

TERMOQUÍMICA

Unitat: Q2_B1_2



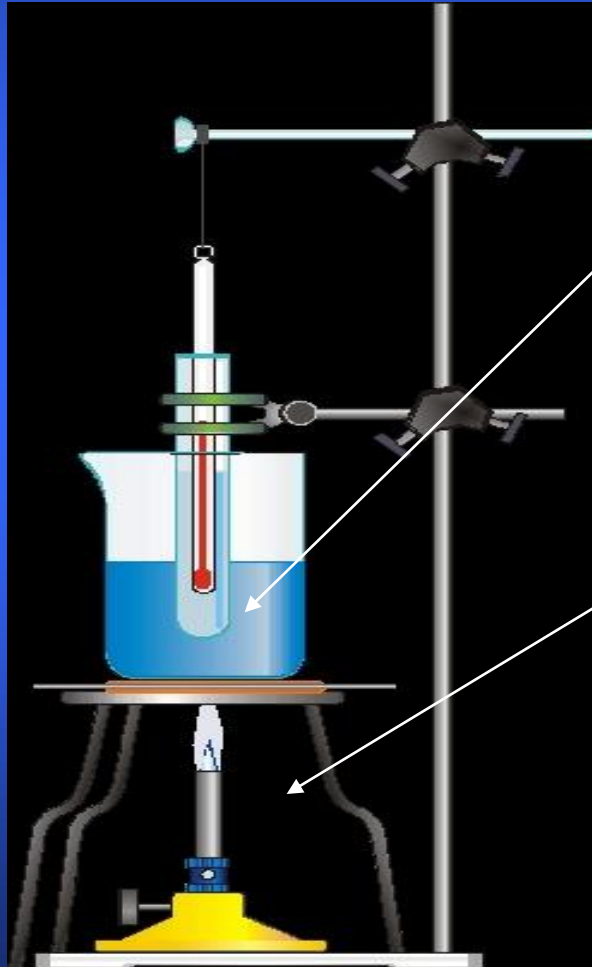
Sistema termodinàmic



- Part de l'univers que ens interessa estudiar.
- La resta de l'univers més immediat és denominada **voltants** o **entorn**.
- Poden ser:
 - **Oberts** (intercanvia matèria i energia)
 - **Tancats** (no intercanvia matèria, però sí energia)
 - **Aïllats** (no intercanvia matèria ni energia).

Sistema químic

Substàncies químiques que es transformen



Sistema químic
obert

Voltants

Termoquímica



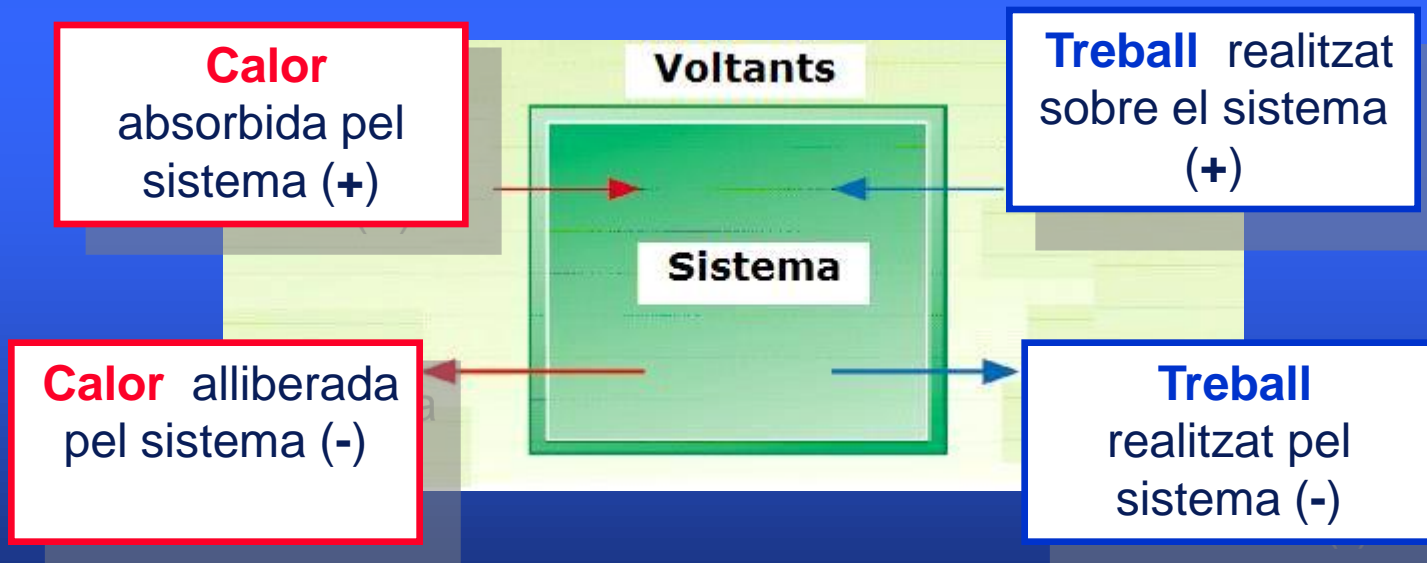
Es la part de la Química que estudia els intercanvis d'energia d'un sistema químic amb els seus voltants que tenen lloc en el transcurs de les transformacions físico-químiques.

