

PIZZES i termodinàmica

- **Series capaç de fer una pizza i esbrinar quant de temps aguantarà calenta?**

D'una forma simplificada es pot dir que la clau resideix en el formatge (assoleix temperatures molt elevades i aguanta molt la calor), la capa d'aire i la de cartró (ambdues aïllants tèrmics).

El repte és trobar recipients mes aïllants i que per descomptat siguin reciclables.

Activitats

1. **El cafè és probablement la més universal de les preparacions aquoses que es consumeixen. Tenim 100 g de cafè a 15 °C i el posem al microones durant 1 minut per escalfar-lo. Quan acabem, en mesurem la temperatura i és de 75 °C. Si la calor específica del cafè és pràcticament la de l'aigua, quina és l'energia calorífica subministrada a aquesta preparació?**

Apliquem l'expressió:

$$Q = m c_e \Delta T$$

I obtenim:

$$Q_{\text{cafè}} = 0,1 \text{ kg} \cdot 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 60 \text{ K} = 25,116 \text{ kJ}$$

2. **Una de les maneres de coure el bacallà si en volem conservar les propietats organolèptiques és posar-lo en una bossa especial, fer-hi el buit i introduir-la en un bany d'aigua amb control de temperatura a 50 °C durant 14 minuts (l'aparell que s'utilitza s'anomena *Roner*).**

Quina és la calor subministrada a l'aigua del recipient per passar dels 20 °C inicials als 50 °C finals?

Dades: el recipient fa 50 cm de llarg, 30 cm d'ample i 30 cm d'alt, i l'aigua ocupa un 80 % de la capacitat total del recipient.

Primer calculem el volum del recipient:

$$V = 50 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm} = 45\,000 \text{ cm}^3$$

$$45\,000 \text{ cm}^3 = \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg aigua}}{1 \text{ L aigua}} \cdot \frac{80 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} = 36 \text{ kg aigua}$$

Apliquem l'expressió:

$$Q = m c_e \Delta T$$

I obtenim:

$$Q_{\text{aigua}} = 36 \text{ kg} \cdot 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 30 \text{ K} = 4520,88 \text{ kJ}$$

3. **La utilització de l'hidrogen com a combustible és una de les alternatives energètiques de futur. La baixa contaminació que provoca fa possible que s'utilitzi de manera massiva, si es troba una manera econòmica de fabricar-lo.**

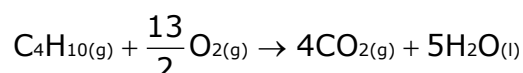
Calculeu la quantitat de calor generada per cada 100 g d'hidrogen.

Dades: la variació d'entalpia de la reacció és de $-285,8$ kJ per cada mol de H_2O format.

La reacció és: $2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$100 \text{ g H}_{2(\text{g})} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_{2(\text{g})}}{2 \text{ g H}_{2(\text{g})}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}_{(\text{l})}}{2 \text{ mol H}_{2(\text{g})}} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2\text{O}_{(\text{l})}} = -14 290 \text{ kJ}$$

4. El consum de gas butà com a combustible a les llars ha disminuït molt els darrers anys. La variació d'entalpia de la reacció de combustió del butà és $-2 878,3$ kJ/mol i la reacció és:



Calculeu la calor que s'intercanvia en el procés a volum constant i a 298 K.

La variació del nombre de mols gasosos és:

$$\Delta n = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}} = 4 - (6,5 + 1) = -3,5$$

Sabem que $Q_p = Q_v + p \Delta V$ i que $\Delta H = Q_p$. Per tant:

$$Q_v = \Delta H - p \Delta V$$

Calculem $p \Delta V$:

$$p \Delta V = \Delta n RT$$

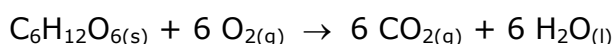
$$p \Delta V = -3,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K} = -8 667,33 \text{ J} = -8,67 \text{ kJ}$$

$$Q_v = \Delta H - p \Delta V = -2 878,3 \text{ kJ} - (-8,67 \text{ kJ}) = -2869,63 \text{ kJ}$$

5. El règim estipulat per a una persona d'uns 60 kg és de 2 000 kcal/dia, que s'anomenen també *calories nutricionals*. A quans grams de glucosa equivalen?

Dades: la variació d'entalpia de la reacció de combustió de la glucosa és de $-2 811,89$ kJ per cada mol de glucosa transformat; 1 kcal = 4,18 kJ

La reacció és:

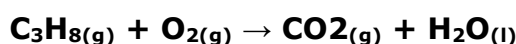
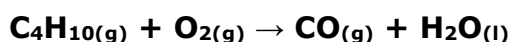


$$2 000 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 8 360 \text{ kJ}$$

$$8360 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{2811,89 \text{ kJ}} = 2,97 \text{ mol glucosa}$$

$$2,97 \text{ mol glucosa} \cdot \frac{180 \text{ g glucosa}}{1 \text{ mol glucosa}} = 534,6 \text{ g glucosa}$$

6. El butà i el propà són dos combustibles gasosos utilitzats en la indústria i la llar. Les reaccions no ajustades de combustió d'aquests gasos són les següents:



Ajusta les reaccions. Calcula l'entalpia de combustió estàndard del butà i del propà a pressió constant.

Dades: Entalpies estàndard de formació a 25 °C:

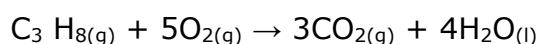
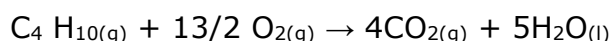
$$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{(l)} = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_{2(g)} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{C}_4\text{H}_{10(g)} = -126,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{C}_3\text{H}_{8(g)} = -103,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Primer ajustem les reaccions:



Seguidament, vegem com determinar l'entalpia de combustió estàndard, sabent que l'entalpia de la reacció de combustió es calcula com segueix:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum np \Delta H^\circ_f \text{ productes}) - (\sum nr \Delta H^\circ_f \text{ reactius})$$

$$\begin{aligned} \text{Butà: } \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [4 \times \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 5 \times \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O})] - [1 \times \Delta H^\circ_f (\text{C}_4\text{H}_{10})] = \\ &= [4 \times (-393,5) + 5 \times (-285,8)] - [1 \times (-126,2)] = \\ &= -2876,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_4\text{H}_{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Propà: } \Delta H^\circ_{\text{reacció}} &= [3 \times \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O})] - [1 \times \Delta H^\circ_f (\text{C}_3\text{H}_8)] = \\ &= [3 \times (-393,5) + 4 \times (-285,8)] - [1 \times (-103,8)] = \\ &= -2219,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

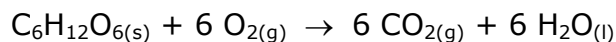
- 7. La glucosa és un glúcid de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ que en nomenclatura culinària s'anomena *dextrosa*. Quina és l'entalpia de formació de la glucosa?**

Dades: L'entalpia de reacció de combustió de la glucosa és de $-2811,89 \text{ kJ}$ per cada mol de glucosa transformat.

$$\Delta H^\circ_f \text{CO}_{2(g)}: -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{(l)}: -285,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacció de combustió de la glucosa és:



$$\Delta H^\circ_r = [6 \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 6 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O})] - \Delta H^\circ_f (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$-2811,89 = [6(-393,5) + 6(-285,6)] - \Delta H^\circ_f (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 2811,89 - 2361 - 1713,6 = -1262,71 \text{ kJ/mol}$$

- 8. El benzè és un compost perillós, ja que emet vapors tòxics que poden produir trastorns en l'aparell respiratori i nerviós. Sabent que les entalpies de formació del benzè, del diòxid de carboni i de l'aigua són $48,95 \text{ kJ/mol}$,**

–393,5 kJ/mol i –285,8 kJ/mol, respectivament, calculeu l'energia que es desprèn quan es cremen els 20 kg de benzè que conté una bombona.

La reacció és $\text{C}_6\text{H}_{6(l)} + \frac{15}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow 6\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$$\Delta H_f^\circ = [6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

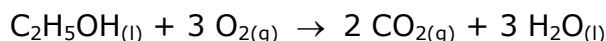
$$\Delta H_r^\circ = [6(-393,5) + (-285,8)] - 48,95$$

$$\Delta H_r^\circ = -2361 - 857,4 - 48,95 = -3267,35 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{-3267,35 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot 20\,000 \text{ g} = -837\,782,05 \text{ kJ}$$

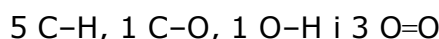
- 9. L'alcohol etílic és emprat com a combustible per fer fondues de formatge, xocolata i carn. Calculeu l'energia alliberada en cremar 92 g d'etanol a partir de les dades d'energies d'enllaç de la taula 2.3.**

L'equació química corresponent a la reacció de combustió és:

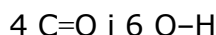


Si tenim en compte les estructures de les molècules de reactius i productes i l'estequiometria de la reacció:

Nombre de mols d'enllaços trencats:



Nombre de mols d'enllaços formats:



Apliquem la fórmula següent:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = \Sigma (\text{energia enllaços trencats}) - \Sigma (\text{energia enllaços formats})$$

$$\Delta H_r^\circ = 5 \cdot 414 + 352 + 528 + 3 \cdot 498 - (4 \cdot 715 + 6 \cdot 528)$$

$$\Delta H_r^\circ = -1\,584 \text{ kJ/mol}$$

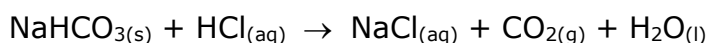
L'entalpia estàndard de combustió de l'etanol varia lleugerament si es calcula a partir de les entalpies de formació dels seus components.

$$92 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{-1584 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 2474 \text{ kJ}$$

- 10. L'acidesa gàstrica és provocada per la producció excessiva de HCl. Això ocasiona moltes molèsties. Per tal d'eliminar-les, un dels compostos que s'utilitza és l'hidrogencarbonat de sodi (popularment anomenat *bicar- bonat*).**

Indiqueu si la reacció produïda és entròpicament favorable.

L'equació química corresponent a la reacció és:



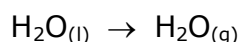
Dels reactius, un es troba en estat sòlid i l'altre en dissolució aquosa, mentre que els productes es troben en dissolució aquosa, en estat gasós o líquid. Això comporta un augment de desordre en les molècules que inicialment estaven més ordenades i, per tant, $\Delta S > 0$

11. Indiqueu raonadament si els processos següents representen un augment o una disminució de l'entropia del sistema:

- a) L'obtenció de l'aigua (gas) a partir de l'hidrogen i de l'oxigen gasosos.**
A partir de dues molècules d'hidrogen i una d'oxigen s'obtenen dues molècules d'aigua i, per tant, podem dir que s'ordenen (variació d'entropia negativa).
- b) La sublimació del iode quan passa de sòlid a gas.**
Quan el iode passa de sòlid a gas es desordena, és a dir, la variació d'entropia és positiva.
- c) La descomposició del peròxid d'hidrogen, H_2O_2 , en aigua i oxigen.**
Es produeix un gas i, per tant, augmenta l'entropia.
- d) La dissolució d'oxigen gas en aigua.**
Disminueix l'entropia perquè l'oxigen gas queda atrapat (dissolt en l'aigua).
- e) La formació de proteïnes a partir d'aminoàcids.**
Disminueix l'entropia perquè les molècules petites i, per tant, més desordenades, s'ordenen formant una molècula gran complexa.

12. Amb les dades de la taula 1.4, justifiqueu quantitativament si l'evaporació d'aigua líquida és entròpicament favorable.

L'equació química corresponent a la reacció és:



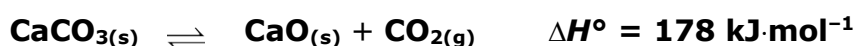
Si apliquem la fórmula:

$$\Delta S^\circ_r = \sum n_p \Delta S^\circ_p - \sum n_r \Delta S^\circ_r$$

$$\Delta S = 184 - 70 = 114 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

Per tant, és entròpicament favorable, tal com ja podem pronosticar qualitativament, en produir-se un augment del desordre.

