

TERMODINÀMICA

RELACIÓ ENTRE TREBALL I ENERGIA INTERNA:

$$\Delta U = W + Q \rightarrow \begin{cases} \Delta U = \text{Energia interna} \\ W = \text{Treball} \\ Q = \text{Calor} \rightarrow \begin{cases} Q > 0 \rightarrow \text{absorbeix calor} \\ Q < 0 \rightarrow \text{desprèn calor} \end{cases} \end{cases}$$

RELACIÓ ENTRE ENTALPIA DE REACCIÓ I ENERGIA INTERNA:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta U + 10^{-3} \cdot RT \Delta n \rightarrow \begin{cases} \Delta H_r^\circ = \text{Entalpia de reacció (kJ/mol)} \\ \Delta U = \text{Energia interna (kJ/mol)} \\ R = 8,31 \text{ (J/K} \cdot \text{mol)} \\ T = \text{Temperatura (K)} \\ \Delta n = \text{increment de mols de gas} \end{cases}$$

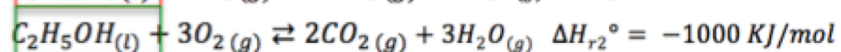
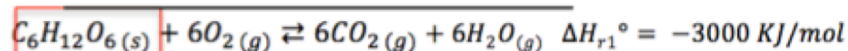
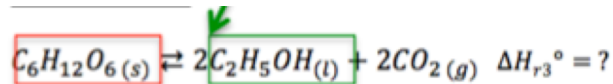
ENTALPIA, ΔH_r° (Dóna informació sobre el calor, Unitats: **kJ/mol**)

Pot donar dos valors: $\begin{cases} \Delta H_r^\circ < 0 \text{ exotèrmica} \\ \Delta H_r^\circ > 0 \text{ endotèrmica} \end{cases}$

- Si ens donen ΔH_f°

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \nu \Delta H_f^\circ(\text{reactius})$$

- Llei de Hess



$$\Delta H_{r3}^\circ = \Delta H_{r1}^\circ - 2\Delta H_{r2}^\circ$$

Negatiu: s'agafa girada
x2: s'agafa dues vegades

TREBALL:

$$W = \pm P \cdot \Delta V \rightarrow \begin{cases} W = \text{Treball (J)} \rightarrow \begin{cases} W < 0 \rightarrow \text{expansió} \rightarrow W = -P \cdot \Delta V \\ W > 0 \rightarrow \text{compressió} \rightarrow W = +P \cdot \Delta V \end{cases} \\ P = \text{Pressió (Pa)} \\ \Delta V = \text{increment de volum (m}^3\text{)} \end{cases}$$

CÀLCUL DE LA CALOR

$$\begin{cases} \text{Sense canvi d'estat:} & Q = m \cdot c_e \cdot \Delta T \\ \text{Quan hi ha canvi d'estat:} & Q = m \cdot c_{eat} \end{cases}$$

ENTROPIA, ΔS_r° (Dóna informació sobre el desordre, Unitats: **J/K·mol**)

Pot donar dos valors: $\begin{cases} \Delta S_r^\circ < 0 \text{ disminueix el desordre} \\ \Delta S_r^\circ > 0 \text{ augmenta el desordre} \end{cases}$

- Si ens donen ΔS_f°

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu \Delta S_f^\circ(\text{productes}) - \sum \nu \Delta S_f^\circ(\text{reactius})$$

- Qualitativament:

- sòlid $\rightarrow$ líquid $\rightarrow$ gas $\Delta S_r^\circ > 0$
- molècules complexes $\rightarrow$ molècules senzilles $\Delta S_r^\circ > 0$
- sòlid i líquid separats $\rightarrow$ dissolució $\Delta S_r^\circ > 0$

ENERGIA LLIURE de Gibbs (Dóna informació sobre l'espontaneïtat, **kJ/mol**)

Pot donar dos valors: $\begin{cases} \Delta G_r^\circ < 0 \text{ espontània} \\ \Delta G_r^\circ = 0 \text{ equilibri} \\ \Delta G_r^\circ > 0 \text{ no espontània} \end{cases}$

- Si ens donen ΔG_f°

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{productes}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{reactius})$$

- Amb les dues magnituds anteriors:

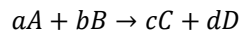
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \cdot 10^{-3}$$

TRUC: Es multiplica 10^{-3} i ens oblidem de les unitats

CINÈTICA QUÍMICA

VELOCITAT DE REACCIÓ:

