

2.1 EL PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

L'**energia interna** (U) és l'energia total continguda en un gas, líquid o sòlid (sumatori d'energies). Segons la teoria cinètico-molecular, les energies predominants en cada cas, són:

- ☛ *gasos*: energia cinètica (funció de la temperatura), energia de rotació, energia potencial,
- ☛ *líquids*: energia cinètica de rotació i translació, energia potencial de les forces de cohesió,
- ☛ *sòlids*: energia de vibració.

Enunciats del primer principi de la termodinàmica

- *L'energia total d'un sistema aïllat és constant.*

→ no es consideren reaccions amb transformacions massa \Leftrightarrow energia, per exemple: reaccions nuclears.

- *La quantitat de calor subministrada a un sistema termodinàmic (Q) s'usa per incrementar l'energia interna del sistema (ΔU) i per realitzar treball d'expansió:*

$$Q = \Delta U + W$$

[expressió matemàtica del primer principi]

Criteri de signes:

- $Q > 0$ el sistema rep energia calorífica,
- $Q < 0$ el sistema cedeix, dona energia calorífica,
- $W > 0$ es realitza un treball d'expansió,
- $W < 0$ es realitza un treball de compressió.

L'aplicació de l'expressió matemàtica del primer principi a les diferents *transformacions termodinàmiques* existents genera les següents situacions:

☒ *Transformacions adiabàtiques*

No existeix intercanvi de calor: $Q = 0$

$$\Delta U = -W$$

☒ *Transformacions isotèrmiques*

En mantenir-se constant la temperatura, l'energia cinètica mitjana no varia i, per tant, la variació d'energia interna s'anul·la: $\Delta U = 0$

La calor subministrada s'inverteix totalment en la realització del treball d'expansió:

$$Q_T = W$$

⊗ *Transformacions isocores*

Si el volum és constant no és possible l'expansió/compressió i, per tant, el treball és nul: $W = 0$

La calor subministrada s'inverteix en incrementar l'energia interna del sistema:

$$Q_V = \Delta U$$

⊗ *Transformacions isobàriques*

El treball d'expansió, en mantenir-se la pressió constant, es pot formular com:

$$W = p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$$

Llavors, el primer principi es pot expressar:

$$Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

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

→ expressió que justament introdueix el concepte d'**entalpia** (H).

2.2 L'ENTALPIA

L'entalpia, ΔH , és una propietat termodinàmica (o funció d'estat), per tant, no depèn del camí seguit en el procés i únicament de l'estat final i inicial del sistema.

Equival a la *calor subministrada a pressió constant*.

Expressions matemàtiques de l'entalpia són:

$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

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

→ es treballa sempre amb increments, mai amb valors absoluts d'entalpia.

EXERCICI

En un recipient amb un èmbol s'hi posen 1,25 mols d'un gas ideal monoatòmic a la pressió d' $1,84 \cdot 10^5$ Pa i a la temperatura de 18°C . Se subministren al sistema 1,35 kJ mantenint constant la pressió.

Calculeu:

- La temperatura final del sistema.
- El treball d'expansió.
- L'increment d'energia interna del sistema.

Dades: $C_V = 12,54$ J/mol K; $R = 8,31$ J/mol K

2.3 TERMOQUÍMICA

La **termoquímica** estudia l'intercanvi d'energia que es produeix entre els reactius i els productes d'una reacció química.

La **calor de reacció** és la quantitat de calor que s'allibera o que s'absorbeix en una determinada reacció. Depenent del sentit d'aquesta calor, es poden tenir:

- ▶ *reaccions exotèrmiques*, que alliberen energia,
- ▶ *reaccions endotèrmiques*, que absorbeixen energia.