13. El carbonat de calci es descompon, en condicions estàndards i a 25 °C, segons la reacció següent:



Si l'entropia estàndard d'aquesta reacció (ΔS°) és $165 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

- a) Calculeu l'energia lliure estàndard de la reacció a 25 °C. Raoneu si la reacció és espontània en condicions estàndard i a 25 °C.**

L'energia lliure (ΔG) la podem calcular en condicions estàndards i a 25 °C:

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

$$\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 165 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 165 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = (178) - (298 \cdot 165 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ = 128,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (o } 128\,830 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G^\circ > 0. \text{ Reacció no espontània}$$

- b) Quina temperatura mínima s'ha d'aconseguir perquè el CaCO_3 sòlid es descompongui en condicions estàndards? Considereu que ΔS° i ΔH° no varien amb la temperatura.

Perquè sigui espontània: $\Delta G^\circ < 0$

Cal buscar la temperatura en què: $\Delta G^\circ = 0$.

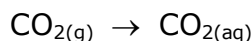
$$\Delta G^\circ = \Delta^\circ - T \Delta S^\circ \quad 0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178}{165 \cdot 10^{-3}}$$

$T = 1079 \text{ K}$ (temperatura mínima perquè sigui espontània)

14. Justifiqueu termodinàmicament que el cava s'hagi de beure molt fred.

En la producció del cava es forma internament diòxid de carboni, que queda dissolt en el líquid segons la reacció:



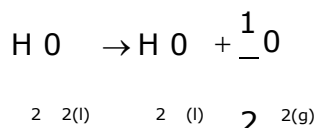
El procés és entròpicament desfavorable, $\Delta S < 0$, perquè el CO_2 està més ordenat en dissolució aquosa que no pas en estat gasós quan forma part de l'aire. El procés, per tant, ha de ser exotèrmic, $\Delta H < 0$, perquè, si no, no es produiria mai.

Però perquè la reacció sigui espontània ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$), el valor de ΔH ha de ser més gran que el del terme $T \cdot \Delta S$, ($\Delta H > T \Delta S$). És a dir, s'ha de minimitzar el terme desfavorable, $T \Delta S$, la qual cosa s'afavoreix disminuint la temperatura.

Per tant, a temperatures baixes el gas està més dissolt en el líquid i s'evita que en obrir el cava el gas desaparegui ràpidament.

15. Amb les dades de les entalpies lliures de formació que figuren a la taula 2.6, justifiqueu quantitativament si la descomposició de l'aigua oxigenada (peròxid d'hidrogen) en aigua i oxigen és espontània.

La reacció que es produeix és:



Apliquem l'expressió:

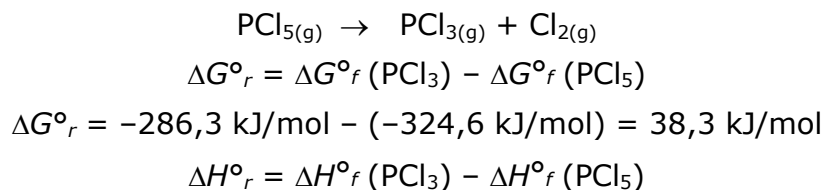
$$\Delta G^\circ_R = \sum n_p \Delta G^\circ_{fp} - \sum n_r \Delta G^\circ_{fr}$$

$$\Delta G^\circ_R = -237,2 - (-120,4) = -116,8 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, la reacció és espontània.

16. El pentaclorur de fòsfor es transforma en triclorur de fòsfor i clor. Consulta les taules de ΔG°_f i ΔH°_f . A partir de quina temperatura és possible la reacció?

La reacció que es produeix és:



$$\Delta H^\circ_r = -305,97 \text{ kJ/mol} - (-398,77 \text{ kJ/mol}) = 92,8 \text{ kJ/mol}$$

Cal buscar el valor de ΔS°_r aplicant l'expressió:

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

$$38,3 \text{ kJ/mol} = 92,8 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot \Delta S^\circ_r$$

$$\Delta S^\circ = 0,18289 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)} = 182,89 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

Per calcular a partir de quina temperatura és possible la reacció, aplicarem les condicions límit:

$$\Delta G^\circ_f = 0$$

Així:

$$0 = 92,8 - T \cdot (0,18289)$$

$$T = 507,4 \text{ K} = 234,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

Activitats finals

1. La massa d'aigua d'una piscina rectangular de dimensions $20 \times 10 \times 1,5$ m s'escalfa durant un dia d'estiu des de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ fins a $28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si la calor específica de l'aigua és $4,186\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, quina quantitat de calor subministra el Sol a aquesta massa d'aigua? (Suposem que la piscina està totalment plena.)

Aigua:

$$20\text{ m} \cdot 10\text{ m} \cdot 1,5\text{ m} = 300\text{ m}^3 = 3 \cdot 10^5\text{ dm}^3 = 3 \cdot 10^5\text{ kg aigua}$$

Calor:

$$Q = m \cdot C_e \cdot T = 3 \cdot 10^5\text{ kg} \cdot 4,186\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}) \cdot (28 - 20)^{\circ}\text{C}$$
$$Q = 1,00464 \cdot 10^7\text{ kJ}$$

2. El reciclatge del vidre va ser el primer a introduir-se en l'esquema de la recollida selectiva. La raó és força evident: la transformació en vidre nou és relativament senzilla; només cal netejar-lo, fondre'l i tornar-lo a utilitzar.

Si tenim una tona de vidre a una temperatura de $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ i l'hem d'escalfar per fondre'l fins a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, quina calor cal subministrar en aquest procés només per escalfar el vidre?

La calor específica del vidre és $0,84\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.

Calor:

$$Q = m \cdot C_e \cdot T = 1\,000\text{ kg} \cdot 0,84\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}) \cdot (800 - 18)^{\circ}\text{C}$$
$$Q = 656\,880\text{ kJ}$$

3. Els cotxes de quatre cilindres són molt habituals. Considerem que en un model hipotètic cada cilindre té un radi de 4 cm , l'èmbol fa un recorregut de $9,95\text{ cm}$ i sobre els quatre cilindres s'efectua una pressió exterior de $2,5 \cdot 10^5\text{ Pa}$.

- a) Quin és el cubicatge del vehicle?

Calculem el cubicatge del vehicle:

$$\text{Volum cilindre} \cdot \text{nre. cilindres} = (42 \cdot 9,95)\text{ cm}^3 \cdot 4\text{ cilindres} = 2000\text{ cm}^3$$

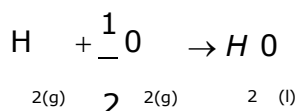
- b) Quin és el treball realitzat en un moviment dels èmbols de cada cilindre?

El treball que fa cada cilindre en un moviment de l'èmbol és:

$$\text{Volum d'1 cilindre} = 500\text{ cm}^3 = 500 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 = 5 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3$$

$$W = F \cdot x = p \cdot V = 2,5 \cdot 10^5\text{ Pa} \cdot 5 \cdot 10^{-4}\text{ m}^3 = 125\text{ J}$$

4. La calor de formació de l'aigua líquida a pressió constant i en condicions estàndards és $-285,8 \text{ kJ/mol}$. Quina és la calor de formació a volum constant?



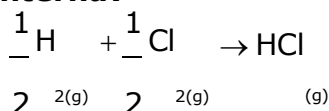
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = -285,8 \cdot 10^3 \text{ J} - (-1,5) \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = -282,08 \text{ kJ/mol}$$

5. L'entalpia de formació del HCl en condicions estàndards és $92,21 \text{ kJ/mol}$. Quin és el valor de l'energia interna?



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{f(\text{productes})} - \Delta H^\circ_{f(\text{reactius})} = 92,21 \text{ kJ/mol} - 0 - 0$$

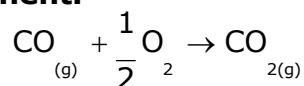
$$\Delta H^\circ_r = 92,21 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T = \Delta U + (0 \cdot 8,314 \cdot 298)$$

$$\Delta U = 92,21 \text{ kJ/mol}$$

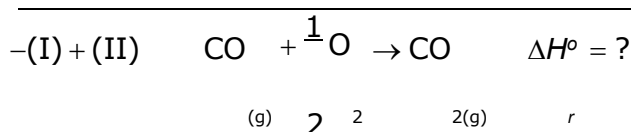
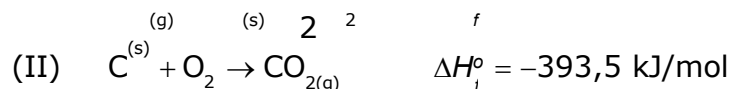
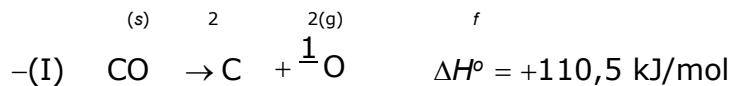
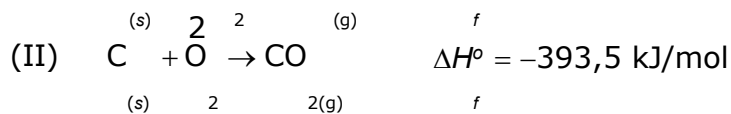
6. El monòxid de carboni és un gas tòxic que per reacció amb l'oxigen es pot transformar, en unes condicions determinades, en diòxid de carboni. Sabem que les entalpies de formació del CO i del CO₂ són, respectivament, $-110,5 \text{ kJ/mol}$ i $-393,5 \text{ kJ/mol}$.

- a) Escriuiu l'equació corresponent.



- b) Calculeu la calor a pressió i a volum constants en condicions estàndards.

Per calcular la calor a pressió i volum constants necessitem aplicar la llei de Hess. Cal tenir en compte que les entalpies de formació estan mesurades a pressió constant:



$$\Delta H_r^\circ = -110,5 \text{ kJ/mol} - 393,5 \text{ kJ/mol} = -283 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_p = \Delta H_r^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$$

La calor a volum constant es calcula de la manera següent:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

En condicions estàndards, $T = 298 \text{ K}$ i, en aquest cas, la variació de mols gasosos és $-0,5$:

$$Q_v = Q_p - \Delta n \cdot R \cdot T$$

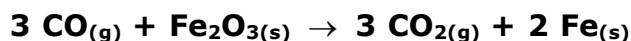
$$Q_v = -283\,000 \text{ J} - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 = -281\,761 \text{ J}$$

$$Q_v = -281,76 \text{ kJ/mol}$$

c) Indiqueu si la reacció és endotèrmica o exotèrmica, i per què.

La reacció és exotèrmica perquè desprèn calor.

7. Calculeu l'entalpia estàndard corresponent al procés següent:



$$\Delta H_f (\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) = -824 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f (\text{CO}_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

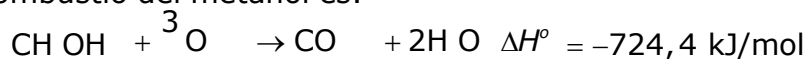
$$\Delta H_r^\circ = 3 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - [3 \Delta H_f^\circ (\text{CO}) + \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3)]$$

$$\Delta H_r^\circ = 3(-393,5) - [3(-110,5) + (-824)]$$

$$\Delta H_r^\circ = -1180,5 + 331,5 + 824 = -25 \text{ kJ}$$

8. L'entalpia de la combustió del metanol, CH_3OH , a 298 K és de $-724,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculeu l'entalpia de formació del metanol sabent que les de formació del diòxid de carboni i de l'aigua són, respectivament, $-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ i $-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La reacció de combustió del metanol és:



$$\Delta H^\circ_c = [\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

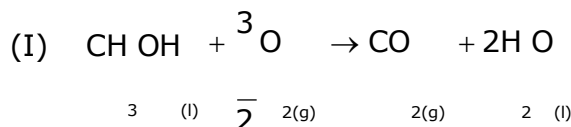
$$-724,4 = [-393,5 + 2(-285,8)] - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}) = 724,4 - 393,5 - 571,6 = -240,7 \text{ kJ/mol}$$

9. El metanol s'anomena col·loquialment *alcohol de cremar*. Si per encendre una foguera de Sant Joan comprem un recipient que en conté 900 g, quanta energia desprèn el metanol?

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,01 + (4 \cdot 1,01) + 16 = 32,05 \text{ g/mol}$$

La reacció de combustió del metanol és:



Considerem que l'aigua es condensa i allibera la calor de condensació.