Per una reacció química qualsevol, la velocitat de reacció es pot definir com:



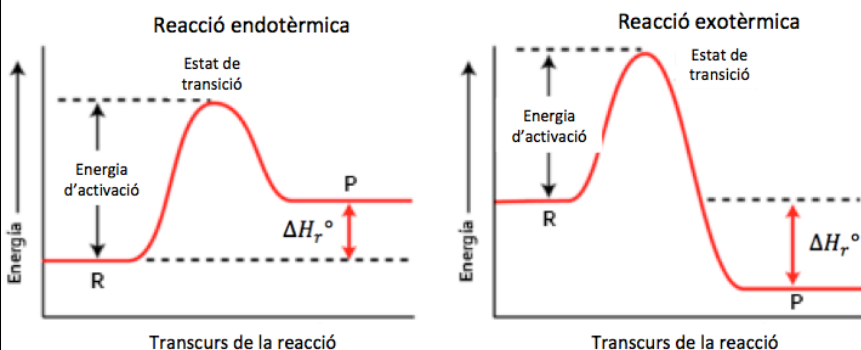
$$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

$$v_r = k [A]^\alpha [B]^\beta \rightarrow \begin{cases} \alpha = \text{ordre parcial respecte A} \\ \beta = \text{ordre parcial respecte B} \\ n = \text{ordre total} = \alpha + \beta \end{cases}$$

Reacció: $aA \rightarrow cC + dD$

Ordre	v_r	Unitats de k	$t_{1/2}$
0	$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$	$k = M \text{ temps}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$	$k = \text{temps}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v_r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$k = M^{-1} \text{ temps}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$

DIAGRAMES ENTÀLPICS

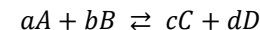


Per les reaccions inverses $\begin{cases} \Delta H_{r(i)}^\circ = -\Delta H_r^\circ \\ E_{a(i)} = E_a + \Delta H_{r(i)}^\circ \end{cases}$

EQUILIBRI QUÍMIC

EQUILIBRI QUÍMIC I CONSTANT D'EQUILIBRI:

Per una reacció general qualsevol, en la qual els reactius i productes estan en qualsevol fase:



$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \begin{cases} R = 0,082 \text{ atmL/Kmol} \\ T = \text{Temperatura (K)} \\ \Delta n = \Delta \text{mols de gas} \end{cases}$$

$$K_p = K_x \cdot (P)^{\Delta n} \begin{cases} P = \text{Pressió (atm)} \\ \Delta n = \Delta \text{mols de gas} \end{cases}$$

El valor de la constant d'equilibri indica si pot esperar-se una concentració alta o baixa de productes en l'equilibri:

- Si la $K \gg 1 \rightarrow$ Reacció desplaça cap a la dreta $\rightarrow$ Molta tendència a formar productes.
- Si la $K \ll 1 \rightarrow$ Reacció desplaça cap a l'esquerra $\rightarrow$ Molta tendència a formar reactius

EXTENSIÓ I DIRECCIÓ D'UNA REACCIÓ:

Si a la reacció inicialment hi ha reactius i producte, cal conèixer la direcció, s'ha de calcular Q:

$$Q = \frac{[C]_0^c \cdot [D]_0^d}{[A]_0^a \cdot [B]_0^b} \rightarrow \begin{cases} Q > K \rightarrow \text{tira cap a l'esquerra} \\ Q = K \rightarrow \text{està en equilibri} \\ Q < K \rightarrow \text{tira cap a la dreta} \end{cases}$$

RELACIÓ DE LA CONSTANT D'EQUILIBRI I L'ENERGIA LLIURE DE GIBBS:

L'energia lliure de Gibbs està relacionada amb la constant d'equilibri, a través de l'expressió:

$$\Delta G_r^\circ = -10^{-3} \cdot RT \cdot \ln K \begin{cases} R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ T = \text{Temperatura (K)} \\ \Delta G_r^\circ = \text{energia lliure de gibbs (kJ/mol)} \end{cases}$$

