

Química 2n de Batxillerat

Primer Principi de la Termodinàmica

Reacció química i energia

Idea central

Totes les reaccions químiques van acompanyades d'un desprendiment net o una absorció neta d'energia. En altres paraules, d'un intercanvi d'energia entre el sistema, i el medi extern

En una reacció cal aportar energia per trencar uns enllaços. És l'energia absorbida.

En una reacció es desprén energia quan es formen els nous enllaços. És l'energia despesa.

Si l'energia absorbida és més gran que l'energia despesa la reacció va acompanyada d'una absorció neta d'energia. Es diu que la reacció és **endotèrmica**.

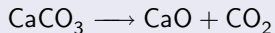
En el cas contrari diem que la reacció és **exotèrmica** (desprendiment net d'energia).

Reacció química i energia: exemples

Reacció exotèrmica



Reacció endotèrmica



Els sistemes poden intercanviar energia amb el medi extern que els envolta de tres maneres:

- Calor: el calor és l'intercanvi d'energia entre dos sistemes pel fet d'estar a temperatures diferents.
- Treball: el sistema pot fer treball sobre el medi, perdent energia o bé el medi extern pot fer treball sobre el sistema, guanyant el sistema energia. El treball pot ser bàsicament mecànic o elèctric. En aquest tema només estudiarem el mecànic.
- Radiació: és el que es dona en la fotosíntesi i no l'estudiarem.

En el S.I. d'unitats les unitat del calor i la del treball és el **Joule (J)**

Variables d'estat i funcions d'estat

El sistema més comú que estudiarem en aquest curs és el format per un o més gasos. En qualsevol cas utilitzarem aquest sistema per il·lustrar aquests conceptes.

Ja sabem que l'estat d'un gas de massa fixa ve donat per tres variables macroscòpiques:

- La pressió.
- El volum.
- La temperatura.

Aquestes tres variables estan relacionades per l'**equació d'estat** dels gasos ideals:

$$p V = n R T$$

Els seus valors determinen l'estat del gas i per aquest motiu s'anomenen **variables d'estat**.

Una funció d'aquestes tres variables s'anomena **funció d'estat**. Aquestes funcions són molt importants perquè els seus valors només depenen de l'estat del sistema i no de com el sistema ha arribat a aquest estat .

L'energia interna d'un sistema

- Els sistemes, un gas o mescla de gasos, per exemple, tenen el que s'anomena **Energia interna**.
- Quan té lloc una reacció química, l'energia que canvia és l'energia interna del nostre sistema (reactius i productes). És per tant l'energia que ens interessa.
- **Energia interna** es deu al moviment de les partícules del sistema (energia cinètica) i a les forces elèctriques entre elles (energia potencial elèctrica).
- **L'Energia interna és una funció d'estat.**
- En el S.I. la unitat de l'energia interna és el Joule.

Primer Principi de la termodinàmica

L'expressió matemàtica del Primer Principi és:

$$\Delta U = q + W$$

Sent:

- U l'energia interna.
- q el calor intercanviat.
- W el treball.
- $\Delta U = U_f - U_i$.

El Primer Principi ens diu que la variació d'energia interna d'un sistema és igual al calor i treball intercanviats amb el medi extern.

Un sistema aïllat és un sistema que no pot intercanviar ni calor ni treball amb l'exterior. El Primer principi ens diu per tant que la seva energia interna no pot canviar, s'ha de conservar.

Per tant el Primer Principi expressa el Principi de Conservació de l'energia per a sistemes aïllats.

Criteri de signes pel calor i el treball

- Donada l'expressió del Primer Principi.

$$\Delta U = q + W$$

- Donat que quan el calor és absorbit pel sistema, la seva energia augmenta.
- Donat que el treball realitzat sobre el sistema, augmenta la seva energia interna.

el criteri de signes que cal adoptar pel calor i el treball és:

- Calor absorbit pel sistema, positiu.
- Calor cedit (o després o lliberat) pel sistema, negatiu.
- Treball fet sobre el sistema (pel medi extern), positiu.
- Treball fet pel sistema (sobre el medi extern), negatiu.

Treball mecànic fet per un gas

Considerem un gas tancat en un cilindre dotat d'un embol mòbil (sense pes ni fregament).

P_{ext} és la pressió que el medi exterior fa sobre l'embol i P_{int} la que el gas fa sobre l'embol. A termodinàmica estudiem sistemes en equilibri i per tant es compleix que $P_{ext} = P_{int}$.