⇒ La calor de reacció a *volum constant* es definirà com:

$$Q_V = \Delta U$$

$$\text{Criteri de signes: } \Delta U = U_{\text{productes}} - U_{\text{reactius}} \begin{cases} \text{si } \Delta U > 0 \Rightarrow U_{\text{productes}} > U_{\text{reactius}} \\ \text{si } \Delta U < 0 \Rightarrow U_{\text{productes}} < U_{\text{reactius}} \end{cases}$$

⇒ La calor de reacció a *pressió constant* (entalpia de reacció) es definirà com:

$$Q_P = \Delta H$$

$$\text{Criteri de signes: } \Delta H = \Delta H_{\text{productes}} - \Delta H_{\text{reactius}} \begin{cases} \text{si } \Delta H > 0 \Rightarrow \text{reac. endotèrmiques} \\ \text{si } \Delta H < 0 \Rightarrow \text{reac. exotèrmiques} \end{cases}$$

Si els reactius i els productes d'una determinada reacció química es troben en estat sòlid, líquid o en solució aquosa no existeix treball d'expansió observable, llavors:

$$W = 0 \quad [p \cdot \Delta V = 0]$$

Si tots o algun dels components de la reacció es troben en estat gasós, llavors, pot existir el treball d'expansió (W).

Generalment, en termoquímica, es treballa a pressió constant, [$Q_P = \Delta H$], conseqüentment, el primer principi de la termodinàmica es pot expressar com:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Si, a més, el procés es manté a temperatura constant,

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

- 1r principi aplicable a gasos amb p i T constants -

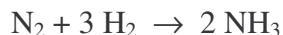
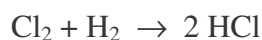
→ en aquests casos, caldrà tenir molt present la variació de mols de substàncies gasoses

($\Delta n = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}}$):

$$\left[\begin{array}{l} \text{si } \Delta n = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U \quad \Rightarrow \quad Q_P = Q_V \\ \text{si } \Delta n < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H < \Delta U \quad \Rightarrow \quad Q_P < Q_V \\ \text{si } \Delta n > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H > \Delta U \quad \Rightarrow \quad Q_P > Q_V \end{array} \right.$$

☞ EXERCICI

Donades les reaccions exotèrmiques següents:



Indiqueu, de forma raonada, si l'energia calorífica que alliberen cadascuna de les reaccions, a pressió constant, és igual, més gran o més petita que la que alliberarien si la reacció es produís a volum constant.

L'equació termoquímica

Equació química on consten:

- (i) l'energia calorífica intercanviada,
- (ii) l'estat físic dels reactius i els productes: (s), (l), (g), (v), (aq).

Tal i com s'ha dit amb anterioritat, normalment, es treballa en condicions de pressió i temperatura constants, llavors el canvi energètic es coneix com a *entalpia de reacció* (ΔH), per exemple:



Quan es fa referència a un mol de reactiu o de producte, es parla d'*entalpia molar de reacció*:



Finalment, si es treballa en condicions estàndard ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$), la calor de reacció es coneix com a *entalpia estàndard de reacció* (ΔH°).

☞ EXERCICI

L'entalpia estàndard de reacció corresponent a la combustió del butà és de $- 2 \text{ 660 kJ/mol}$.

Responen les qüestions següents, referides totes elles a condicions estàndards:

- a) Formuleu l'equació termoquímica de la combustió del butà.
- b) Quina quantitat de calor es desprèn en la combustió d' 1 m^3 de butà?
- c) Calculeu la variació d'energia interna global del procés.

2.4 LLEIS DE HESS

Llei de l'additivitat de les entalpies de reacció

Quan un determinat procés es pot fer en diverses etapes, l'entalpia de reacció del procés total ha de ser la suma algebraica de les entalpies dels diversos processos parcials.

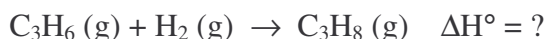
→ aquesta llei s'explica perquè l'entalpia de reacció és una propietat termodinàmica o funció d'estat, per tant, no depèn del camí escollit, únicament dels estats inicial i final.

EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS:

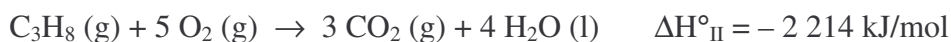
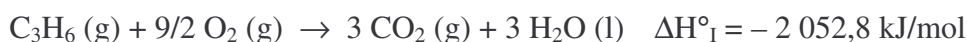
APLICACIÓ DE LA LLEI DE L'ADDITIVITAT.