PRINCIPI DE LE CHATELIER

- Si **[Reactiu] o Preactiu** $\uparrow \rightarrow$ desplaçament cap a la dreta
- Si **Ptotal** $\uparrow$ o **V** $\downarrow \rightarrow$ desplaçament cap a on menys mols de gas hi hagi
- Si **T** $\uparrow \rightarrow$ $\begin{cases} \Delta H_r^\circ < 0 \text{ exotèrmica} \rightarrow \text{desplaçament cap a l'esquerra i } K_c \downarrow \\ \Delta H_r^\circ > 0 \text{ endotèrmica} \rightarrow \text{desplaçament cap a la dreta } K_c \uparrow \end{cases}$
- **Afegint un catalitzador** $\rightarrow$ la reacció va més ràpida

ÀCID – BASE

ORDENAR pH

ÀCIDS FORTS HCl, HBr, HI, HClO ₄ , HBrO ₄ , HNO ₃	ÀCIDS FEBLES + SALS ÀCIDES(en ordre creixent de pKa) HCN, CH ₃ COOH, NH ₄ Cl, H ₂ CO ₃ ...	SALS NEUTRES NaCl, NaNO ₃ , KCl, LiCl, NaClO ₄ , ...	BASES FEBLES + SALS BÀSIQUES (en ordre creixent de pKa) NH ₃ , CH ₃ COONa, Na ₂ CO ₃ , KCN, ...	BASES FORTES NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ ...
--	---	--	--	---

(+) (-)

(àcid/ pH)

(-) (+)

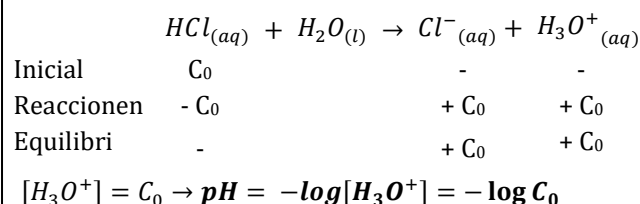
CONCEPTES IMPORTANTS

- **ÀCID** → Espècie que dóna H_3O^+
- **BASE** → Espècie que capta H_3O^+ o dóna OH^-

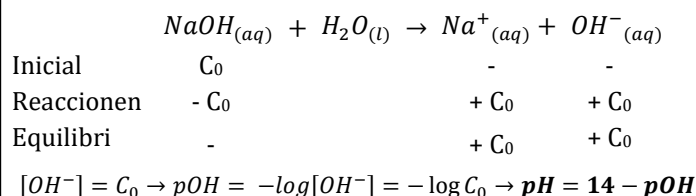
Autoprotòlisi de l'aigua: $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ $K_w = 10^{-14} = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$

$$p(algo) = -\log(algo) \left\{ \begin{array}{l} pH = -\log[H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH} \\ \left\{ \begin{array}{l} pH < 7 \text{ (àcid)} \\ pH = 7 \text{ (neutre)} \\ pH > 7 \text{ (bàsic)} \end{array} \right. \\ pOH = -\log[OH^-] \rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} \\ pKa = -\log Ka \rightarrow Ka = 10^{-pKa} \end{array} \right.$$

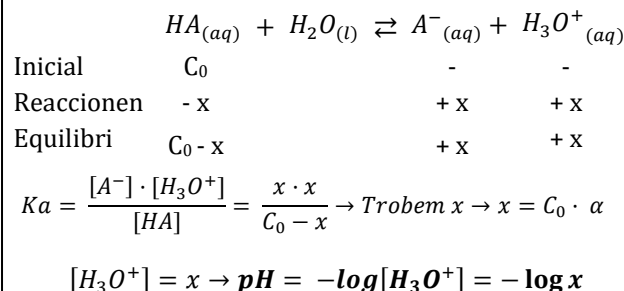
CÀLCUL DEL pH D'UN ÀCID FORT (Exemple: HCl)



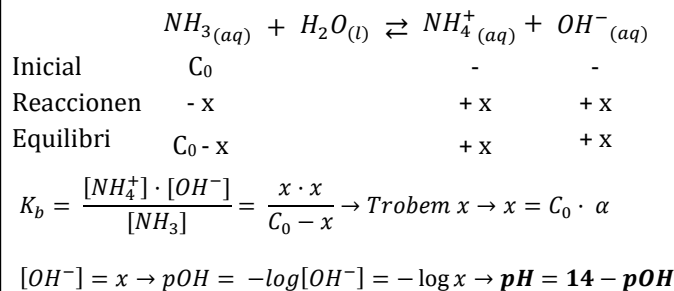
CÀLCUL DEL pH D'UNA BASE FORTA (Exemple: NaOH)



CÀLCUL DEL pH D'UN ÀCID FEBLE (Exemple: HA)

