{1irrev}}{Q_2} < \frac{T_2-T_1}{T_2} \qquad \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_{1irrev}}{T_1} < 0 \qquad \oint \frac{dQ_{irrev}}{T} < 0 \qquad dS \geqslant \frac{dQ}{T}$$

5.3 Variació de l'entropia en un sistema aïllat.

$\Delta S_{aïllat} = \int dS \geqslant \int \frac{dQ}{T} = 0$ $\quad dQ = 0$ per ser aïllat

$\Delta S_{medi} = \int \frac{dQmedi}{T} = -\int \frac{dQ}{T}$ $\quad$ es calcula com reversible

$\Delta S_{univers} = \Delta S + \Delta S_{medi} = \int (dS - \frac{dQ}{T}) \geqslant 0$

5.4 Interpretació microscòpica.

$S = k \ln \Omega$ $\quad k$ constant de Boltzmann Ω nombre de microestats (probabilitat).

5.5 Tercer principi.

L'entropia de totes les substàncies pures en equilibri intern és 0 a 0 K.

5.6 Càlcul de variacions d'entropia.

$\Delta_P S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad \Delta_V S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad \Delta_T S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\quad$ gas ideal

5.7 Condicions d'equilibri per a sistemes tancats.

$dS \geqslant \frac{dU - dW}{T_{medi}} \quad dU \leqslant T_{medi} dS + dW$ $\quad$ procés qualsevol

$dS \geqslant \frac{dU + PdV}{T} \quad dU \leqslant TdS - PdV \quad dH \leqslant TdS + VdP$ $\quad$ equilibri tèrmic i mecànic

$d_{U,V} S \geqslant 0 \quad d_{S,V} U \leqslant 0 \quad d_{S,P} H \leqslant 0$ $\quad$ igual a l'equilibri

6. ENTALPIA LLIURE

6.1 Funcions de Helmholtz i de Gibbs.

i) $A = U - TS \quad dA \leqslant -SdT - PdV \quad d_{T,V} A \leqslant 0$

ii) $G = H - TS \quad dG \leqslant -SdT + VdP \quad d_{T,P} G \leqslant 0$

6.2 Interpretació física de les funcions de Helmholtz i de Gibbs.

Treball útil: treball diferent del PV.

$dW = -PdV + dW_{útil} \quad dU \leqslant TdS - PdV + dW_{útil} \quad dH \leqslant TdS + VdP + dW_{útil}$

i) $dA \leqslant -SdT - PdV + dW_{útil} \quad d_{T,V} A \leqslant dW_{útil} \quad -dW_{útil} \leqslant -d_{T,V} A$

ii) $dG \leqslant -SdT + VdP + dW_{útil} \quad d_{T,P} G \leqslant dW_{útil} \quad -dW_{útil} \leqslant -d_{T,P} G$

6.3 Càlcul de variacions d'entalpia lliure.

$\Delta_T G = \Delta_T H - T \Delta_T S \quad \Delta_T G = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$ $\quad$ gas ideal

$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$

6.4 Estats estàndard. Activitat.

Gas ideal: pressió 1 bar a la temperatura de treball.

$G - G^0 = RT \ln \frac{P(bar)}{P^0(=1\,bar)} \quad G = G^0 + RT \ln P$ $\quad P$ en bar

Activitat: generalització escollint estat estàndard adient.

$G - G^0 = RT \ln \frac{a}{a^0(=1)} \quad G = G^0 + RT \ln a \quad d_T G = RT d \ln a$

Fases condensades: pressió 1 bar a la temperatura de treball.

$G - G^0 = \int_{P_1}^{P_2} VdP \simeq V \Delta P \quad a = \exp \frac{V \Delta P}{RT}$

7. GASOS

7.1 Teoria cinètico-molecular.

$$P = \sum_i \frac{m(u_x^2)_i}{V} = \frac{Nm\overline{u_x^2}}{V} = \frac{Nm\overline{u^2}}{3V} \qquad PV = \tfrac{2}{3}nN_A\bar{\varepsilon} = \tfrac{2}{3}nE$$

$$\bar{\varepsilon} = \tfrac{3}{2}kT \qquad E = \tfrac{3}{2}RT \qquad \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

7.2 Gases reals. Diagrames PV.
Distorsió de les isotermes deguda a l'existència de líquid i sòlid.
Punt crític: màxima temperatura de coexistència líquid gas.