A les taules trobem que les calors de formació d'aquests compostos són:

$$\Delta H^\circ_f(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -238,7 \text{ kJ/mol}$$

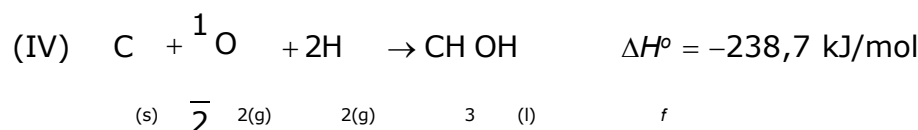
$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{O}_{2(g)}) = 0$$

En estat molecular, la calor de formació de l'oxigen és zero.

Escrivim les reaccions de formació de cada compost:



La combinació d'aquestes reaccions, aplicant la llei de Hess, per obtenir la reacció (I) és:

$$-(\text{IV}) + (\text{II}) + 2(\text{III}) = 238,7 - 393,5 - (2 \cdot 285,8) = -726,4 \text{ kJ/mol metanol}$$

Calculem els mols de metanol que hi ha en el recipient que hem comprat:

$$\frac{900 \text{ g metanol}}{32,5 \text{ g/mol}} = 28,08 \text{ mol metanol}$$

Finalment, ja podem calcular la calor de combustió que ha després:

$$28,08 \text{ mol metanol} \cdot 726,4 \text{ kJ/mol} = 20\,397,3 \text{ kJ/mol (o bé } -20\,397,3 \text{ kJ/mol)}$$

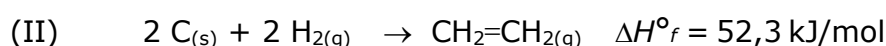
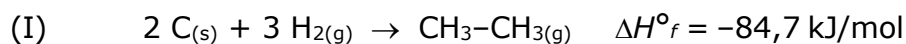
10. La reacció d'obtenció de l'etilè o etè a partir de l'età es produeix segons l'equació següent:



L'etilè és un gas molt utilitzat industrialment per fer plàstics (polietilè), productes intermedis per a farmàcia, perfumeria, etc. Si sabem que les entalpies de formació de l'età i l'etè són, respectivament, $-84,7$ i $52,3$ kJ/mol en condicions estàndards:

a) Es tracta d'una reacció exotèrmica o endotèrmica?

La reacció de deshidrogenació és:



Apliquem la llei de Hess i obtenim que:

$$\Delta H^\circ_r = (-\text{I}) + (\text{II}) = -84,7 + 52,3 = +137 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, és una reacció endotèrmica.

b) Quina és la calor a volum constant?

La calor a volum constant és la variació d'energia interna, i es pot calcular a partir de:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U = 137\,000 \text{ J/mol} - 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = 134,52 \text{ kJ/mol etilè}$$

c) Si disposem de 105 kJ, nets de pèrdues d'energia, quants quilograms d'etilè podem preparar?

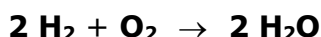
Si disposem de 105 kJ nets d'energia podem fabricar:

$$105 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol de etilè}}{134,52 \text{ kJ}} \cdot \frac{28,06 \text{ g etilè}}{1 \text{ mol etilè}} = 21,90 \text{ g d'etilè}$$

11. Els cotxes vells tenen els pistons balders, ja que no ajusten bé amb les parets del cilindre. Això provoca una combustió imperfecta. En la combustió es crema, a més de benzina o gasoil, oli de motor. Quins tipus de contaminació et sembla que provoquen aquests automòbils?

Es produeix massa CO, gas força més contaminant que el CO₂. També s'aboca oli lubricant mal cremat i es malgasta combustible, ja que se n'ha de cremar més per fer el mateix treball. A més, es produeixen quantitats petites de gasos nitrosos.

12. Quan es forma aigua segons la reacció següent:



s'obté molta calor. Et sembla que és a causa de la combustió de l'hidrogen? Raoneu-ho.

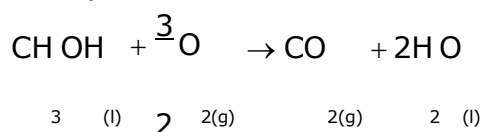
Sí, ja que és una reacció fortament exotèrmica:

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

13. En la combustió d'1 g de metanol, CH₃OH_(l), a 298 K i a volum constant, s'alliberen 22,6 kJ d'energia en forma de calor. Calculeu en kJ/mol les entalpies estàndards de combustió i de formació del metanol líquid.

Dades: $\Delta H^\circ_f (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$



$$\frac{22,6 \text{ kJ}}{1 \text{ g metanol}} \cdot \frac{32 \text{ g metanol}}{1 \text{ mol metanol}} = 723,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = -723,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_r = -723,2 + (1 - 1,5) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298$$

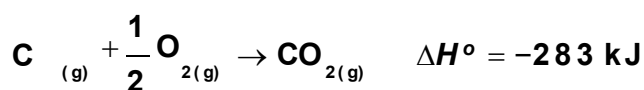
$$\Delta H^\circ_r = -724,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_r = [\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) -$$

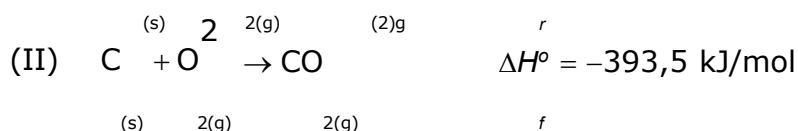
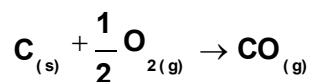
$$724,4 = [-393,5 - 2 \cdot 285,8] - \Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -240,7 \text{ kJ/mol}$$

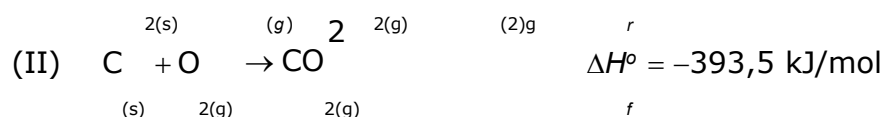
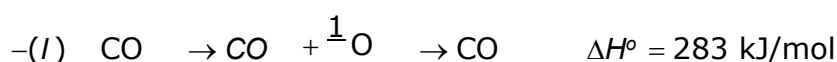
14. Sabem les variacions d'entalpia de les reaccions següents:



- a) Calculeu, mitjançant l'aplicació de la llei de Hess, l'entalpia de la reacció:



Combinant les dues equacions anteriors obtenim:



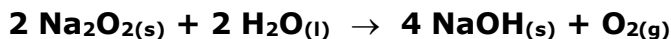
Sumem aquestes dues darreres equacions:



- b) Calculeu el volum d'oxigen, en condicions normals, que ha de reaccionar amb un excés de carboni sòlid perquè s'alliberin 451 kJ en la formació de monòxid de carboni segons la reacció de l'apartat a)

$$451 \text{ kJ} \cdot \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{110,5 \text{ kJ}} \cdot \frac{22,4 \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 45,71 \text{ L O}_2$$

15. El peròxid de sodi, Na_2O_2 , s'utilitza com a blanquejant en la indústria de la cel·lulosa i de la fusta, i també com un oxidant enèrgic. La reacció que es produeix és:



Les entalpies estàndards de formació ΔH°_f dels productes següents són:

$$\Delta H^\circ_f (\text{NaOH}_{(s)}) = -426,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{Na}_2\text{O}_{2(s)}) = -511,7 \text{ kJ/mol}$$

Si tenim 10,0 g de Na_2O_2 , digueu quina quantitat de calor s'allibera:

- a) 7,17 kJ b) 13,78 kJ c) 23,84 kJ
d) 47,68 kJ e) 537 kJ f) 688 kJ

La reacció que es produeix és: $2 \text{Na}_2\text{O}_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 4 \text{NaOH}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

Calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H^\circ_r = [4(-426,7)] - [2(-285,8) + 2(-511,7)]$$

$$\Delta H^\circ_r = -111,8 \text{ kJ/2 mol Na}_2\text{O}_{2(s)} = -55,9 \text{ kJ/mol Na}_2\text{O}_{2(s)}$$

$$\Delta H^\circ_r = [4(-426,7)] - [2(-511,7)]$$

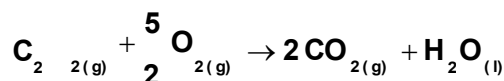
$$\Delta H^\circ_r = -111,8 \text{ kJ/2 mol Na}_2\text{O}_{2(s)} = -55,9 \text{ kJ/mol Na}_2\text{O}_{2(s)}$$

$$10 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}}{78 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)}} \cdot \frac{-55,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}} = -7,17 \text{ kJ}$$

$$\frac{10 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)}}{78 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}} \cdot \frac{-55,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}} = -7,17 \text{ kJ}$$

La resposta correcta és la a).

16. Calculeu l'energia calorífica que s'allibera en la combustió de 50 dm³ d'acetilè, C_2H_2 , mesurats a 25 °C i 101,3 kPa. La reacció de combustió és:

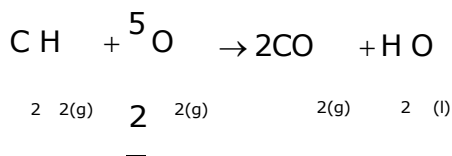


Dades: $\Delta H^\circ_f (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 226,8 \text{ kJ/mol}$$

La reacció que es produeix és:



Calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H^\circ_r = [2(-393,5) + (-285,8)] - [226,8]$$

$$\Delta H^\circ_r = -1299,6 \text{ kJ/mol etí}$$

Tenint en compte que $101,3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$, apliquem l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$pV = nRT$$

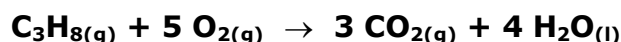
$$1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L} = n \cdot 0,082 \text{ (atm}\cdot\text{L)/(K}\cdot\text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$n = 2,04532 \text{ mol etí}$$

Finalment calculem l'energia que s'allibera:

$$2,04532 \text{ mol etí} \cdot \frac{1 \text{ 299,6 kJ}}{1 \text{ mol etí}} = 2658,1 \text{ kJ}$$

- 17. Calculeu l'energia obtinguda en la combustió d'1 m³ de propà, C₃H₈, a temperatura i pressió constants de 298 K i 101,3 kPa. La reacció és:**



Les entalpies estàndards de formació són:

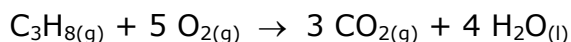
$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) = -103,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

Calculeu també el volum d'aire necessari en la combustió d'1 m³ de propà, si sabem que tots els gasos es mesuren en les mateixes condicions de pressió i temperatura, i que l'aire conté un 20 % en volum d'oxigen.

La reacció de combustió del propà és:



Tot seguit calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H^\circ_r = [3(-393,5) + 4(-285,8)] - (-103,8)$$

$$\Delta H^\circ_r = -1180,5 - 1143,2 + 103,8$$

$$\Delta H^\circ_r = -2219,9 \text{ kJ/mol}$$

Finalment, esbrinem el volum d'aire necessari per cremar 1 m³ de propà:

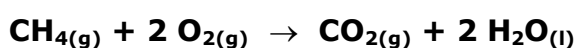
$$1 \text{ m}^3 \text{ propà} \cdot \frac{5 \text{ m}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ propà}} \cdot \frac{100 \text{ m}^3 \text{ aire}}{20 \text{ m}^3 \text{ O}_2} = 25 \text{ m}^3 \text{ aire}$$

Nota: La solució de llibre $\Delta H^\circ_f = 90 \text{ 808,3 kJ}$ no correspon a aquesta activitat.

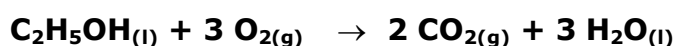
18. Per obtenir energia, disposem de diversos materials combustibles: metà (CH₄), etanol (C₂H₅OH) i octà (C₈H₁₈). Si tenim en compte la rendibilitat energètica del procés de combustió i suposem un cost idèntic per unitat de massa per a cada substància, indica quina proposició és correcta.

- a) El metà és més car que l'etanol.
- b) El metà és més car que l'octà.
- c) L'octà és més car que l'etanol.
- d) L'octà és més barat que l'etanol i més car que el metà.
- e) L'octà és més car que l'etanol i que el metà.