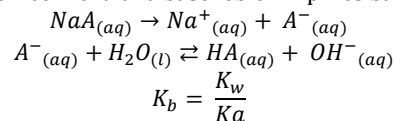


CÀLCUL DEL pH D'UNA BASE FEBLE (Exemple: NH₃)



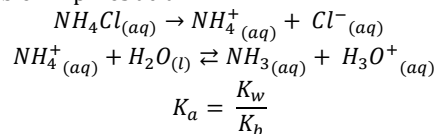
CÀLCUL DEL pH D'UNA SAL BÀSICA (Exemple: NaA)

Les sals bàsiques són combinacions d'una base forta + àcid feble. L'espècie que torna a reaccionar amb aigua és l'espècie que prové de l'àcid feble, en aquest cas el A⁻. Es calcula el pH com el d'una base feble. El pH és bàsic.



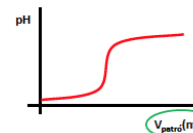
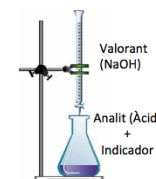
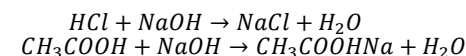
CÀLCUL DEL pH D'UNA SAL ÀCIDA (Exemple: NH₄Cl)

Les sals àcides són combinacions d'una base feble + àcid fort. L'espècie que torna a reaccionar amb aigua és l'espècie que prové de la base feble, en aquest cas el NH₄⁺. Es calcula el pH com el d'un àcid feble feble. El pH és àcid.



VOLUMETRIA

Una valoració àcid – base és un procés mitjançant el qual es determina la concentració d'un àcid o base d'una dissolució determinada, fent-lo reaccionar amb una dissolució d'àcid o base coneguda. La corba de valoració és la representació gràfica de la variació de pH en una volumetria en funció del volum del valorant afegit. Exemple de valoració d'àcid fort (HCl) i feble (CH₃COOH) + base forta (NaOH)



1. Inici de la valoració

No s'ha afegit NaOH. Es calcula el pH de l'àcid.

2. Abans del punt d'equivalència

S'ha afegit una mica de NaOH.

- Àcid Fort: el pH el dóna el sobrant d'àcid.

- Àcid Feble: Solució amortidora

3. En el punt d'equivalència

S'ha afegit la quantitat estequiomètrica de NaOH. Es calcula el pH de la sal

- Àcid Fort: NaCl sal neutre (pH = 7)

- Àcid Feble: NaA, càlcul de pH d'una sal bàsica.

- Àcid Feble: NaA, càlcul de pH d'una sal bàsica.

4. Després del punt d'equivalència

S'ha afegit excés de NaOH. El pH el dóna l'excés de NaOH.

ULL! Cada cop que s'afegeix valorant, s'ha de calcular la concentració.

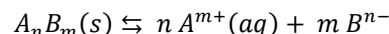
SOLUCIONS AMORTIDORES

Les solucions amortidores, també anomenades reguladores o tampó, són aquelles que no pateixen gairebé canvis en el seu pH davant de l'addició de quantitats moderades d'àcids o bases. El pH d'una dissolució amortidora es calcula amb l'equació de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pKa + \log \frac{[Base]}{[Àcid]} = pKa \pm 1$$

PRECIPITACIÓ

PREDICCIÓ DE FORMACIÓ DE PRECIPITATS



$$Q = [A^{m+}]_0^n \cdot [B^{n-}]_0^m \text{ i } Kps = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$$

$$\begin{cases} \text{Si } Q < Kps \rightarrow \text{no precipita} \\ \text{Si } Q > Kps \rightarrow \text{si precipita} \end{cases}$$

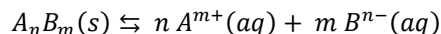
CÀLCUL DE LA SOLUBILITAT

s = solubilitat , **Kso = producte de solubilitat**

Si $s \downarrow \rightarrow$ més insoluble $\rightarrow$ Precipita abans

• Solubilitat en aigua

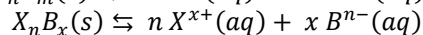
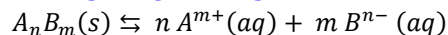
MÍNIMA S



$$Kso = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = (ns)^n \cdot (ms)^m$$

• Solubilitat en presència d'ió comú

DISMINUEIX LA S



$$Kso = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = (ns)^n \cdot (x \cdot C_0)^m$$

PRECIPITACIÓ FRACCIONADA

El fet que en una solució hi hagi diferents sòlids constituïts per un ió comú en tots ells i presentin productes de solubilitat diferents, permet la precipitació fraccionada. **Precipitarà primer l'ió que necessiti menys concentració del ió comú.**

REDISSOLUCIÓ DE PRECIPITATS

• Afegint NH_3 en el cas de sòlids de Ag

El NH_3 reacciona amb la plata i forma el complex $[Ag(NH_3)_2]^+$, i es redissol el precipitat.