Criteri de signes

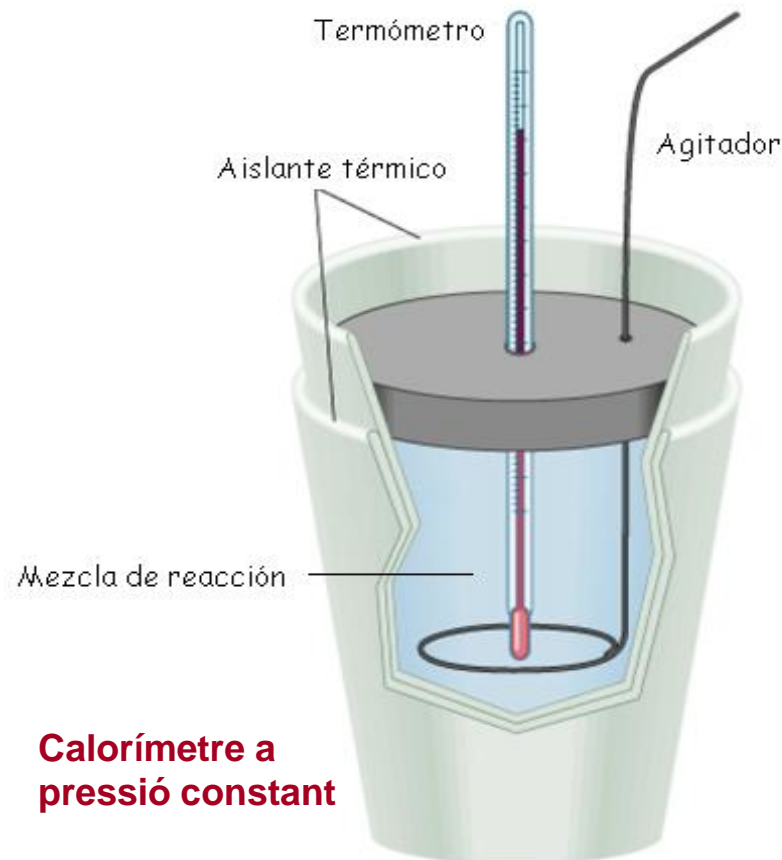
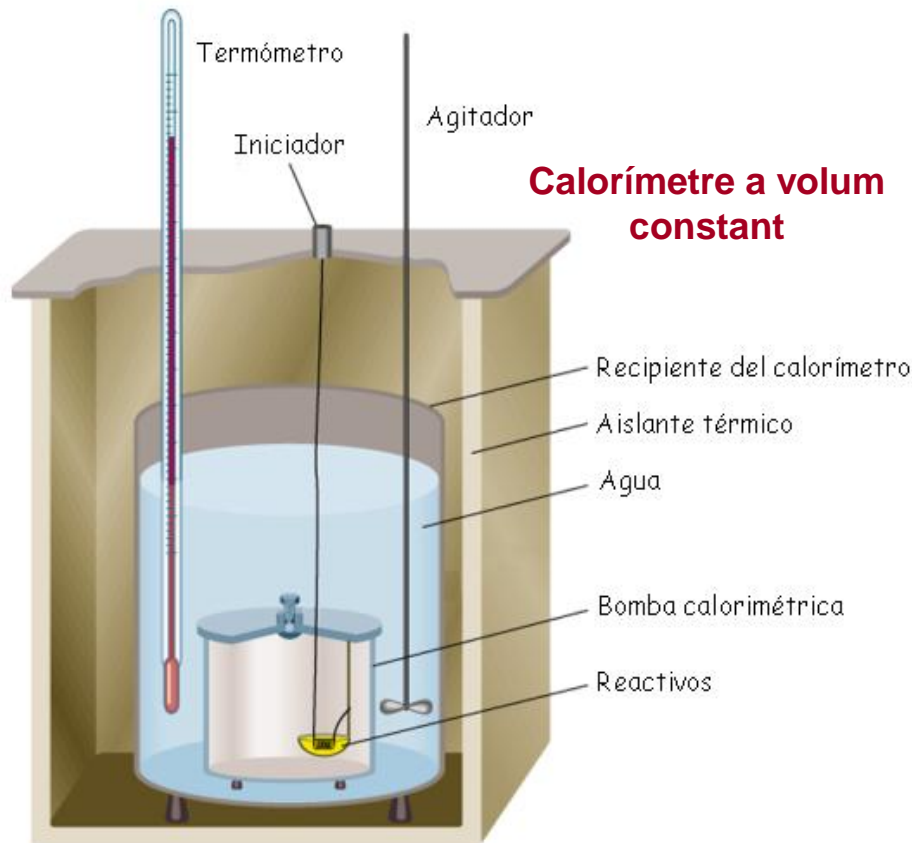
Un sistema pot intercanviar energia amb els voltants mitjançant calor (Q) o treball (W)