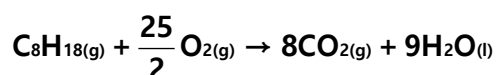
Dades: Les variacions d'entalpia estàndards corresponents a les reaccions de combustió són:



$$\Delta H^\circ_c = -890,2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_c = -1363 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ_c = -5473,3 \text{ kJ}$$

Calculem l'energia obtinguda en cremar 1 mol de metà:

$$\frac{-890,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol metà}} \cdot \frac{1 \text{ mol metà}}{16 \text{ g metà}} = -55,64 \text{ kJ/g metà}$$

Procedim de la mateixa manera per a l'etanol:

$$\frac{-1363 \text{ kJ}}{1 \text{ mol etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}} = -29,63 \text{ kJ/g etanol}$$

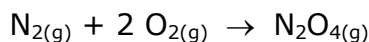
I per a l'octà:

$$\frac{-5473,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol octà}} \cdot \frac{1 \text{ mol octà}}{114 \text{ g octà}} = -48 \text{ kJ/g octà}$$

La resposta correcta és la d). L'octà és més barat que l'etanol i més car que el metà.

19. La variació d'entalpia estàndard de formació del tetraòxid de dinitrogen gas, N_2O_4 , val $\Delta H^\circ_f = 9,16 \text{ kJ/mol}$. Calculeu la variació d'energia interna ΔU corresponent.

La reacció de formació del tetraòxid de dinitrogen és:



$$\Delta H^\circ_f = 9,16 \text{ kJ/mol}$$

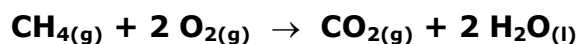
Calculem la variació d'energia interna:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n \cdot R \cdot T = 9,16 - [(-2) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

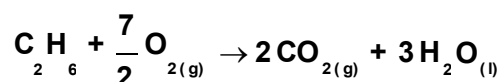
$$\Delta U^\circ = 9,16 + 4,96 = 14,12 \text{ kJ/mol}$$

20. Un gas natural té la composició següent: 76 % de metà (CH_4), 23 % d'età (C_2H_6) i 1 % de nitrogen (N_2). Si suposem que en la combustió es forma només CO_2 gas i H_2O líquida, i que el nitrogen roman intacte, calculeu l'energia que es desprèn en la combustió d'un metre cúbic de gas natural en condicions estàndards.

Les variacions d'entalpia estàndard de combustió del metà i de l'età són, respectivament:



$$\Delta H^\circ_c = -890,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_c = -1559,7 \text{ kJ/mol}$$

La composició del gas natural és del 76 % de CH_4 , 23 % de C_2H_6 i 1 % de N_2 . Els percentatges es mantenen encara que variï la temperatura.

$$PV = nRT$$

$$101\,300 \cdot 0,760 = n \cdot 8,31 \cdot 298 ; n = 31,08 \text{ mol de metà}$$

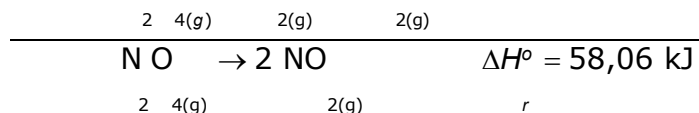
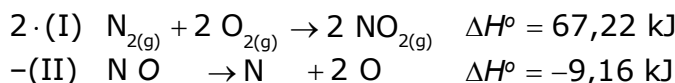
$$101\,300 \cdot 0,230 = n \cdot 8,31 \cdot 298 ; n = 9,4 \text{ mol d'età}$$

$$\text{Energia metà} = 31,08 \cdot 890,2 = -27\,667,4 \text{ kJ}$$

$$\text{Energia età} = 9,4 \cdot 1559,7 = -14\,661,18 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = -42\,328,6 \text{ kJ}$$

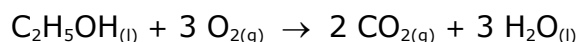
Apliquem la llei de Hess:



24. En cremar 1 g d'etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, es desprenen 29,713 kJ. Quina és l'entalpia de formació de l'alcohol etílic?

$$\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$



Passem les dades a kJ/mol:

$$\Delta H^\circ_c (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1366,8 \text{ kJ/mol}$$

En la reacció de combustió de l'etanol es desprenen 1366,8 kJ/mol en forma de calor i, per tant, la variació d'entalpia de la reacció de combustió és:

$$\Delta H^\circ_r = -1366,78 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_r = [2 \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2) + 3 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O})] - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$-1366,8 = [2(-393,5) + 3(-285,8)] - \Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

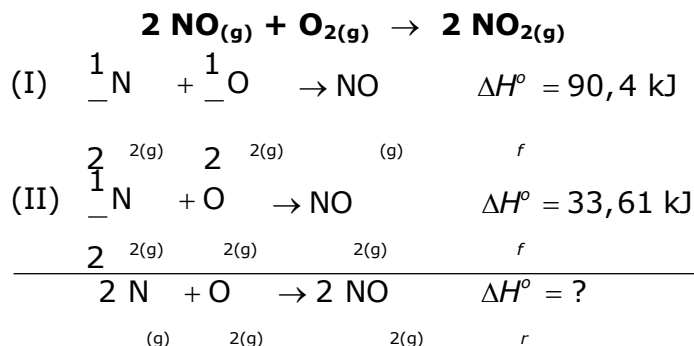
$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,6 \text{ kJ/mol}$$

La variació d'entalpia de la reacció de formació de l'etanol és negativa, és a dir, és una reacció exotèrmica.

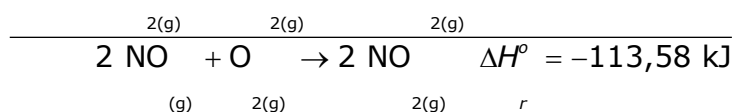
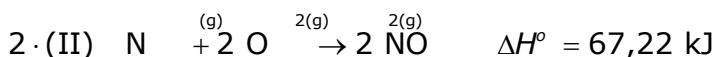
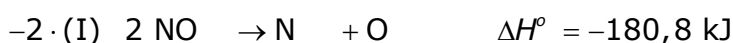
Nota: el resultat del llibre, 277,6 kJ/mol, ha de dur el signe negatiu, com aquí.

25. A les taules trobem que l'entalpia de formació del monòxid de nitrogen, NO, val $\Delta H^\circ_f = 90,4 \text{ kJ/mol}$ i que l'entalpia de formació del diòxid de nitrogen, NO_2 , val $\Delta H^\circ_f = 33,61 \text{ kJ/mol}$.

Aplicant la llei de Hess, calculeu la variació d'entalpia de la reacció que transforma el monòxid en diòxid segons:



Apliquem la llei de Hess:



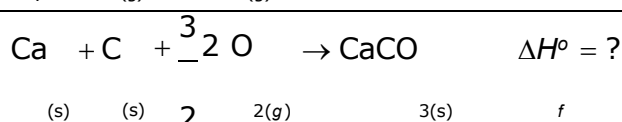
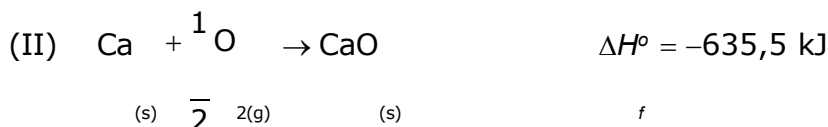
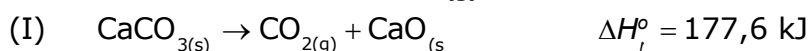
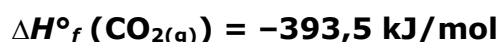
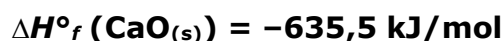
26. La variació d'entalpia estàndard de la descomposició del carbonat de calci segons la reacció:



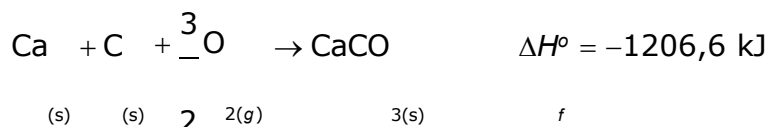
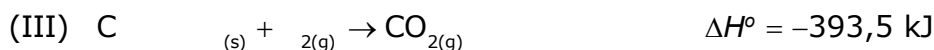
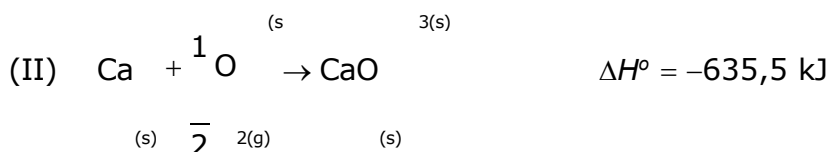
és de 177,6 kJ/mol.

Calculeu l'entalpia estàndard de formació del $\text{CaCO}_{3(s)}$.

Les entalpies estàndards de formació són:



Apliquem la llei de Hess:



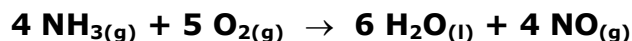
El problema també es pot resoldre mitjançant les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ_f = 177,6 = [(-393,5) + (-635,5)] - \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)})$$

$$\Delta H^{\circ}_f (\text{CaCO}_{3(s)}) = -1206,6 \text{ kJ}$$

1 Termodinàmica química

27. A partir de l'energia estàndard de formació de l'amoníac, $\text{NH}_{3(g)}$, de l'aigua, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, i de l'òxid de nitrogen, $\text{NO}_{(g)}$, calculeu la variació d'entalpia estàndard de la reacció:

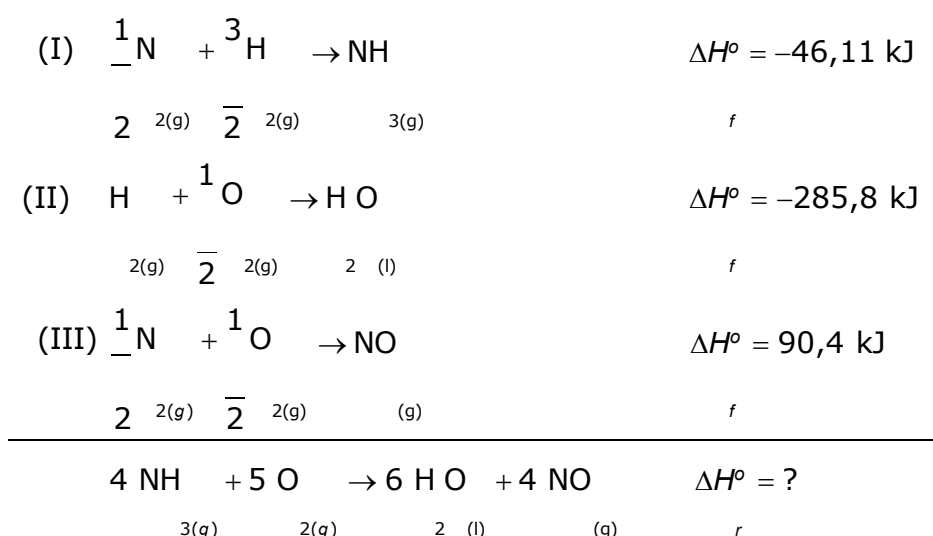


La reacció es produeix a 298 K i 101,3 kPa. Indica si és endotèrmica o exotèrmica.

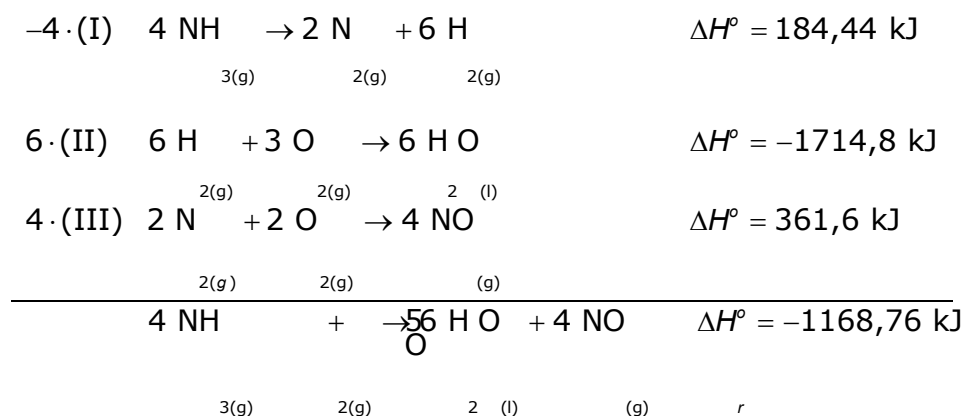
Dades: $\Delta H^\circ_f (\text{NH}_{3(g)}) = -46,11 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H^\circ_f (\text{NO}_{(g)}) = 90,4 \text{ kJ/mol}$



Apliquem la llei de Hess:



L'energia que s'obté per cada mol de NH_3 que reacciona és:

$$\frac{-1168,76 \text{ kJ}}{4 \text{ mol NH}_3} = -292,19 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, la reacció és exotèrmica i $\Delta H^\circ_r = -292,19 \text{ kJ/mol}$.