L'entalpia estàndard de reacció en la combustió d'un mol de propè és de $-2\,052,8$ kJ/mol i l'entalpia estàndard de la combustió d'un mol de propà és de $-2\,214$ kJ/mol. Sabent que en la combustió d'un mol d'hidrogen s'obtenen $284,5$ kJ, formuleu la reacció termoquímica d'hidrogenació del propè.

En primer lloc, cal formular l'equació química que cal completar, en aquest cas:



Tot seguit s'escriuen totes les reaccions donades en l'enunciat del problema:



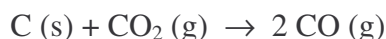
Finalment, es combinen aquestes tres reaccions per tal d'assolir l'equació problema, tenint en compte que les equacions químiques tenen el mateix tractament que les equacions matemàtiques:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{I}} + \Delta H^\circ_{\text{III}} - \Delta H^\circ_{\text{II}}$$

$$\Delta H^\circ = -2\,052,8 - 284,5 - (-2\,214) = -123,3 \text{ kJ}$$

EXERCICI

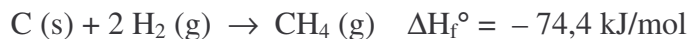
Les entalpies de formació del CO i del CO₂ són $-26,6$ kcal i $-94,1$ kcal, respectivament. Trobeu, de la següent reacció:



- L'entalpia expressada en kJ.
- L'entalpia que intervé en la formació d'un mol de monòxid.

Llei de les entalpies de formació

L'entalpia estàndard de formació, ΔH_f° , d'un compost és la variació d'entalpia que té lloc en la producció d'un mol d'aquest compost, a 1 atm i 25°C, a partir dels elements que el constitueixen. Per exemple, per al metà:



→ es tracta de *dades tabulades*,
molts cops són reaccions de síntesi de compostos *hipotètiques*,
l'entalpia estàndard de formació de qualsevol *element* és *nul·la*, per exemple:

$$\Delta H_f^\circ (\text{Fe}) = 0 \text{ kJ/mol}$$

La llei de Hess de les entalpies de formació es formula com:

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

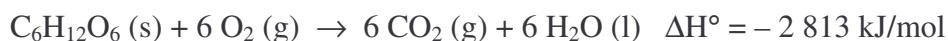
EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS:

APLICACIÓ DE LA LLEI DE LES ENTALPIES DE FORMACIÓ.

L'entalpia de combustió de la glucosa, en condicions estàndards, és de -2813 kJ/mol .
Determineu l'entalpia estàndard de formació de la glucosa.

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,5 \text{ kJ/mol}$

En primer lloc, cal formular l'equació termoquímica de combustió de la glucosa:



Tot seguit s'aplica la llei de Hess de les entalpies de formació:

$$\Delta H^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{O}_2)$$

Finalment, se substitueixen les dades conegudes i s'aïlla la incògnita:

$$-2813 = 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,5) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1261 \text{ kJ/mol}$$

EXERCICI

Calculeu la quantitat de calor que es desprèn en la combustió d'1 kg de propà, a la temperatura constant de 298 K i la pressió d'1 atm.

Trobeu també la variació d'energia interna d'aquesta reacció.

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = -104,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$;

$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,5 \text{ kJ/mol}$

2.5 ENERGIA O ENTALPIA D'ENLLAÇ

L'**energia d'enllaç** és l'energia necessària per trencar un enllaç covalent entre dos àtoms. Aquest enllaç covalent pot ser simple (H_2 , $H - H$), doble (O_2 , $O = O$) o triple (N_2 , $N \equiv N$).

→ es tracta d'un *valor mitjà*.

Si es treballa a pressió constant es parla d'**entalpia d'enllaç**.

→ d'obtenció *experimental*, a l'actualitat es té una extensa *base de dades*, es tracta de valors *positius*, endotèrmics.