7.3 Equació de van der Waals.
Covolum: exclòs per les molècules $nb = n4N_A(\frac{4}{3}\pi r^3)$
Atracció intermolecular: concentració al quadrat $a(\frac{n}{V})^2$

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{PV} + \frac{ab}{PV^2} \simeq \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} + \frac{abP}{R^2T^2}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \simeq \frac{RT}{V} + (b - \frac{a}{RT})\frac{RT}{V^2} + \frac{b^2RT}{V^3}$$

Equacions del virial:*

i) $z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{1}{RT}(b - \frac{a}{RT})P + \frac{ab}{R^3T^3}P^2 + ...$ (Holborn)

ii) $z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{1}{RT}(b - \frac{a}{RT})\frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + ...$ (Krameling)

7.4 Activitat dels gasos.
Estat estàndard: pressió 1 bar a la temperatura de treball si es comportés idealment.*

$$RT\ln a = G - G^0 = G - G_{P\to 0} + G_{P\to 0} - G^0 = \int_0^P (V - \frac{RT}{P})dP + \int_1^P \frac{RT}{P}dP$$

$a = P\exp\left[\int_0^P (\frac{V}{RT} - \frac{1}{P})dP\right] = P\gamma$ γ coeficient d'activitat

$a = P\exp\left[(b - \frac{a}{RT})\frac{P}{RT} + \frac{abP^2}{2R^3T^3}\right]$ van der Waals

8. EQUILIBRI DE FASES

8.1 Diagrames PT.
Punt triple: coexisteixen els tres estats.
Polimorfisme: sòlid amb diverses estructures cristal•lines.
Al•lotropia: existència de varietats, normalment polimòrfiques, en un element.

8.2 Equació de Clapeyron.

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ per qualsevol equilibri de fases

8.3 Equació de Clausius-Clapeyron.

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \simeq \frac{\Delta H}{TV} \simeq \frac{P\Delta H}{RT^2}$ per l'equilibri amb el vapor

$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ $\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ si ΔH és constant

8.4 Llei de Raoult. Activitat del dissolvent.
$P = P^* x_d$ P^* és la pressió del dissolvent pur i x_d la seva fracció molar
Estat estàndard: dissolvent pur a la temperatura de treball.
$G_{(líquid)} = G_{(vapor)}$ $G - G^0 = RT\ln a = RT\ln\frac{P^* x_d}{P^*} = RT\ln x_d$ $a = x_d$

8.5 Llei de Henry. Activitat del solut.
$P = kx_s \simeq kM_d c_s = k' c_s$ c_s és la concentració molal del solut
$x_s \simeq \frac{n_s}{n_d} = \frac{n_s M_d}{m_d} = c_s M_d$ M_d és la massa molecular del dissolvent
Estat estàndard: molalitat 1 a la temperatura de treball si es comportés idealment.
$G - G^0 = RT\ln a = RT\ln\frac{k' c_s}{k' c_s^0 (=1)} = RT\ln c_s$ $a = c_s$

8.6 Efectes ebullioscòpic i crioscòpic.
i) augment del punt d'ebullició respecte del dissolvent pur.*
$dG_{(vapor)} = dG_{(líquid)}$ $-S_v dT = -S_l dT + RTd\ln x_d$ $d\ln x_d = -\frac{\Delta H_b}{RT^2}dT$
$\ln x_d = -\frac{\Delta H_b}{RT_b^2}\Delta T_b = \ln(1 - x_s) \simeq -x_s \simeq -c_s M_d$ $\Delta T_b = \frac{RT_b^2 M_d}{\Delta H_b}c_s = k_b c_s$
ii) disminució del punt de fusió respecte del dissolvent pur.*
$dG_{(sòlid)} = dG_{(líquid)}$ $-S_s dT = -S_l dT + RTd\ln x_d$ $d\ln x_d = \frac{\Delta H_f}{RT^2}dT$
$\ln x_d = \frac{\Delta H_f}{RT_f^2}\Delta T_f = \ln(1 - x_s) \simeq -x_s \simeq -c_s M_d$ $\Delta T_f = -\frac{RT_f^2 M_d}{\Delta H_f}c_s = -k_f c_s$