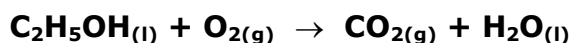
El problema també es pot resoldre directament mitjançant les entalpies de formació:

1 Termodinàmica química

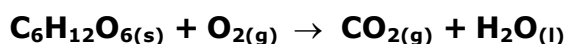
$$\Delta H^\circ_r = [6(-285,8) + 4(90,4)] - [4(-46,11) + 5 \cdot 0]$$

$$\Delta H^\circ_r = -1\,168,76 \text{ kJ per a 4 mol NH}_3$$

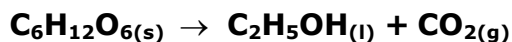
28. La variació d'entalpia de la combustió de l'etanol és $\Delta H^\circ_c = -1363 \text{ kJ/mol}$ i la corresponent a la glucosa és $\Delta H^\circ_c = -2817 \text{ kJ/mol}$. En la fermentació per fer vi o cervesa, la glucosa del most o del malt es transforma en etanol. Calculeu la variació d'entalpia que es produeix en la formació d'un mol d'etanol a partir de glucosa. Les equacions corresponents són:



$$\Delta H_c = -1363 \text{ kJ}$$

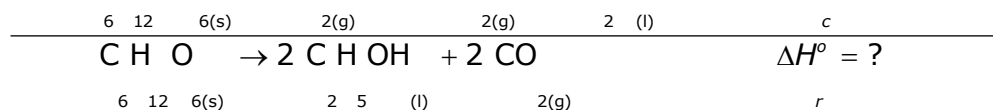
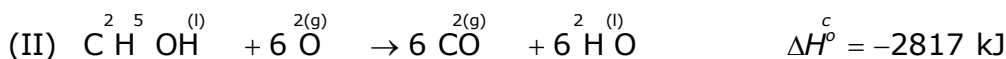
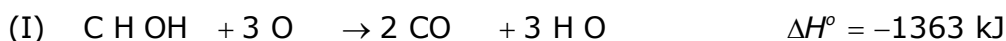


$$\Delta H_c = -2817 \text{ kJ}$$

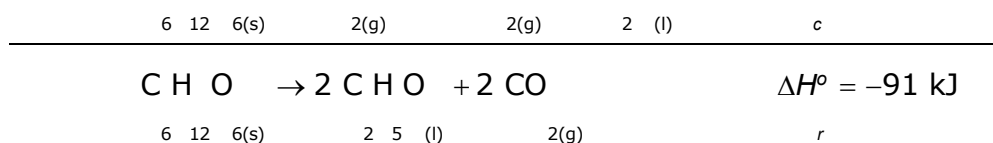
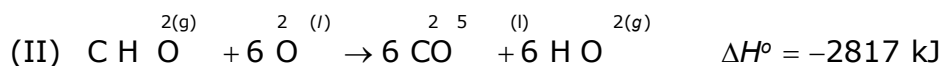
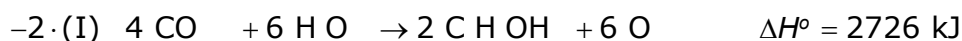


$$\Delta H = ?$$

Primer hem d'ajustar les equacions:



Apliquem la llei de Hess:



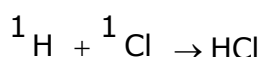
La variació d'entalpia en la formació d'un mol d'etanol és:

$$\frac{-91 \text{ kJ}}{1 \text{ mol glucosa}} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{2 \text{ mol etanol}} = -45,5 \text{ kJ/mol etanol}$$

29. Calculeu l'entalpia de formació de l'àcid clorhídric gasós a partir de les dades següents:

Enllaç	Energies d'enllaç (kJ·mol ⁻¹)
H-H	436
Cl-Cl	242
H-Cl	431

Taula 1.7.



$$\frac{436}{2} + \frac{242}{2} - 431 = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

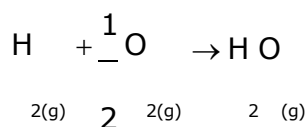
30. Sabem que l'entalpia de formació de l'aigua en estat gasós és -241,8 kJ/mol i coneixem les energies d'enllaç següents:

Enllaç	Energies d'enllaç (kJ·mol ⁻¹)
O=O	498
H-H	436

Taula 1.8.

Quina és l'energia de l'enllaç H-O?

La reacció de formació de l'aigua és:



$$\Delta H_f^\circ = 241,8 \text{ kJ/mol}$$

Quan es forma 1 mol d'aigua es trenquen 1 mol d'enllaços H-H i 0,5 mol d'enllaços O=O, i cal aportar calor al sistema. Alhora, es formen dos enllaços O-H, i el sistema desprèn calor.

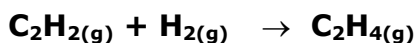
La suma algebraica de les entalpies que es bescanvien en la reacció és:

$$\Delta H^\circ = \sum_f \Delta H_{\text{enllaços productes}} - \sum_r \Delta H_{\text{enllaços reactius}}$$

$$241,8 \text{ kJ} = 2 \cdot \Delta H (\text{enllaç O-H}) - \left[436 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 498 \text{ kJ} \right]$$

$$\Delta H (\text{enllaç O-H}) = 463 \text{ kJ/mol}$$

31. L'etè (etilè) es pot obtenir a partir de la hidrogenació de l'etí segons la reacció següent:



Calculeu l'increment d'entalpia estàndard a partir de les dades següents:

$$\Delta H^\circ_f (\text{etí}) = +226,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{etè}) = +52,3 \text{ kJ/mol}$$

Per calcular l'increment d'entalpia estàndard de reacció apliquem l'equació:

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productes}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactius}}$$

$$\Delta H^\circ_r = 52,3 \text{ kJ/mol} - 226,8 \text{ kJ/mol} = -174,5 \text{ kJ/mol}$$

- 32. D'acord amb l'equació $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ i el criteri d'espontaneïtat, justifiqueu si es pot produir espontàniament una reacció endotèrmica i que alhora s'hi produeixi una disminució del desordre.**

L'espontaneïtat implica que $\Delta G < 0$; un procés endotèrmic implica que $\Delta H > 0$, i una disminució del desordre implica que $\Delta S < 0$.

Perquè $\Delta G < 0$, la temperatura ha de ser alta. Si el producte $T \Delta S$ és prou gran en valor absolut, pot passar que $\Delta H - T \Delta S$ arribi a ser negatiu, i per tant, $\Delta G < 0$. A temperatures prou altes, el procés pot ser espontani.

- 33. La termodinàmica ens descriu la possibilitat que s'esdevingui un procés determinat segons el signe de ΔH i de ΔS . Després d'estudiar els processos que s'indiquen a la taula (taula 1.9), digueu:**

Procés	ΔH	ΔS
I	< 0	> 0
II	> 0	< 0
III	< 0	< 0
IV	> 0	> 0

Taula 1.9.

Quins d'aquests processos són sempre espontanis i quins tenen la possibilitat de ser-ho?

Procés I: sempre es compleix que $\Delta G < 0$, la reacció sempre és espontània.

Procés II: sempre es compleix que $\Delta G > 0$, la reacció no pot ser mai espontània.

Procés III: A T baixes, $\Delta G < 0$ i el procés és espontani.

A T altes, $\Delta G > 0$ i el procés no és espontani.

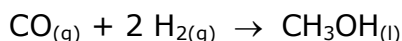
Procés IV: A T altes, quan $T \Delta S > \Delta H$, el procés és espontani.

- 34. La cristal·lització per evaporació de la sal a les salines és un fenomen de reordenació dels ions de clor i de sodi. És un fenomen espontani a temperatura ambient. Com es pot comprendre aquesta contradicció aparent entre una reordenació cristal·lina i l'espontaneïtat? Feu-ne un raonament d'acord amb les entropies i amb l'energia lliure de Gibbs.**

El clorur de sodi disminueix d'entropia en la mateixa mesura que augmenten d'entropia l'aigua i l'entorn, per als quals $\Delta S > 0$. No és un sistema tancat. Com que en aquest procés ΔH i T gairebé no varien, $\Delta G > 0$ i el procés és espontani.

- 35. a) Calculeu els valors de la variació estàndard d'entalpia i d'entropia ΔH° i ΔS° per a la reacció de síntesi del metanol a partir del $\text{CO}_{(g)}$ i $\text{H}_{2(g)}$.**

La reacció de síntesi del metanol és:



La variació d'entalpia estàndard de reacció és:

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{productes}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{reactius}}$$

$$\Delta H^\circ_r = -238,6 \text{ kJ/mol} - (-110,5 \text{ kJ/mol}) = -128,1 \text{ kJ/mol}$$

La variació d'entropia estàndard de reacció és:

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

$$\Delta S^\circ_r = 126,8 - (197,5 + 2 \cdot 130,5) = -331,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

- b) Calculeu també el valor de la variació de l'energia lliure de Gibbs ΔG° de la reacció de síntesi.**

La variació de l'energia lliure de Gibbs és:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r = -128,1 \cdot 1000 - 298 (-331,7)$$

$$\Delta G^\circ_r = -29253,4 \text{ J/mol} = -29,25 \text{ kJ/mol}$$

- c) En aquestes condicions estàndards, la reacció és espontània o no? Per què?**

La reacció és espontània, ja que $\Delta G < 0$.

Les dades termodinàmiques a 298 K són (taula 1.10):

Substància	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
ΔH°_f (kJ/mol)	-110,5	—	-238,6
ΔS° (J/(K·mol))	197,5	130,5	126,8

Taula 1.10.

- 36. La variació d'entropia d'una reacció espontània, pot ser negativa? Raoneu-ho.**

Sabem que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ i que $\Delta G < 0$ indica espontaneïtat.

En el nostre cas, $\Delta H < 0$ i $\Delta S < 0$, i la reacció serà espontània sempre que T sigui baixa, ja que llavors el producte $T \Delta S$ serà petit i la suma algebraica $\Delta H - T \Delta S$ donarà un valor negatiu.

- 37. La formació de l'età, C_2H_6 , a partir del carboni i de l'hidrogen correspon a la reacció:**



A temperatura ambient, l'entropia del carboni sòlid és petita perquè és cristall grafit, 5,68 J/(mol·K), la de l'hidrogen gasós és de 130,70 J/(mol·K), i la de l'età gasós val 229,5 J/(mol·K).

Serà espontània la reacció en aquestes condicions? Per què?

Calculem l'entropia estàndard de reacció:

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

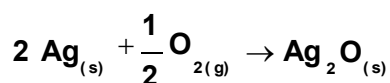
$$\Delta S^\circ_r = 229,5 - (2 \cdot 5,68 + 3 \cdot 130,70) = -173,96 \text{ J/K}$$

Calculem l'energia lliure de Gibbs estàndard de reacció:

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r = -84,7 \cdot 1000 - 298(-173,96)$$

$$\Delta G^\circ_r = -32859,92 \text{ J} = -32,86 \text{ kJ}$$

Com que $\Delta G^\circ_r = -32,86 \text{ kJ}$, la reacció és espontània.

38. La reacció de l'argent metàl·lic amb l'oxigen per obtenir òxid d'argent segons l'equació:

a 1 atm i 298 K té uns valors de $\Delta G^\circ_r = -12,66 \text{ kJ}$, $\Delta H^\circ_r = -29,7 \text{ kJ}$ i $\Delta S^\circ_r = -60,2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$.

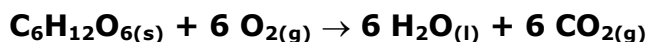
A quina temperatura es descompon l'òxid d'argent en plata metàl·lica i oxigen gasós?