• Afegint àcid fort en el cas de sòlids de OH^- i CO_3^{2-}

En el cas dels **hidròxids**, al afegir un àcid fort el H_3O^+ , reacciona amb el OH^- , formant H_2O .

En el cas del **carbonat**, l'àcid fort reacciona amb CO_3^{2-} , formant $CO_2 + H_2O$ (H_2CO_3).

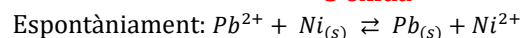
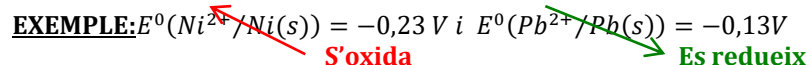
REDOX

CÀLCUL D'ESTATS O NOMBRE D'OXIDACIÓ

- La suma dels nombres d'oxidació ha de donar zero si l'espècie és neutra o el valor de la càrrega si és un ió.
- El nombre d'oxidació d'un àtom o ió monoatòmic és la seva càrrega
- L'oxigen té nombre d'oxidació -2, menys en els peròxids que té -1.
- L'hidrogen té nombre d'oxidació +1, menys en els peròxids que té -1.

PREDIR L'ESPONTANEÏTAT D'UNA REACCIÓ

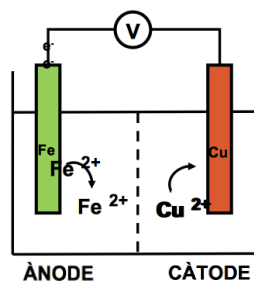
Quan $E^\circ \uparrow \rightarrow$ es produeix una reducció



PILES ELECTROQUÍMIQUES

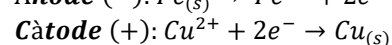
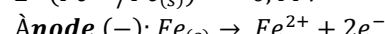
Dispositiu capaç de produir energia elèctrica a partir de reaccions químiques de redox.

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}} \begin{cases} \text{Càtode (+)} : \text{Reducció} \\ \text{Ànode (-)} : \text{Oxidació} \end{cases}$$

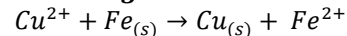


$$E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34 V$$

$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe(s)) = -0,44 V$$



Reacció global:



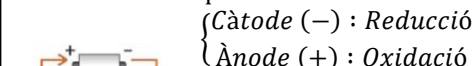
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{reducció}} - E^\circ_{\text{oxidació}}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{càtode}} - E^\circ_{\text{ànode}}$$

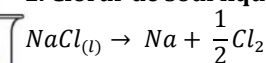
$$\Delta E^\circ = 0,34 - (-0,44) = 0,78 V$$

ELECTRÒLISIS

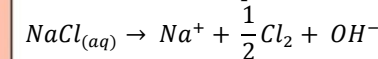
Les cel·les electrolítiques són cel·les on a través d'un corrent elèctric es poden produir reaccions redox. No són reaccions espontànies.



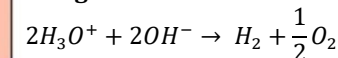
1. Clorur de sodi líquid



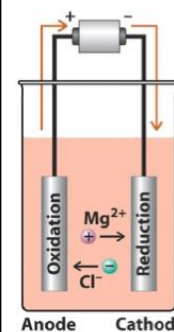
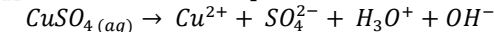
2. Clorur de sodi aquós



3. Aigua



4. Sulfat de coure aquós



FÓRMULES

$$W = -Q \cdot \Delta E^\circ$$

$$V = \frac{W}{Q}$$

$$W_{\text{màx}} = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ = \Delta G_r^\circ$$

$$I = \frac{Q}{t}$$

$$P = \frac{W}{t}$$

• Cu, Au, Ag + HCl $\rightarrow$ No reaccionen

• Cu, Au, Ag + $HNO_3 \rightarrow$ Reaccionen