Q i W es consideren positius si entra energia en el sistema
 Q i W es consideren negatius si surt energia del sistema



Mesura experimental de la calor



Per a mesurar experimentalment la calor intercanviada (Q) en una transformació química o física, s'utilitza un dispositiu anomenat:

calorímetre

Mesura de la calor

real

$$Q = - (m_{\text{aigua}} + a) C_{\text{aigua}} (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

ideal

$$Q = - m_{\text{aigua}} C_{\text{aigua}} (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$$

Si la temperatura final de l'aigua del calorímetre és més gran que la inicial ha succeït una transformació química o física que ha alliberat calor

Reacció **Exotèrmica**

Si la temperatura final de l'aigua del calorímetre és més petita que la inicial ha succeït una transformació química o física que ha absorbit calor




Reacció **Endotèrmica**

El treball

Quan un sistema experimenta un canvi de volum ΔV en contra o a causa d'una pressió externa $P_{\text{ext.}}$, es produeix un intercanvi d'energia amb els voltants mitjançant un treball W

$$W = - P_{\text{ext.}} \Delta V = - P_{\text{ext.}} (V_2 - V_1)$$

Si la pressió està expressada en pascals (Pa) i el volum en metres cúbics (m^3), el treball estarà en joules (J)

- ✓ **Expansió** $\Delta V (+)$  $W (-)$ Treball realitzat **pel** sistema
- ✓ **Compresió** $\Delta V (-)$  $W (+)$ Treball realitzat **sobre** el sistema
- ✓ **No hi ha canvi** $\Delta V = 0$  $W = 0$ No s'ha fet treball

Primer principi de la termodinàmica

És el principi de conservació de l'energia: l'energia ni es crea ni es destrueix, sols es transforma, però aplicat a un sistema químic.