ΔG°_r ha de ser nul o negatiu perquè es comenci a invertir l'espontaneïtat de la reacció:

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

$$0 = -29,7 - T \cdot (-0,0602)$$

$$T > 493,36 \text{ K}$$

39. El procés químic d'oxidació de la glucosa transfereix energia al cos humà:

En aquest procés, a 25 °C:

$$\Delta H^\circ = -2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ i } \Delta S^\circ = 182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dades: Masses atòmiques relatives: C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0.

a) Determineu l'energia lliure que s'obté, a 37 °C, quan prenem una cullerada de glucosa (10 g), suposant que les magnituds ΔH° i ΔS° no varien amb la temperatura.

Cal calcular ΔG , que representa el balanç del canvi d'entalpies i entropies del sistema. A pressió i temperatura constants tenim:

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

Cal passar els valors donats a J o a kJ.

$$\Delta H^\circ = -2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,182 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$\Delta G = -2808 - (310 \cdot 0,182) = -2864,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Massa molecular de la glucosa = 180

Calculem l'energia lliure per 10 g de glucosa (una cullerada):

$$10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} \cdot \frac{-2864,42 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -159,1 \text{ kJ}$$

Energia lliure per 10 g de glucosa = -159,1 kJ

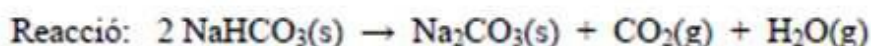
- b) Per què aquesta reacció d'oxidació de la glucosa, a 37 °C, pot transferir energia al cos humà?**

Que el valor de l'energia lliure o energia de Gibbs resulti negatiu vol dir que el balanç global del procés incloent l'entalpia i l'entropia és favorable, és a dir, que la reacció és espontània. Per tant, es pot transferir energia al sistema humà (treball útil).

- 40. La descomposició tèrmica de l'hidrogencarbonat de sodi s'utilitza en la fabricació de pa, perquè el diòxid de carboni que desprèn produeix petites bombolles en la massa i això fa que «pugi» quan es posa el pa al forn. La reacció ajustada que hi té lloc és la següent:**



- a) Expliqueu Justifiqueu, fent els càlculs necessaris, que la reacció absorbeix calor si es duu a terme a pressió constant.**



$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{\text{f, productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{\text{f, reactius}})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, carbonat de sodi}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, diòxid de carboni}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{\text{f, aigua}})] - [(2 \times \Delta H^\circ_{\text{f, hidrogencarbonat de sodi}})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(1 \times (-1131,0)) + (1 \times (-393,5)) + (1 \times -241,8)] - [(2 \times (-947,7))]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = +129,1 \text{ kJ}$$

A pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$
(on q_p és la calor a pressió constant)

$$q_p = 129,1 \text{ kJ} > 0 \Rightarrow \text{la reacció absorbeix calor}$$

- b) Suposant que la reacció s'efectuï a volum constant, la quantitat de calor absorbida serà igual, més gran o més petita? Justifiqueu la resposta qualitativament.**

Si la reacció es realitza a volum constant $\Rightarrow q_v = \Delta E$

on: q_v és la calor a volum constant

ΔE és la variació d'energia interna de la reacció

Relació entre l'entalpia i l'energia interna d'una reacció:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta v R T$$

$$\Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta v R T$$

$$\Rightarrow q_v = q_p - \Delta v R T$$

on Δv és la diferència dels coeficients estequiomètrics dels productes i dels reactius gasosos



$$\Delta v = (0 + 1 + 1) - (0) = 2 \text{ (positiu !)}$$

Raonament per decidir si q_v (calor a volum constant) és més gran o més petita que q_p (calor a pressió constant):

En l'equació: $q_v = q_p - \Delta v R T = q_p - 2 R T$

$$\Rightarrow q_p > 0 \text{ (la reacció, a pressió constant, absorbeix calor)}$$

$$\Rightarrow -2 R T < 0 \text{ (els valors d'R i T sempre són positius)}$$

Per tant: $q_v < q_p$

La calor absorbida per la reacció és més petita a volum constant que a pressió constant.

Nota: Supposeu que la reacció es duu a terme sempre en condicions estàndard i a 298 K.

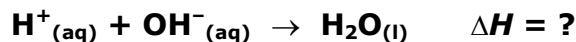
Dades: Entalpies estàndard de formació a 298 K:

$$\Delta H^\circ_f (\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{s}) = -1131,0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f (\text{NaHCO}_3, \text{s}) = -947,7$$

$$\text{kJ mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

41. Volem determinar l'entalpia de reacció d'una solució aquosa de HCl 2,00 M amb una solució aquosa de KOH 2,00 M:



- a) **Expliqueu el procediment experimental que seguiríeu al laboratori, i indiqueu el material que utilitzaríeu i les mesures experimentals que caldria determinar per poder calcular l'entalpia de reacció.**

Procediment experimental:

En un calorímetre hi col·loquem un volum (o massa) conegut de solució de HCl 2,00 M i mesurem la temperatura inicial amb un termòmetre. En un altre recipient tenim una solució de KOH 2,00 M a la mateixa temperatura. Mesurem un volum (o massa) conegut de solució de KOH 2,00 M i l'afegim al calorímetre; agitem la mescla, tapem el calorímetre i esperem un temps fins que la temperatura que ens marca el termòmetre deixi de pujar (s'estabilitzi). Mesurem aquesta temperatura final.

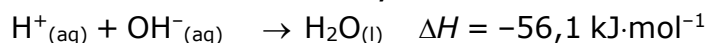
Material:

- Calorímetre: per exemple un vas de plàstic amb tapa i aïllat.
- Termòmetre.
- Balança (si mesurem la massa de les solucions); pipeta o proveta (si mesurem el volum de les solucions).

Mesures experimentals que necessitem:

- Massa o volum de cada solució (HCl i NaOH).
- Temperatura inicial dels reactius.
- Temperatura final una vegada ha acabat la reacció.

- b) **Calculeu la calor despresa quan es barregen 100 mL de HCl 2,00 M amb 250 mL de KOH 2,00 M, si experimentalment hem determinat que l'entalpia de la reacció anterior és $-56,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.**



$$100 \text{ mL HCl} = 0,100 \text{ L HCl}$$

$$250 \text{ mL NaOH} = 0,250 \text{ L KOH}$$

Calculem els mols que tenim de cada reactiu:

$$\text{Mols de H}^+ = \text{Mols de HCl} = 0,100 \text{ L} \cdot 2,00 \text{ mol/L} = 0,200 \text{ mols}$$

$$\text{Mols de OH}^- = \text{Mols de KOH} = 0,250 \text{ L} \cdot 2,00 \text{ mol/L} = 0,500 \text{ mols}$$

Raonem quin reactiu és el limitant.

El reactiu limitant és el H^+ (o HCl), ja que l'estequiometria de la reacció és 1 a 1, i tenim menys mols de HCl que de NaOH.

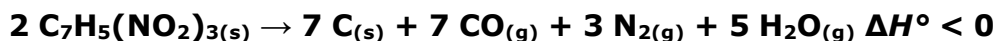
Calculem la calor despresa:

$$0,200 \text{ mols de H}^+ \cdot \frac{-56,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}^+} = -11,22 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

$$\text{Calor despresa} = 11,22 \text{ kJ}$$

42. El trinitrotoluen (TNT) és un explosiu molt potent que, en relació amb la nitroglicerina, té l'avantatge que és més estable en cas d'impacte, cops o fricció. La descomposició explosiva del TNT es pot representar mitjançant l'equació química següent:



- a) Calculeu la calor produïda a pressió constant en fer explotar 2,27 kg de TNT en condicions estàndard i a 298 K.



$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p \Delta H^\circ_{f, \text{productes}}) - (\sum n_r \Delta H^\circ_{f, \text{reactius}})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(7 \times \Delta H^\circ_{f, \text{monòxid de carboni}}) + (5 \times \Delta H^\circ_{f, \text{aigua}})] - (2 \times \Delta H^\circ_{f, \text{TNT}})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [(7 \times (-110,3)) + (5 \times (-241,6))] - (2 \times (-364,1))$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = -1251,9 \text{ kJ}$$

A pressió constant $\Rightarrow q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$
(on q_p és la calor a pressió constant)

$$\text{Massa molecular del TNT} = (7 \times 12) + (5 \times 1) + (3 \times 14) + (6 \times 16) = 227 \text{ g/mol}$$

$$2,27 \text{ kg TNT} \times (1000 \text{ g TNT} / 1 \text{ kg TNT}) \times (1 \text{ mol TNT} / 227 \text{ g TNT}) \times (-1251,9 \text{ kJ} / 2 \text{ mol TNT}) = -6259,5 \text{ kJ}$$

$$\text{Calor produïda} = 6259,5 \text{ kJ}$$

- b) Justifiqueu si la variació d'entropia estàndard d'aquesta reacció (ΔS°) és positiva o negativa, i com influeix la temperatura en l'espontaneïtat d'aquesta reacció. Supposeu que l'entalpia i l'entropia no varien en funció de la temperatura.

El signe de la variació d'entropia serà positiva ja que el desordre en els productes és superior al dels reactius, degut al fet que el nombre de molècules de gas és major en els productes (15 molècules) que en els reactius (0 molècules).

Més molècules de gasos ----- major desordre ΔS° creix

$$S^\circ(\text{productes}) > S^\circ(\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{productes}) - S^\circ(\text{reactius}) > 0$$

$$\Delta S^\circ > 0$$

Per determinar l'espontaneïtat d'una reacció, a p i T constant, es calcula la variació d'energia lliure (ΔG°):

43. El bioetanol és un biocombustible que s'obté per fermentació dels sucres presents en les espècies vegetals que tenen un alt contingut en sacarosa, com ara la canya de sucre o la remolatxa, o bé un alt contingut en midó, com ara el blat, el blat de moro, l'ordi o les patates. El bioetanol es pot utilitzar com a combustible en vehicles de motor.

- a) Escriviu i ajusteu la reacció de combustió de l'etanol, i calculeu la variació d'entalpia estàndard a 25 °C i la variació d'energia interna estàndard a 25 °C del procés de combustió.

Nota: Compte error, enlloc $\Delta U^\circ = -1369,3 \text{ kJ/mol}$ ha de ser $\Delta E^\circ = -1364,3 \text{ kJ/mol}$.



Càlcul de la variació d'entalpia (ΔH°):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= (\sum v_i \cdot \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{productes}} - (\sum v_R \cdot \Delta H^\circ_{f,i})_{\text{reactius}} \\ \Delta H^\circ &= [2 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}(\text{l}))] - [\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) + 3 \cdot \Delta H^\circ_f (\text{O}_2(\text{g}))] \\ \Delta H^\circ &= [2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-285,8,5)] - [(-277,6) + 3 \cdot 0] \\ \Delta H^\circ &= -787 - 857,4 + 277,6 = -1366,8 \text{ kJ/mol etanol} \\ \Delta H^\circ &= -1366,8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Càlcul de la variació d'energia interna (ΔE°):

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + P \Delta V = \Delta E^\circ + \Delta n R T$$

Variació del nombre de mols de gas entre productes i reactius: $\Delta n = 2 - 3 = -1$

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \Delta H^\circ - \Delta n R T = -1366,8 \times 10^3 - (-1) (8,31) (298) = -1364323,6 \text{ J/mol etanol} \\ \Delta E^\circ &= -1364,3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

- b) Calculeu la calor alliberada, a 1 atm i 25 °C, associada a la combustió d'1 L d'etanol, de densitat 0,79 g cm⁻³. Raoneu si la variació d'entropia en condicions estàndard, associada a la combustió de l'etanol, és positiva o negativa.

$$P = \text{constant. } Q_p = \Delta H$$

$$\begin{aligned}\text{Etanol: } V &= 1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 \\ n &= (1000 \text{ cm}^3) (0,790 \text{ g/cm}^3) / (46 \text{ g/mol}) = 17,17391304 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_p &= (17,17391304 \text{ mol etanol}) (-1366,8 \text{ kJ/mol etanol}) = -23473,30435 \text{ kJ} \\ Q_p &= -23473,3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Entropia: En els productes hi ha menys mols de gas i més mols de líquid que en els reactius. En passar de reactius a productes hi ha menys desordre, per tant, hi haurà una disminució de l'entropia. $\Delta S^\circ < 0$

Dades: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Constant universal dels gasos ideals: $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Entalpies estàndard de formació a 25 °C: $\Delta H^\circ_f (\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

44. Per combatre amb eficàcia el foc, és necessari saber que la combustió és una reacció química que es produeix quan els vapors que desprèn una substància combustible es combinen amb una gran rapidesa amb l'oxigen de l'aire. Aquesta reacció, amb despreniment de llum i calor, dona lloc al foc.