8.7 Pressió osmòtica.
Sobrepressió hidrostàtica d'equilibri en una membrana semipermeable.*
$dG_{(dissolució)} = dG_{(líquidpur)}$ $V_d dP + RTd\ln x_d = 0$ $d\ln x_d = -\frac{V_d}{RT}dP$
$\ln x_d = -\frac{V_d}{RT}\Pi = \ln(1 - x_s) \simeq -x_s \simeq -\frac{n_s}{n_d}$ $\Pi = C_s RT$ C_s és la molaritat

9. EQUILIBRI QUÍMIC

9.1 Constant d'equilibri termodinàmica.
$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_i = \sum_i \nu_i (G_i^0 + RT\ln a_i) = \Delta_r G^0 + RT\ln\prod_i a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^0 + RT\ln Q$$
$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT\ln\prod_i a_{i,equilibri}^{\nu_i} = \Delta_r G^0 + RT\ln K \qquad K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$
El quocient de reacció Q evoluciona fins a la constant d'equilibri K .

9.2 Equilibri químic en sistemes homogenis i heterogenis.
i) homogeni gasós $K = K_P = \prod_i P_i^{\nu_i}$ tan sols gasos
ii) homogeni condensat $K = K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}$ sense "soluts"
iii) dissolucions $K = K_c \simeq K_C = \prod_i C_i^{\nu_i}$ si el disolvent $x_d \simeq 1$
iv) heterogenis $K \simeq K_P = \prod_i P_{i.gasos}^{\nu_i}$ si sòlids i líquids $a \simeq 1$
Sempre que K_P estigui definida, es pot relacionar amb K_C i K_x
$K_P = K_C (RT)^{\Delta_r \nu(g)} = K_x P^{\Delta_r \nu(g)}$

9.3 Equació de van't Hoff.

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} T - \Delta_r G^0}{RT^2} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \qquad \ln\frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$$

$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ si $\Delta_r H^0$ es pot considerar constant

9.4 Desplaçament de l'equilibri. Principi de Le Chatelier.
Si en un sistema en equilibri es modifica alguna de les variables que el controlen, el sitema evoluciona espontàniament en el sentit d'absorbir la modificació produïda.

10. EQUILIBRI ELECTROQUÍMIC

10.1 Cel•les galvàniques i electrolítiques.
i) una reacció química provoca un flux d'electrons des de l'anode cap al càtode.
ii) un flux d'electrons extern provoca una reacció no espontània.
A l'ànode hi ha l'oxidació: - a les piles, + a les electròlisis.
Al càtode hi ha la reducció: + a les piles, - a les electròlisis.

10.2 Elèctrodes reversibles. Potencials d'elèctrode.
i) 1ª espècie: hi ha dues fases (metall / ió o no-metall / ió amb metall inert).
ii) 2ª espècie: hi ha tres fases (metall / sal insoluble / ió).
iii) redox: una sola fase (diversos ions amb metall inert).
Potencial de reducció: f.e.m. (+ o -) de la pila amb l'elèctrode normal d'hidrogen.

10.3 Força electromotriu i espontaneïtat.
Potencial d'oxidació = - potencial de redució (si és reversible).
F.e.m.: potencial de reducció del càtode + potencial d'oxidació de l'ànode.
$\Delta_{T,P} G = W_{útil} = -zFE$ si és reversible, z electrons, F Faraday.
Els procesos espontanis corresponen a una f.e.m. positiva.

10.4 Llei de Nernst.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT\ln Q \qquad -zFE = -zFE^0 + RT\ln Q \qquad E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln Q$$

$$0 = -zFE^0 + RT\ln K \qquad K = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right)$$