El canvi d'energia interna ΔU d'un sistema és igual a la suma de l'energia intercanviada com calor i com treball amb els voltants

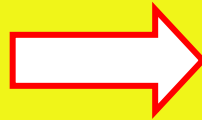
$$\Delta U = Q + W = Q - P_{\text{ext.}} \Delta V$$

✓ Si el sistema **absorbeix calor**
o **rep treball** dels voltants



Augmenta l'energia interna U (+)

✓ Si el sistema **allibera calor**
o **realitza treball** als voltants



Disminueix l'energia interna U (-)

Entalpia ΔH

Si una transformació succeeix en un recipient tancat (**volum constant**), no hi haurà canvi de volum, el treball serà zero i la calor absorbida o alliberada és igual a la **variació d'energia interna**



$$\Delta U = Q_v$$

Si una transformació succeeix en un recipient obert (**pressió constant**), la calor absorbida o alliberada és igual a la **variació d'entalpia**

$$\Delta H = Q_p$$



La relació entre la ΔU i la ΔH d'una reacció és:

$$\Delta U = \Delta H - P_{\text{ext.}} \Delta V$$



Equacions termoquímiques

Indiquen els reactius i els productes que intervenen i el seu estat físic i, a més, la variació energètica expressada com ΔH .

Si les condicions de temperatura i pressió són estàndard (25°C i 1 atm) s'escriu ΔH^0 .

Exemples:



Equacions termoquímiques



El valor de ΔH dependrà de com s'hagi ajustat l'equació. Si, per exemple, s'ajusta l'equació posant coeficients dobles, caldrà multiplicar el valor de ΔH per 2.

Exemple:



o també:



x2

Relació entre ΔU i la ΔH en una reacció amb gasos

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{gas}} \cdot R \cdot T$$

- ✓ El valor de la constant dels gasos que s'ha d'emprar en aquesta equació és:

$$R = 8,31 \text{ J/ K}\cdot\text{mol}$$

- ✓ Si en la reacció hi ha el mateix nombre de mols de gasos de reactius que de productes o sols hi participen substàncies líquides o sòlides:

$$\Delta U = \Delta H$$



Exemple:

Determinar la variació d'energia interna para el procés de combustió del propà a 25°C y 1 atm, sabent que el valor de la variació d'entalpia, en aquestes condicions de temperatura i pressió, és $-2219,8 \text{ kJ / mol}$.



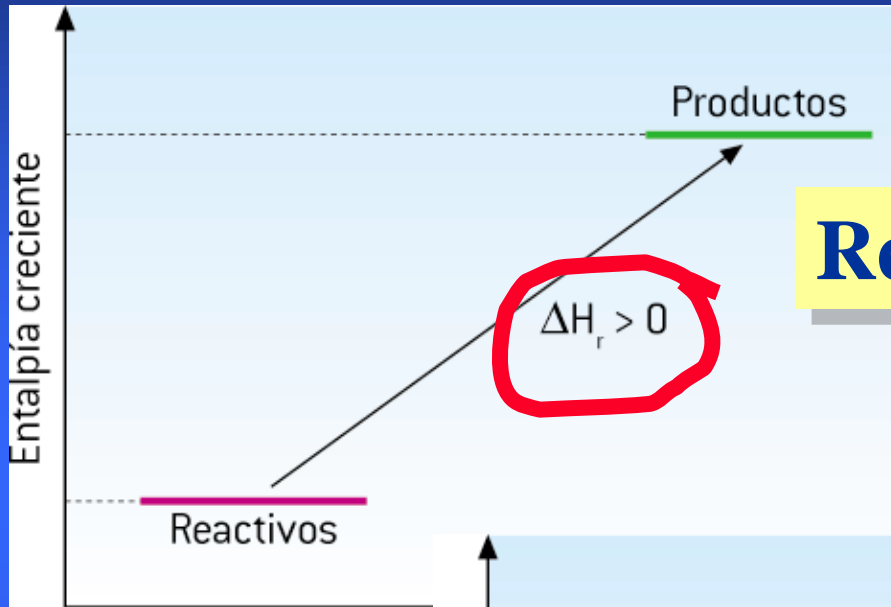
$$n_{\text{reactius}} = 1 + 5 = 6 ; n_{\text{productes}} = 3 \Rightarrow \Delta n_{\text{gas}} = 3 - 6 = -3$$