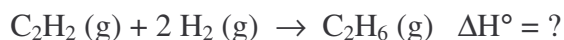
L'expressió aplicable en problemes numèrics on apareguin trencaments i formació d'enllaços és:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ (\text{enllaços trencats}) - \Delta H^\circ (\text{enllaços formats})$$

EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS: ENTALPIES D'ENLLAÇ.

*Determineu l'entalpia estàndard d'hidrogenació de l'acetilè per obtenir-ne età.
Dades: valors tabulats de les entalpies d'enllaç*

Primerament, cal formular l'equació termoquímica d'hidrogenació:



Es fa el recompte de tots els enllaços que s'han trencat, als reactius, i de tots els enllaços formats, als productes; per tal d'aplicar:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ (\text{enllaços trencats}) - \Delta H^\circ (\text{enllaços formats})$$

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot \Delta H^\circ (C-H) + \Delta H^\circ (C \equiv C) + 2 \cdot \Delta H^\circ (H-H) - \Delta H^\circ (C-C) - 6 \cdot \Delta H^\circ (C-H)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ (C \equiv C) + 2 \cdot \Delta H^\circ (H-H) - \Delta H^\circ (C-C) - 4 \cdot \Delta H^\circ (C-H)$$

$$\Delta H^\circ = 898,4 + 2 \cdot (436,4) - 348,1 - 4 \cdot (415,3) = -238,1 \text{ kJ/mol}$$

EXERCICIS

En condicions estàndard, l'entalpia de formació del metà val $-74,4$ kJ/mol. Calculeu l'energia de l'enllaç simple carboni-hidrogen.

Dades: $\Delta H_V^\circ (C) = 714$ kJ/mol; $\Delta H^\circ (H-H) = 436,4$ kJ/mol

En condicions estàndard, l'entalpia de formació del butà val $-125,4$ kJ/mol. Calculeu l'energia de l'enllaç simple carboni-carboni.

Dades: $\Delta H_V^\circ (C) = 714$ kJ/mol; $\Delta H^\circ (H-H) = 436,4$ kJ/mol;

$\Delta H^\circ (C-H) = 415,3$ kJ/mol

2.6 LA VARIACIÓ DE L'ENTALPIA DE REACCIÓ AMB LA TEMPERATURA. LLEIS DE KIRCHHOFF

Una reacció que s'inicia en unes condicions pot variar la seva temperatura en el transcurs del procés (normalment s'inicia sempre en condicions estàndard).

L'entalpia de reacció és *funció de la temperatura*.

Les lleis de Kirchhoff s'utilitzen en els processos en què la temperatura varia:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a pressió constant} \\ \Delta H - \Delta H^\circ = \left(\sum n \cdot C_p(\text{productes}) - \sum n \cdot C_p(\text{reactius}) \right) \Delta T \Rightarrow \text{per a petits intervals de T} \\ \Delta H - \Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum n \cdot C_p(\text{productes}) - \sum n \cdot C_p(\text{reactius}) \right) \cdot dT \Rightarrow \text{per a grans intervals de T} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{a volum constant} \\ \Delta U - \Delta U^\circ = \left(\sum n \cdot C_v(\text{productes}) - \sum n \cdot C_v(\text{reactius}) \right) \Delta T \Rightarrow \text{per a petits intervals de T} \\ \Delta U - \Delta U^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum n \cdot C_v(\text{productes}) - \sum n \cdot C_v(\text{reactius}) \right) \cdot dT \Rightarrow \text{per a grans intervals de T} \end{array} \right\}$$

☞ EXERCICI

En condicions estàndard, la combustió d'un mol de CO produeix 283 kJ.

Calculeu l'entalpia de combustió a 200°C, mantenint constant la pressió.

Dades: $C_p(\text{CO}) = 29,1 \text{ J/mol K}$; $C_p(\text{CO}_2) = 37,1 \text{ J/mol K}$;

$C_p(\text{O}_2) = 29,3 \text{ J/mol K}$