- a) Amb les dades de la taula, calculeu l'entalpia de vaporització de l'aigua a 1 atm i justifiqueu, a partir del resultat, per què s'utilitza l'aigua per apagar el foc. Calculeu també la calor necessària per vaporitzar 1,0 kg d'aigua a una pressió constant d'1 atm.

Vaporització de l'aigua: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ kJ/mol (a 1 atm: condicions estàndard).}$$

Com que el procés de vaporització de l'aigua és endotèrmic, absorbeix l'energia produïda per la combustió i això ajuda a sufocar el foc.

Calor a pressió constant:

$$Q_p = \Delta H = (1000 \text{ g}) (1 \text{ mol} / 18 \text{ g}) (44,0 \text{ kJ} / \text{mol}) = 2444,4 \text{ kJ } Q_p = 2444 \text{ kJ}$$

- b) A partir de les dades de la taula, calculeu la temperatura d'ebullició de l'aigua a 1 atm de pressió.

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

Com que la vaporització és un canvi de fase, es tracta d'un equilibri. A 1 atm, $\Delta G^\circ = 0$.

$$\text{Llavors: } T_{e,n} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - S^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 188,0 - 70,0 = 118,0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\text{Per tant: } T_{e,n} = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 44,0 \cdot 10^3 / 118,0 = 372,88 \text{ K} = 99,88^\circ\text{C } T_{e,n} = 99,9^\circ\text{C} \approx 100^\circ\text{C}$$

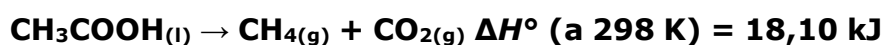
Dades: Masses atòmiques relatives: H = 1; O = 16.

Magnituds termodinàmiques en condicions estàndard i a 25 °C:

Compost	ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ O(l)	-285,8	70,0
H ₂ O(g)	-241,8	188,0

Nota: ΔH°_f i S° són constants i independents de la temperatura.

45. El biogàs és una mescla de metà i diòxid de carboni que podem obtenir a partir de les reaccions metabòliques dels bacteris metanògens. Aquests bacteris duen a terme diverses reaccions per descompondre la matèria orgànica, l'última de les quals és la transformació següent de l'àcid acètic:



Una granja es planteja instal·lar una planta d'obtenció de biogàs a partir d'àcid acètic i dubta de l'espontaneïtat d'aquest procés. A partir dels càlculs necessaris, indiqueu si aquesta reacció d'obtenció de biogàs és espontània en condicions estàndard i a 298 K.

Dades: Entropies estàndard, a 298 K: $S^\circ (\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = 159,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = 213,7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $S^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) = 187,9 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

L'espontaneïtat en condicions estàndard depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° :

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

Reacció: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ (\text{a } 298 \text{ K}) = 18,10 \text{ kJ}$

Calculem la variació d'entropia de la reacció en condicions estàndard:

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = (\sum n_p S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum n_r S^\circ_{\text{reactius}})$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = [(S^\circ_{\text{metà}}) + (S^\circ_{\text{diòxid de carboni}})] - [S^\circ_{\text{àcid acètic}}]$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = [187,9 + 213,7] - [159,8]$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = 241,8 \text{ J K}^{-1}$$

Homogeneïtzem les unitats, passant tot a J o kJ, i calculem de la variació d'energia lliure:

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = 18,10 \text{ kJ} = 18100 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = 241,8 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (18100) - (298) (241,8)$$

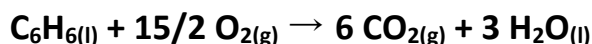
$$\Delta G^\circ = -53956 \text{ J} = -54,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \text{La reacció és espontània.}$$

Prepara't per a la universitat

1. El benzè (C_6H_6) és un hidrocarbur perillós, ja que emet vapors tòxics que poden causar càncer. Es poden produir traces de benzè en la combustió incompleta de materials rics en carboni, com ara en les erupcions volcàniques i en els incendis forestals, i també és un component del fum de les cigarretes.

La reacció de combustió del benzè és la següent:



- a) **Calcula la calor a pressió constant que s'alliberarà en la combustió de 20 kg de benzè líquid en condicions estàndard.**

Càlcul de la calor de combustió a pressió constant $\Rightarrow Q_p = \Delta H^0_{\text{reacció}}$

Calculem l'entalpia estàndard de la reacció:

$$\Delta H^0_{\text{reacció}} = (\sum np \Delta H^0_{f \text{ productes}}) - (\sum nr \Delta H^0_{f \text{ reactius}})$$

$$\sum np \Delta H^0_{f \text{ productes}} = [(6 \times \Delta H^0_{f, CO_2}) + (3 \times \Delta H^0_{f, H_2O})]$$

$$\sum nr \Delta H^0_{f \text{ reactius}} = [(1 \times \Delta H^0_{f, C_6H_6})]$$

$$\Delta H^0_{\text{reacció}} = [6 \times (-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3 \times (-286 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1 \times (49 \text{ kJ mol}^{-1})] = -3271 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Calculem la calor alliberada en la combustió de 20 kg de benzè o mols de benzè:
 massa molecular del benzè: $12 \times 6 + 1 \times 6 = 78 \text{ g mol}^{-1}$
 20 kg benzè 1000 g 1 kg
 1 mol benzè $78 \text{ g} = 256,41 \text{ mol benzè}$ o calor de combustió: $256,41 \text{ mol benzè} \times -3271 \text{ kJ 1 mol benzè} = -838717 \text{ kJ} \Rightarrow$ Calor alliberada = 838717 kJ

- b) **El benzè és un hidrocarbur que es pot vaporitzar en condicions estàndard a 25 °C. Explica què és l'entalpia de vaporització d'una substància i calcula l'entalpia molar de vaporització del benzè líquid en condicions estàndard i a 25 °C. Quina serà l'energia en forma de calor, a pressió constant, necessària per vaporitzar 1 kg de benzè?**

L'entalpia de vaporització d'una substància és la quantitat de calor (energia) a pressió constant que cal aportar perquè una determinada quantitat de la substància líquida (per exemple, 1 mol) passi a vapor a pressió constant i a una determinada temperatura que, generalment, es considera la temperatura d'ebullició. Es representa per $\Delta H_{\text{vaporització}}$.

Càlcul de l'entalpia molar de vaporització del benzè líquid a 25 °C $C_6H_{6(l)} \rightarrow C_6H_{6(g)}$
 $\Delta H^0_{\text{vaporització}}$

- Aplicant la llei de Hess: $\Delta H^0_{\text{vaporització}} = \Delta H^0_f (C_6H_{6(g)}) - \Delta H^0_f (C_6H_{6(l)}) = 83 \text{ kJ mol}^{-1} - 49 \text{ kJ mol}^{-1} = 34 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H^0_{\text{vaporització}} = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$

- Càlcul de l'energia (en forma de calor) per vaporitzar 1 kg de benzè:

A pressió constant $\Rightarrow Q_p = \Delta H^0_{\text{reacció}}$
 1 kg benzè 1000 g 1 kg
 1 mol de benzè $78 \text{ g de benzè} = 12,82 \text{ mol de benzè}$
 $12,82 \text{ mol de benzè} \times 34 \text{ kJ mol}^{-1} = 435,90 \text{ kJ} \Rightarrow$ Energia = $435,90 \text{ kJ}$

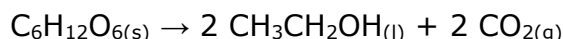
Dades: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0. Entalpies estàndard de formació a 298 K: Substància $H_2O(l)$ $CO_2(g)$ $C_6H_6(l)$ $C_6H_6(g)$ ΔH^0_f (kJ mol⁻¹) -286 -394 49 83

2. En la fermentació de la cervesa, la glucosa sòlida, $C_6H_{12}O_{6(s)}$, del malt es transforma en etanol líquid i diòxid de carboni gasós mitjançant un procés anaeròbic (en absència d'oxigen).

- a) Escriviu i ajusteu l'equació de la reacció que es produeix en la fermentació de la cervesa. Justifiqueu que aquesta reacció és exotèrmica, en condicions estàndard i a 298K, i calculeu la calor que es desprèn quan s'obté 1 kg d'etanol si efectuem la reacció a pressió constant.

Etanol CH_3CH_2OH

És correcte igualment si el formulen com C_2H_5OH o C_2H_6O . Escriure i ajustar l'equació de la reacció que es produeix en la fermentació de la cervesa



Justificar que la reacció és exotèrmica, en condicions estàndard i 298 K. Calculem l'entalpia estàndard de la reacció:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = (\sum np \Delta H^{\circ}_f \text{ productes}) - (\sum nr \Delta H^{\circ}_f \text{ reactius})$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} = [(2 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{ diòxid de carboni}) + (2 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{ etanol})] - [(1 \times \Delta H^{\circ}_f, \text{ glucosa})]$$

$$= [(2 \times (-393,5)) + (2 \times (-277,7))] - [(1 \times (-1273,0))] =$$

$$= -69,4 \text{ kJ (o } -69,4 \text{ kJ/mol)}$$

Si $\Delta H^{\circ}_{\text{reacció}} < 0 \Rightarrow$ Reacció exotèrmica la reacció que es produeix en la fermentació de la cervesa és exotèrmica, en condicions estàndard i 298 K.

Calcular la calor que es desprèn quan s'obté un kilogram d'etanol a pressió constant $\Rightarrow Q_p = \Delta H^{\circ}_{\text{reacció}}$ (on p és la calor a pressió constant)

Calculem el calor obtinguda quan obtenim 1,0 kg d'etanol.

Tenint en compte les dades:

- Massa etanol = 1 kg = 1000 g
- Massa molecular etanol = $(2 \times 12,0) + (1 \times 16,0) + (6 \times 1,0) = 46,0 \text{ g/mol}$

Variació d'entalpia de la reacció (tal com està igualada) = $-69,4 \text{ kJ } 1000 \text{ g } CH_3CH_2OH \times (1 \text{ mol } CH_3CH_2OH / 46,0 \text{ g } CH_3CH_2OH) \times (-69,4 \text{ kJ} / 2 \text{ mol } CH_3CH_2OH) = -754,3 \text{ kJ}$

Calor obtinguda (despresa) = 754,3 kJ.

- b) Digueu si la calor alliberada seria superior, inferior o igual en el cas que efectuéssim la reacció a volum constant, i justifiqueu-ho, qualitativament o quantitativament.

Veiem si la calor alliberada a volum constant seria superior, inferior o igual. Si la reacció es realitza a volum constant $\Rightarrow Q_v = \Delta E$, on Q_v és la calor a volum constant, ΔE és la variació d'energia interna de la reacció

Relació entre l'entalpia i l'energia interna d'una reacció: $\Delta H = \Delta E + \Delta v R T$

Δv = diferència dels coeficients estequiomètrics (productes i reactius gasosos)
 $\Rightarrow \Delta E = \Delta H - \Delta v R T \Rightarrow Q_v = Q_p - \Delta v R T$

Reacció: $C_6H_{12}O_{6(s)} \rightarrow 2 CH_3CH_2OH_{(l)} + 2 CO_{2(g)}$

$$\Delta v = (0 + 2) - (0) = + 2$$

Raonament 1 (qualitatiu)

En l'equació: $Q_v = Q_p - \Delta v R T \Rightarrow Q_p < 0 \Rightarrow -\Delta v R T < 0$ (R i T sempre són positius i Δv és > 0) $\Rightarrow Q_v$ serà un valor més negatiu que $Q_p \Rightarrow |Q_v| > |Q_p|$. La calor és negativa (s'allibera calor), per tant, s'alliberarà més quantitat de calor a volum constant.