$$\text{Substituint en } \Delta U = \Delta H - \Delta n_{\text{gas}} \cdot R \cdot T =$$

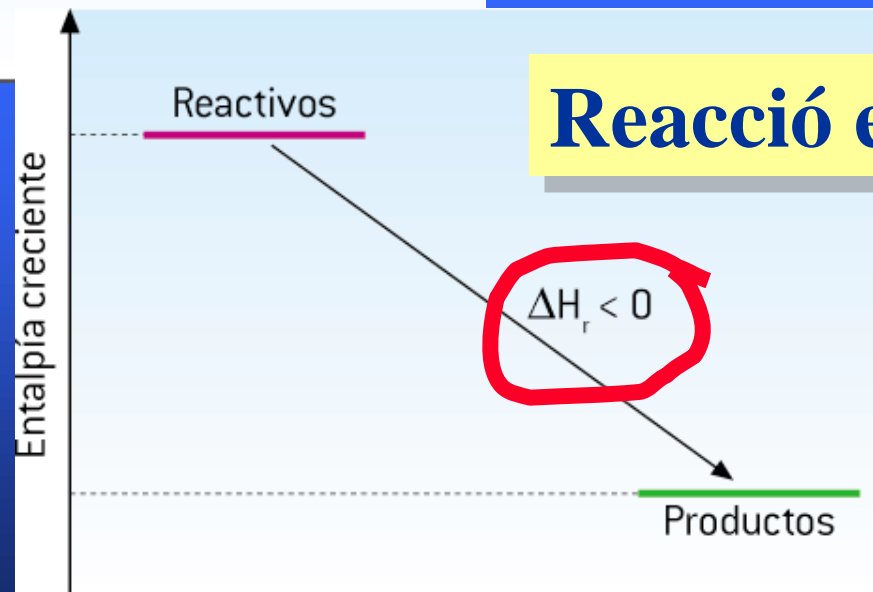
$$-2219800 \text{ J} + 3 \text{ mol} \cdot (8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \cdot 298 \text{ K} = -2212371 \text{ J}$$

$$\Delta U = -2212,4 \text{ kJ}$$

Diagrammes entàlpics



Reacció endotèrmica



Reacció exotèrmica

Entalpia estàndard de formació

La entalpia estàndard de formació (ΔH_f°) d'una substància és la variació d'entalpia de la reacció en la que es forma 1 mol de substància a una pressió de 1 atm i una temperatura de 25 °C, a partir dels seus elements constituents en els estats més estables a esa pressió y temperatura

Exemples:



Càlcul de l'entalpia de la reacció a partir de les entalpies de formació



$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{f}^{\circ} \text{ productes} - \sum \Delta H_{f}^{\circ} \text{ reactius}$$

$$\Delta H^{\circ} = (c \Delta H_{f}^{\circ} C + d \Delta H_{f}^{\circ} D) - (a \Delta H_{f}^{\circ} A + b \Delta H_{f}^{\circ} B)$$



$\Delta H_{f}^{\circ} = 0$ per als elements en l'estat al·lotròpic més estable

Exemple:

Donades les entalpies estàndard de formació:

$$\Delta H_f^\circ \text{ PCl}_3 (\text{l}) = - 317,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ PCl}_5 (\text{s}) = - 454,8 \text{ kJ}$$

Calcula l'entalpia estàndard ΔH° para la reacció



$$\Delta H^\circ = \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productes} - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactius} =$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ PCl}_5 (\text{s}) - [\Delta H_f^\circ \text{ PCl}_3 (\text{l}) + \Delta H_f^\circ \text{ Cl}_2 (\text{g})]$$

$$= - 454,8 - [- 317,7 + 0] = - 137,1 \text{ kJ}$$

Exemple:

Les entalpíes estàndard de formació del butà (C_4H_{10}), aigua líquida y CO_2 són respectivament $-124,7$, $-285,8$ y $-393,5$ kJ/mol. Calcular la entalpia estàndard de combustió del butano.

