

U2. Termodinàmica química

1. Completa les caselles buides de la següent taula suposant que les dades corresponen a un gas que compleix les condicions establertes en les caselles de cada fila.

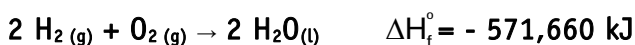
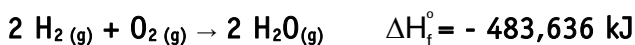
Variació d'energia interna	Calor	Treball
	Absorbeix 42 J	Se li aplica un treball de 29 J
Augmenta 51 J		El sistema realitza un treball de 123 J
Augmenta 2233 J	Absorbeix 322 J	

Per completar la taula utilitzarem en els tres casos la relació entre energia interna, calor i treball: $\Delta U = Q + W$. És important escriure correctament els signes en cada cas.

Variació d'energia interna	Calor	Treball
El sistema rep tant l'energia en forma de calor com la que prové del treball. Per tant, $\Delta U = Q + W = 42 + 29 = 71 \text{ J}$	Absorbeix 42 J	Se li aplica un treball de 29 J
Augmenta 51 J	El treball que realitza el sistema (-123 J) suposa una pèrdua d'energia, però d'altra banda l'energia interna augmenta (51 J). Per tant, $Q = \Delta U - W = 51 - (-123) = 174 \text{ J}$ serà la quantitat de calor que ha absorbit.	El sistema realitza un treball de 123 J
Augmenta en 2 233 J	Absorbeix 322 J	L'energia interna augmenta en 2 233 J. D'aquests, 322 J venen en forma de calor, per tant, la resta ha de ser

		en forma de treball mecànic: $W = \Delta U - Q = 2$ $233 - 322 = 1\,911 \text{ J}$
--	--	--

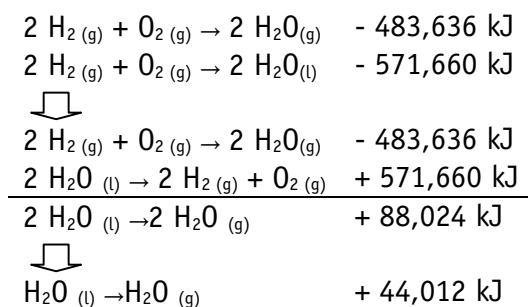
2. Coneixent les següents equacions termoquímiques:



Calcula la quantitat de calor necessària per evaporar 99 mL d'aigua líquida.

L'equació corresponent a aquesta evaporació és: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Per tant, podem conèixer la quantitat de calor necessària per evaporar un mol aplicant la llei de Hess en les equacions que ens dóna l'enunciat, de forma que obtenim l'equació corresponent a l'evaporació. Fem les mateixes operacions amb les entalpies:

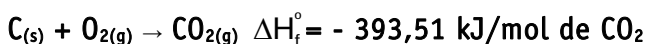
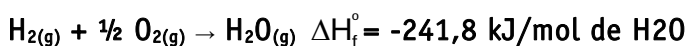


La quantitat de calor calculada permet d'evaporar un mol d'aigua líquida. Ara calcularem la quantitat de calor per evaporar 99 mL d'aigua:

$$99 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \cdot \frac{44,012 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 242,066 \text{ kJ}$$

El primer factor de conversió és la densitat de l'aigua (1 g/mL), i ens permet de passar de volum a massa. El segon ens permet de passar de massa a mols d'aigua, i el tercer és la quantitat de calor que cal per evaporar un mol d'aigua líquida.

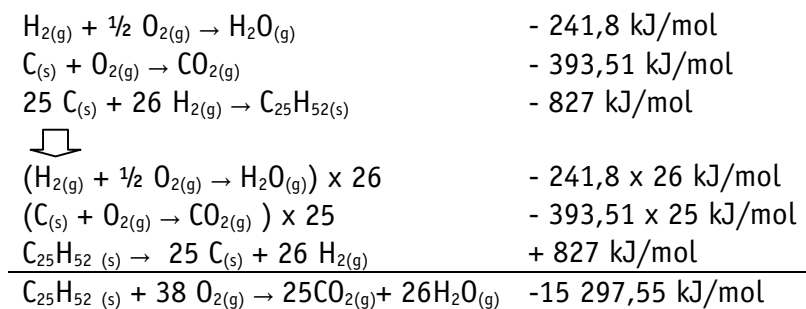
3. Calcula la calor de combustió de la cera de parafina ($\text{C}_{25}\text{H}_{52}$) que s'utilitza per fabricar espelmes amb les següents dades:



La reacció de combustió de la cera de parafina és: $C_{25}H_{52} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$.

Una vegada igualada queda: $C_{25}H_{52} + 38 O_2 \rightarrow 25 CO_2 + 26 H_2O$.