Si el gas experimenta una variació de volum, $\Delta V = V_f - V_i$, definim el treball mecànic com:

$$W = -P_{ext} \cdot \Delta V$$

Ara bé tenint en compte el que hem dit sobre la pressió exterior i interior:

$$W = -P_{int} \cdot \Delta V$$

que és la fórmula que acabarem aplicant per calcular el treball fet per un gas (o que el medi fa sobre ell).

Criteri de signes pel treball

Anem a ampliar el que ja hem comentat abans sobre el criteri de signes del treball.

- El treball fet sobre el sistema (pel medi extern) és una compressió ($\Delta V < 0$), i és positiu. Efectivament

$$W = -P_{int} \cdot \Delta V > 0$$

- El treball fet pel sistema (sobre el medi extern) és una expansió ($\Delta V > 0$), i és negatiu. Efectivament

$$W = -P_{int} \cdot \Delta V < 0$$

Ara veiem que perquè el criteri de signes avançat en una transparència anterior funcioni, cal afegir el signe menys a la fórmula del treball.

Calor de reacció a volum constant

Si una reacció es fa a volum constant, és d'ir $\Delta V = 0$, aplicant el Primer Principi, resulta:

$$\Delta U = q_v + W = q_v - p \Delta V = q_v$$

Per tant:

Calor de reacció a volum constant

A volum constant la variació d'energia interna del sistema reaccionant és igual al calor que guanya o perd, calor que rep el nom de **calor de reacció a volum constant**, q_v

L'Entalpia. Calor de reacció a pressió constant

L'entalpia és la segona funció d'estat que presentem en aquest curs. Es representa per H i es defineix de la següent manera:

$$H = U + p V$$

Moltes reaccions tenen lloc en recipients oberts, de manera que el seu volum pot canviar i per tant fer un treball contra el medi extern, en aquest cas l'atmosfera, que es troba a una pressió aproximadament constant d'1 *atm*. Si calculem l'increment de l'entalpia en una reacció a pressió constant, tenim:

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + p V_f) - (U_i + p V_i) = U_f - U_i + p (V_f - V_i) \Rightarrow$$

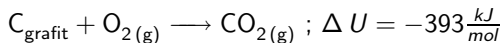
$$\Delta H = \underbrace{\Delta U}_{=q-p\Delta V} + p \Delta V \Rightarrow \Delta H = q_p$$

És a dir, en una reacció a pressió constant el calor intercanviat pel sistema amb el medi exterior és igual a la seva variació d'entalpia.

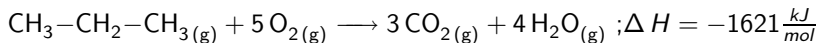
Equacions termoquímiques

Les equacions químiques en què s'indica la variació la variació d'energia que intervé s'anomenen equacions termoquímiques.

La forma de fer-ho a volum constant és:



I a pressió constant:



Entalpia estàndard de reacció

- Entalpia estàndard de reacció:

- Es representa per ΔH_r^θ i també se sol anomenar calor normal de reacció.
- Es la variació (increment) d'entalpia que acompanya una reacció química efectuada a pressió constant i amb els reactius i els productes en l'estat estàndard.
- S'entén per estat estàndard d'un element o compost la seva forma física més estable a 298 K i 10^5 Pa .
- Per l'hidrogen la forma física més estable és un gas formades per molècules diatòmiques. Mentre que pel Carboni es tracta de la forma sòlida coneguda amb el nom de grafit.
- Si la reacció és de combustió parlem d'entalpia estàndard de combustió.
- $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}; \Delta H_c^\theta = -889,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Entalpia estàndard de formació

- Entalpia estàndard de formació:
 - Es representa per ΔH_f^θ i també se sol anomenar calor de formació.
 - És la variació (increment) d'entalpia que acompanya la formació d'1 *mol* de compost a partir dels seus elements a pressió constant, estant tant uns com altres en l'estat estàndard.
 - Per conveni s'atribueix entalpia zero als elements en el seu estat estàndard.
 - $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{NH}_{3(g)}; \Delta H_f^\theta = -46,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
 - Les entalpies estàndard de formació estan tabulades (veure pàg.73 llibre de text)

La Llei de Hess

Enunciat de la Llei de Hess

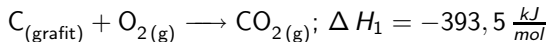
La variació d'entalpia associada a una reacció química efectuada a pressió constant és la mateixa tant si la reacció es verifica directament en una sola etapa com si es fa en diverses etapes.

La llei reflecteix el fet que l'entalpia d'un sistema és una funció d'estat i per tant si el sistema experimenta un canvi, el canvi corresponent de l'entalpia serà l'entalpia final menys la inicial, independentment del procés seguit pel sistema per efectuar el seu canvi.