La reacció de combustió del butà és:



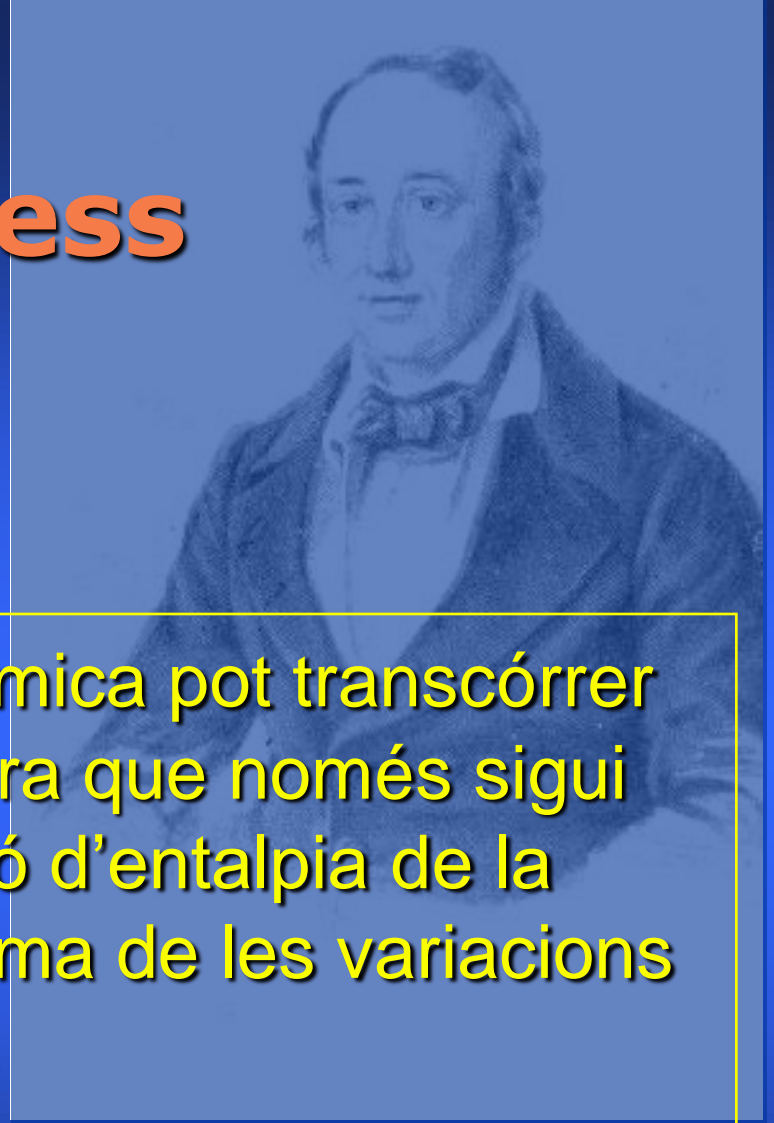
$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= \sum n \cdot \Delta H_f^0 \text{ productes} - \sum n \cdot \Delta H_f^0 \text{ reactius} = \\ &= [4 \cdot (-393,5) + 5 \cdot (-285,8)] - 1 \cdot (-124,7) \\ &= -2878,3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H^0_{\text{combustió}} = -2878,3 \text{ kJ/mol}$$

Llei de Hess



Si una reacció química pot transcórrer en diverses etàpes, encara que només sigui hipotèticament, la variació d'entalpia de la reacció serà igual a la suma de les variacions d'entalpia de cada etapa.