Ara cal aconseguir que les tres equacions sumades donin l'equació del combustió de la parafina. Per tant, hem d'invertir la tercera equació i multiplicar per 26 la primera i per 25 la segona. Fem les mateixes operacions amb les entalpies:



Per tant, la calor de combustió de la cera de parafina és de -15 297,55 kJ/mol. (el signe negatiu indica que la reacció és exotèrmica).

4. Troba l'entalpia de combustió de l'età...

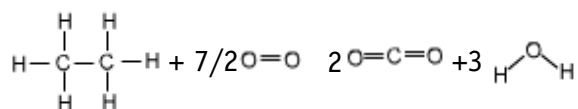
- utilitzant les energies d'enllaç;
- utilitzant les entalpies de formació;
- i compara els resultats.

Dades:



Energies d'enllaç (kJ/mol)	
H-H	436
C-H	415
O-H	460
C-C	347
C=C	610
O=O	494
C=O	715

a) En primer terme escrivim l'equació de la combustió: $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ i especifiquem els enllaços que tenen els compostos per tal de fer el càlcul de l'entalpia utilitzant les energies d'enllaç:



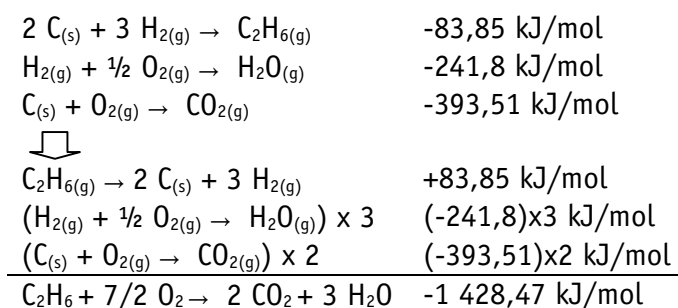
El càlcul de l'entalpia de reacció a partir de les energies d'enllaç es realitza a partir de l'expressió:

$$\Delta H_{\text{reacció}}^{\circ} = \sum (\text{energia dels enllaços trencats}) - \sum (\text{energia dels enllaços formats})$$

Per tant, cal que comptem els enllaços formats i trencats: es trenquen 6 enllaços C-H, 1 enllaç C-C i 7/2 enllaços O=O i es formen quatre enllaços C=O i sis enllaços O-H:

$$\Delta H_{\text{reacció}}^{\circ} = 6 \cdot 415 + 347 + 7/2 \cdot 494 - (4 \cdot 715 + 6 \cdot 460) = 4\,566 - 5\,620 = -1\,054 \text{ kJ/mol}$$

b) Per calcular la mateixa magnitud però ara a partir de les entalpies de formació escriurem les tres reaccions de formació de les quals ens donen dades a l'enunciat, per tal de combinar-les de manera que obtinguem la reacció de combustió de l'età aplicant la llei de Hess:



c) S'observa una clara diferència entre el valor calculat utilitzant les energies d'enllaç i el calculat a partir de les entalpies de formació. El valor més aproximat a la realitzat és el segon, ja que quan s'utilitza el mètode de les energies d'enllaç no es tenen en compte les forces intermoleculars (tot i que en els gasos són petites) ni tampoc l'efecte que produeix sobre cada enllaç els altres àtoms i enllaços de cada molècula.

5. Calculant ΔG° de cada reacció, ordena les següents reaccions de més a menys en funció de la facilitat amb què es formaran els òxids.

- $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$
- $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{3(g)}$
- $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$
- $\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)}$

Dades: $\Delta G^\circ(\text{N}_2\text{O}_{(g)}) = +104,20 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ(\text{NO}_{(g)}) = +86,55 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ(\text{N}_2\text{O}_{3(g)}) = +139,3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ(\text{NO}_{2(g)}) = +51,31 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ(\text{N}_2\text{O}_{4(g)}) = +97,54 \text{ kJ/mol}$.

Calculem la variació d'entalpia lliure de cadascuna de les reaccions proposades mitjançant l'expressió: $\Delta G_R^\circ = \sum n_p \cdot \Delta G_{fp}^\circ - \sum n_r \cdot \Delta G_{fr}^\circ$.

$$\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} \quad \Rightarrow \Delta G^\circ = 86,55 \cdot 2 - 104,20 = +68,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2\text{O}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{3(g)} \quad \Rightarrow \Delta G^\circ = 139,3 - 104,2 = +35,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)} \quad \Rightarrow \Delta G^\circ = 51,31 \cdot 2 - 104,20 = -1,58 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{N}_2\text{O}_{(g)} + 3/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(g)} \quad \Rightarrow \Delta G^\circ = 97,54 - 104,2 = -6,66 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, l'ordre en què les reaccions es produiran amb més facilitat és l'invers al que estan escrites en l'enunciat, és a dir: primer $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$, segon $\text{NO}_{2(g)}$, tercer $\text{N}_2\text{O}_{3(g)}$, i per últim $\text{NO}_{(g)}$.