Raonament 2 (quantitatiu)

Dades que tenim:

ΔH° (reacció) = $-69,4$ kJ, $R = 8,31$ J / K mol = $8,31 \times 10^{-3}$ kJ / K mol (com a kJ) i $T = 298$ K.

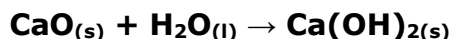
Substituïm les dades en l'equació $\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta v R T$:

$$\Delta E^\circ = -69,4 - [(+2) \times (8,31 \times 10^{-3}) \times (298)] = -74,4 \text{ kJ}$$

Veiem que $|\Delta E^\circ| > |\Delta H^\circ| \Rightarrow |Q_v| > |Q_p|$, per tant, s'alliberarà més quantitat de calor a volum constant.

Dades: Masses atòmiques relatives: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0. Constant universal dels gasos ideals: $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Entalpies estàndard de formació ΔH_f° (kJ mol $^{-1}$) a 298K: Substància etanol $_{(l)}$ $-277,7$; CO $_{2(g)}$ $-393,5$; C $_6$ H $_{12}$ O $_{6(s)}$ $-1273,0$.

3. En el mercat hi ha diversos envasos per a aliments i begudes que són autoescalfables. Aquests envasos consten de dos compartiments: un que conté l'aliment o la beguda i l'altre on es produeix una reacció química exotèrmica. En les begudes autoescalfables comercials, la reacció que produeix la calor necessària per escalfar-les és la següent:



- a) Calcula la variació d'entalpia estàndard d'aquesta reacció a 25 °C. Justifica, mitjançant els càlculs necessaris, si la reacció serà espontània a 25 °C.

Càlcul de l'entalpia de la reacció

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = (\sum np \Delta H^\circ_{f \text{ productes}}) - (\sum nr \Delta H^\circ_{f \text{ reactius}})$$

$$(\sum np \Delta H^\circ_{f \text{ productes}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{Ca}(\text{OH})_2})]$$

$$(\sum nr \Delta H^\circ_{f \text{ reactius}}) = [(1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{CaO}}) + (1 \times \Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reacció}} = [-987] - [(-635) + (-286)] = -66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Càlcul de l'entropia de la reacció

$$\Delta S^\circ_{\text{reacció}} = (\sum np S^\circ_{\text{productes}}) - (\sum np S^\circ_{\text{reactius}})$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacció}} &= [(1 \times S^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2)] - [(1 \times S^\circ \text{CaO}) + (1 \times S^\circ \text{H}_2\text{O})] = \\ &= [83,4] - [39,8 + 69,8] = -26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Càlcul de l'espontaneïtat de la reacció

Una reacció serà espontània quan $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

Transformem les unitats d'entropia (de J a kJ):

$$-26,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J}) = -0,0262 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Càlcul de ΔG° a 25 °C (298 K)

$$\Delta G^\circ = -66 \text{ kJ mol}^{-1} - [298 \text{ K} \times (-0,0262 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = -58,194 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reacció serà espontània a 25 °C perquè $\Delta G^\circ < 0$.

- b) Si dins de l'envàs hi ha 50,0 mL d'aigua i 14,0 g d'òxid de calci, calcula quants mL d'una beguda de densitat 0,9 g mL⁻¹, que inicialment es troba a pressió constant i 20 °C, podem escalfar fins a 42 °C.**

Calculem primer el reactiu limitant

- Massa molar CaO: 40 + 16 = 56 g mol⁻¹
- Massa molar H₂O: 2 × 1 + 16 = 18 g mol⁻¹

$$14 \text{ g CaO} \cdot 1 \text{ mol CaO} / 56 \text{ g CaO} = 0,25 \text{ mol CaO} \quad 50 \text{ mL H}_2\text{O} \cdot 1 \text{ g H}_2\text{O} / 1 \text{ mL H}_2\text{O} \Rightarrow 50 \text{ g H}_2\text{O} \cdot 1 \text{ mol H}_2\text{O} / 18 \text{ g H}_2\text{O} = 2,78 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Si CaO = 0,25 mol i H₂O = 2,78 mol, tenim que la reacció és 1 a 1, i per tant, el reactiu limitant serà el que tingui menor nombre de mols:

$$\text{mols CaO} < \text{mols H}_2\text{O} \Rightarrow \text{El reactiu limitant és el CaO}$$

- Càlcul de la calor despesa a pressió constant, per tant $Q_p = \Delta H^\circ_{\text{reacció}}$

$$14 \text{ g CaO} \cdot 1 \text{ mol CaO} / 56 \text{ g CaO} \cdot -66 \text{ kJ} / 1 \text{ mol CaO} = -16,5 \text{ kJ}$$

Té signe negatiu, desprèn calor $\Rightarrow$ Calor despesa = 16,5 kJ (o -16,5 kJ)

- Càlcul del volum de beguda que es pot escalfar $Q = m C_e \Delta T$

$$Q = m \cdot 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot (42 - 20) = 16,5 \text{ kJ} \Rightarrow m = 0,1794 \text{ kg} = 179,4 \text{ g de beguda.}$$

Amb la densitat calculem el volum:

$$179,4 \text{ g} \cdot 1 \text{ mL} / 0,9 \text{ g} = 199,33 \text{ mL} \Rightarrow \text{volum} = 199,3 \text{ mL}$$

Dades: Capacitat calorífica de la beguda (entre 10 °C i 45 °C); $C_e = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Masses atòmiques relatives: Ca = 40,0; O = 16,0; H = 1,0. Densitat de l'aigua = 1,0 g mL⁻¹. Densitat de la beguda = 0,9 g mL⁻¹. Entalpies estàndard de formació ΔH°_f (kJ mol⁻¹) i entropies molars estàndard absolutes S° (J K⁻¹ mol⁻¹) a 298 K: CaO_(s) -635, 39,8; H₂O_(l) -286, 69,8; Ca(OH)_{2(s)} -987, 83,4.

- 4. Les calderes de calefacció de condensació, a diferència de les convencionals, tenen més eficiència energètica. El combustible utilitzat principalment és el gas natural, format per una mescla d'hidrocarburs en què el metà és el component majoritari. La diferència entre les dues calderes és que en fer la**

combustió del metà a la caldera convencional obtenim aigua en estat de vapor, mentre que a la caldera de condensació obtenim aigua en estat líquid.

- a) Sabem que la variació d'entalpia estàndard de la combustió d'un mol de metà per a donar vapor d'aigua és $-801,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Escriu la reacció de combustió del metà a la caldera de condensació i calcula la variació d'entalpia d'aquesta reacció. Justifica numèricament quina té més eficiència energètica.

$\Delta H^\circ_{\text{combustió}}$ (metà) per donar vapor d'aigua = $-801,4 \text{ kJ/mol}$ de metà (caldera convencional) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

Reacció de combustió del metà en caldera de condensació (per donar aigua estat líquid): $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H^\circ_{\text{combustió}}$ (metà) per donar aigua líquida =

$$= \Delta H_f(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f(\text{CH}_4(\text{g})) =$$

$$= (-393,5 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-285,5 \text{ kJ/mol}) - (-74,8 \text{ kJ/mol}) = -889,7 \text{ kJ/mol}$$

Quan es crema un mol de metà en la caldera convencional es desprenen $801,4 \text{ kJ}$ d'energia. Quan es crema un mol de metà en la caldera de condensació es desprenen $889,7 \text{ kJ}$ d'energia, la qual representa més energia per quantitat de combustible, per tant, es justifica la seva major eficiència energètica.

- b) Compara la calor despresa a volum constant i a pressió constant de la caldera de condensació i raona-ho. Fes el mateix amb la caldera convencional.

La relació entre calor a pressió i volum constant és: $Q_V = Q_P - \Delta nRT$

A la caldera convencional, la variació de nombre de mols de gasos és

$$\Delta n = 3 \text{ (productes)} - 3 \text{ (reactius)} = 0$$

$$Q_P = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, Q_V = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta nRT = -801,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A la caldera de condensació, la variació de nombre de mols de gasos és:

$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$Q_P = -889,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, Q_V = -889,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2RT = \\ = -889,2 + 2 \times 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -884,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Així doncs, a volum constant, la caldera convencional desprèn la mateixa calor que a pressió constant. La caldera de condensació desprèn menys calor a volum constant que a pressió constant.

Dades: Entalpies estàndard de formació: $\Delta H^\circ_f \text{ CH}_4(\text{g}) = -74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f \text{ CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Constant universal dels gasos ideals: $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Totes les dades són a 25°C)

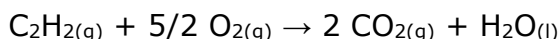
5. L'etí (C_2H_2), anomenat habitualment acetilè, és l'alquí més senzill que existeix i n'és ben coneguda la utilització en equips de soldadura. En aquest procés, es

poden unir les vores de dues peces metàl·liques a la temperatura de fusió (aproximadament, 3200 °C) mitjançant la calor que genera la flama formada per la combustió de l'acetilè amb oxigen.

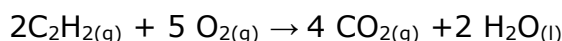
- a) **Escriu i iguala la reacció de combustió de l'acetilè gasós. Quina quantitat de calor se'n despendrà en cremar, a pressió constant, 100 L d'acetilè amb 500 L d'oxigen, ambdós gasos mesurats a 1,0 atm i 298 K?**

Nota: Suposa que en la reacció de combustió es forma aigua en estat líquid i diòxid de carboni en estat gasós.

Escrivim i igulem la reacció:



Ara bé, s'accepta també qualsevol altre igualació correcte com, per exemple:



- b) **Calcula l'entalpia estàndard de formació de l'acetilè gasós a 298K. Raona si es desprèn més calor en la formació d'un mol d'acetilè a pressió constant o a volum constant.**

Prenem les dades: 100 L $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ i 500 L de $\text{O}_{2(g)}$ mesurats a 1,0 atm i 298 K

Raonem quin reactiu és el limitant sabent que si tenim les mateixes condicions de p i T , el nombre de mols de cada gas és proporcional al volum que ocupa. Per l'estequiometria de la reacció, per cada 1 mol de C_2H_2 necessitem 2,5 mol de O_2 . Fixada una p i T , per cada 1 L de C_2H_2 necessitem 2,5 L de O_2 . Llavors, si tenim 100 L de C_2H_2 , necessitem:

$$100 \text{ L C}_2\text{H}_2 \times (2,5 \text{ L O}_2 / 1 \text{ L C}_2\text{H}_2) = 250 \text{ L de O}_2$$

Donat que disposem de més de 250 mL, el reactiu limitant és l'acetilè (i l'oxigen és el reactiu en excés).

Procediment alternatiu

Calculem els mols de cada reactiu amb l'equació dels gasos ideals: $pV = n R T$

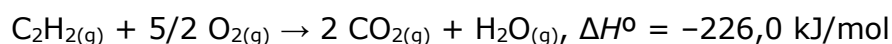
- Acetilè_(g): $n = pV / RT = (1 \times 100) / (0,082 \times 298) = 4,092$
- Oxigen_(g): $n = pV / RT = (1 \times 500) / (0,082 \times 298) = 20,462$

Si reaccionessin tots els mols d'acetilè necessitaríem:

$$4,092 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \times (2,5 \text{ mol O}_2 / 1 \text{ mol C}_2\text{H}_2) = 10,23 \text{ mol de O}_2$$

Disposem de més de 10,23 mol de O_2 , per tant, el reactiu limitant és l'acetilè (i l'oxigen és el reactiu en excés).

Calculem calor despesa (q), a pressió constant:



Calor, a pressió constant: $Q_p = \Delta H$

Mols d'acetilè_(g): $n = pV / RT = (1 \times 100) / (0,082 \times 298) = 4,092 \text{ mol}$

$$4,092 \text{ mol C}_2\text{H}_2 \times (-226 \text{ kJ} / 1 \text{ mol C}_2\text{H}_2) = -924,8 \text{ kJ}$$

El signe negatiu indica que es desprèn calor. Per tant, calor despresa és 924,8 kJ (o -924,8 kJ)

Dades: Entalpia estàndard de combustió de l'acetilè a 298K (per mol de substància que es crema): $\Delta H^\circ_c = -226,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Constant dels gasos ideals: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Entalpies estàndard de formació a 298K: $\Delta H^\circ_f \text{ CO}_{2(g)} = -393,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f \text{ H}_2\text{O}_{(l)} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.