Regles per aplicar la llei de Hess

Primera

Les equacions termoquímiques, i les seves respectives ΔH , es poden sumar com si fossin equacions algebraiques, de manera que finalment s'obtingui l'equació termoquímica desitjada.

Segona

Si es multipliquen per un valor n els coeficients de l'equació termoquímica, també es multiplica per n el valor ΔH



Tercera

Els valors de ΔH per a dues reaccions inverses són iguals en magnitud però de signe oposat

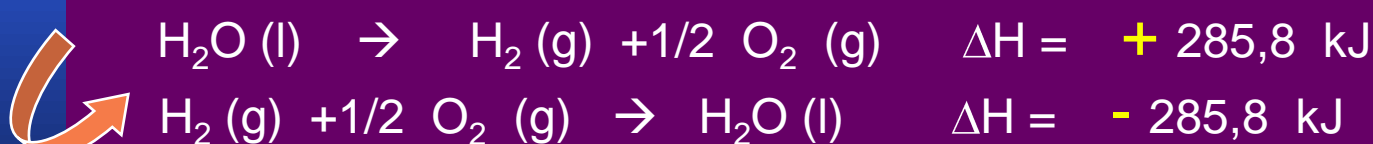
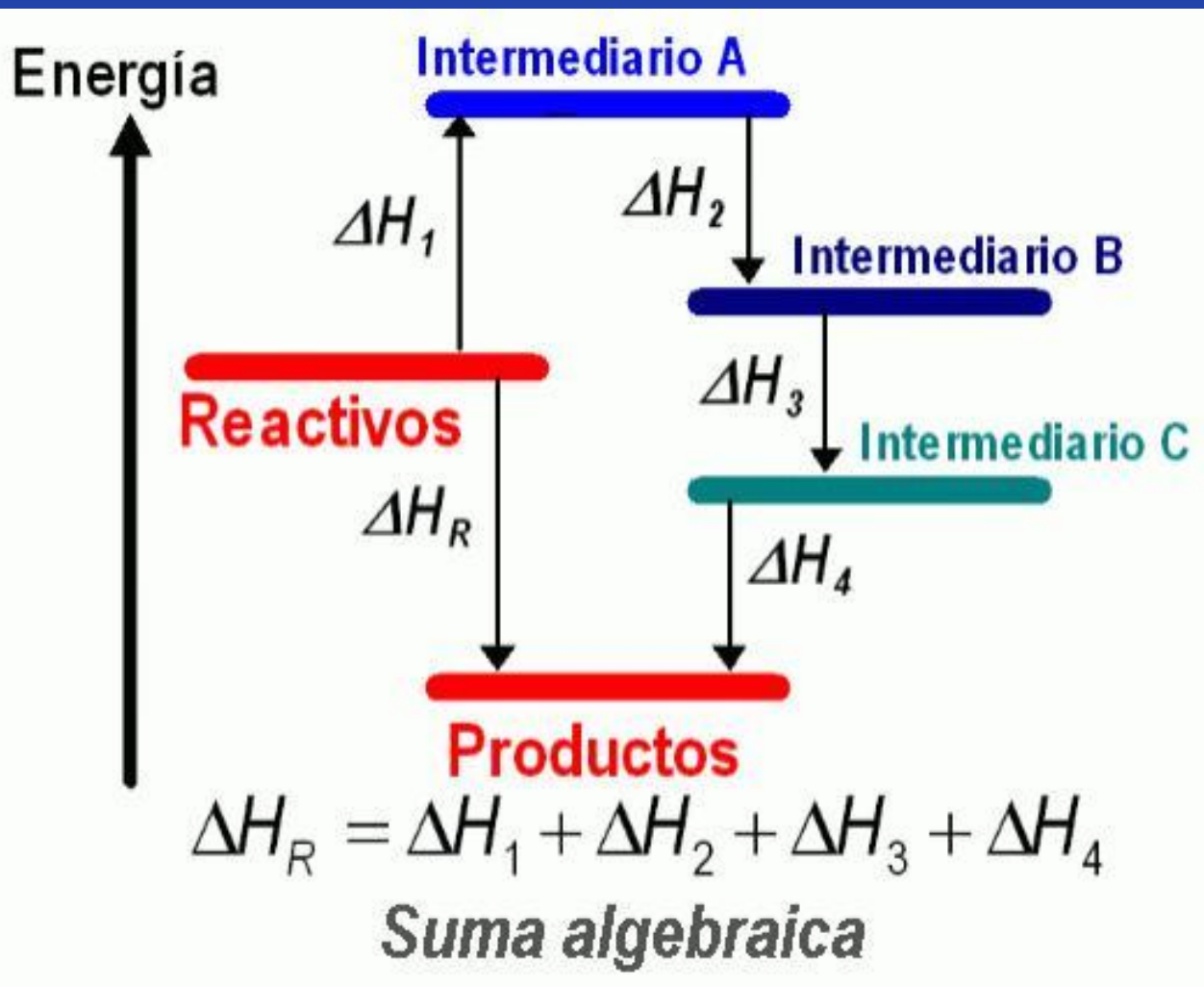