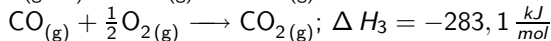
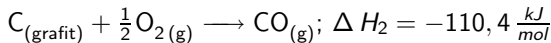
En les dues següents transparències s'il·lustra el significat de la Llei de Hess.

Comprovant la Llei de Hess

Considerem la combustió del grafit per formar diòxid de carboni:



Aquesta reacció pot produir-se en dues fases:



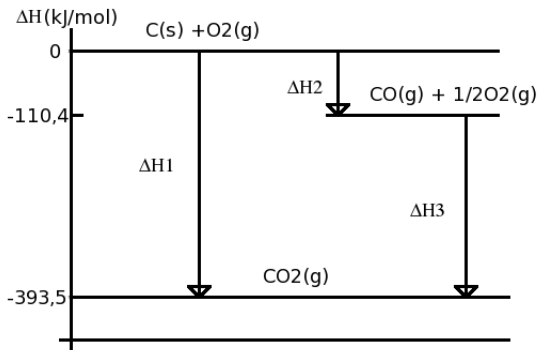
Observem però que es compleix la Llei de Hess :

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 = -110,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-283,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \left. \begin{array}{l} \Delta H_1 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \Delta H_1 = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

La Llei de Hess. Diagrames entàlpics

En el següent diagrama entàlpic visualitzem el compliment de la Llei de Hess per l'exemple exposat.



La Llei de Hess: Aplicacions

- La Llei de Hess permet calcular entalpies estàndard de reacció a partir de les entalpies estàndard de formació dels productes i dels reactius. Això és útil quan és impossible determinar experimentalment l'entalpia d'algunes reaccions.
- Així, donada la reacció: $aA + bB \longrightarrow cC + dD$, la seva entalpia de reacció es pot calcular de la següent manera:

$$\Delta H_R^\theta = c\Delta H_f^\theta(C) + d\Delta H_f^\theta(D) - a\Delta H_f^\theta(A) - b\Delta H_f^\theta(B)$$

- La Llei de Hess també es pot aplicar per determinar l'entalpia d'una reacció a partir de les entalpies d'altres reaccions (no necessàriament de formació), com hem vist en l'exemple en què hem comprovat el significat de la Llei de Hess.

Entalpies o energies d'enllaç (I)

Definició d'entalpia o energia d'enllaç

És la variació d'entalpia que acompanya, en condicions estàndard i a 25°C , la formació d'1 *mol* d'enllaços a partir dels àtoms aïllats en estat gasós.

Com que en formar-se un enllaç sempre es desprén energia, aquestes entalpies seran negatives. Veiem alguns exemples:

- $2 \text{Cl}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}; \Delta H^{\theta} = -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Per tant l'entalpia o energia d'enllaç és:

$$E_{(\text{Cl}-\text{Cl})} = -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol d'enllaç}}$$

- $\text{C}_{(\text{g})} + 4 \text{H}_{(\text{g})} \longrightarrow \text{CH}_{4(\text{g})}; \Delta H^{\theta} = -1652 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Per tant l'entalpia o energia d'enllaç és:

$$E_{(\text{C}-\text{H})} = \frac{-1652}{4} = -413 \frac{\text{kJ}}{\text{mol d'enllaç}}$$

Entalpies o energies d'enllaç (II)

L'entalpia o energia d'un cert enllaç, com per exemple el que s'estableix entre un àtom de Carboni i un d'hidrogen, depèn també del compost del que forma part. De forma que les entalpies d'enllaç que s'inclouen a les taules són valors mitjans.

Per acabar dir que les dades de les entalpies d'enllaç només es poden aplicar a molècules covalents senzilles. Si el compost és molt polar o iònic els càlculs són més complicats. En els sòlids iònics cal tenir en compte l'energia reticular.

Capacitat calorífica específica i capacitat calorífica molar

La Capacitat calorífica específica d'una substància també rep el nom de calor específica i es defineix com la quantitat de calor necessària per augmentar en un grau Kelvin (o en un grau centígrad) la temperatura de la unitat de massa de la substància en qüestió.

En el S.I. es mesura en $\frac{J}{kg \cdot K}$, tot i que també es mesura en $\frac{cal}{g \cdot ^\circ C}$.

Recordem que $1 cal = 4,18 J$

Coneguda la calor específica, c , d'una substància es pot calcular la quantitat de calor que cal per augmentar la seva temperatura des de T_i a T_f , aplicant:

$$q = m \cdot c \cdot (T_f - T_i)$$

La capacitat calorífica molar, C_m , és la quantitat de calor necessària per augmentar en un grau Kelvin (o en un grau centígrad) la temperatura de $1 mol$ de substància. Es mesura en $\frac{J}{mol \cdot K}$.