Diagrama entàlpic de la llei de Hess



Veure les dades en forma de diagrama entàlpic

Exemple:

Donades les equacions:



Calcula l'entalpia de vaporització de l'aigua.

La reacció de vaporització és...



L'equació (3) pot expressarse com (1) – (2), per tant:

$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 = -241,8 \text{ kJ} - (-285,8 \text{ kJ}) = 44 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{vaporització}} = \mathbf{44 \text{ kJ /mol}}$$

Exemple:

Determinar ΔH_f^0 del etè (C_2H_4) a partir de les dades energètiques de les següents reaccions químiques:



La reacció de formació de l'etè és:



L'equació (4) es pot aconseguir amb la següent combinació

(4) = 2·(2) + 2·(1) – (3), de la qual substituint valors s'arriba a:

$$\Delta H_f^0 C_2H_4 = 64,14 \text{ kJ/mol}$$

Energia d'enllaç



Energia necessària per trencar un mol d'enllaços covalents, estant els reactius i productes en estat gasós i condicions estàndard.



✓ En el cas de molècules diatòmiques l'energia d'enllaç és igual que l'energia de dissociació de la molècula:



✓ Es calcula indirectament aplicant la llei de Hess

Càlcul de ΔH a partir de les energies d'enllaç

L'entalpia d'una reacció on tant reactius com productes estiguin en estat gasós es pot calcular a partir de les energies d'enllaç:

$$\Delta H^\circ = \Sigma \text{Energia enllaços trencats} - \Sigma \text{Energia enllaços formats}$$



✓ Si Σ Energia enllaços trencats $>$ Σ Energia enllaços formats

Reacció endotèrmica

✓ Si Σ Energia enllaços trencats $<$ Σ Energia enllaços formats

Reacció exotèrmica

Exemple:

Calcula la calor de combustió del propà a partir de les energies d'enllaç de la taula.

La reacció de combustió és:



Enllaços trencats:



Enllaços formats:



$$\Delta H^0 = 8 E_{(\text{C-H})} + 2 E_{(\text{C-C})} + 5 E_{(\text{O=O})} - [6 E_{(\text{C=O})} + 8 E_{(\text{O-H})}]$$

$$\Delta H^0 = 8 \cdot 413 + 2 \cdot 347 + 5 \cdot 499 - (6 \cdot 745 + 8 \cdot 460) = -1657 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_{\text{comb}}(\text{C}_3\text{H}_8) = \mathbf{-1657 \text{ kJ/mol}}$$

Enllaç	E (kJ/mol)
C-C	347
C=C	620
C≡C	812
C-H	413
O-O	499
C=O	745
O-H	460

TERMOQUÍMICA

Fin

Unitat: Q2_B1_2

