

TEMA 52

Energia i transformacions químiques.

Equacions Termoquímiques.

Mètodes per al càlcul de calors de reacció.

52.1 Conceptes bàsics

52.2 Primer principi de la termodinàmica

52.3 Entalpia

52.3.1 Definició d'entalpia. Processos a volum constant i a pressió constant.

52.3.2 Capacitats calorífiques

52.3.3 Propietats de ΔH

52.3.4 Dependència de l'entalpia respecte la temperatura

52.4 Equacions Termoquímiques

52.5 Calor normal de formació

52.6 Energies d'enllaç

52***Energia i transformacions químiques. Equacions Termoquímiques. Mètodes per al càlcul de calors de reacció.*****52.1 Conceptes bàsics**

En les reaccions químiques, normalment s'allibera o s'absorbeix calor. Diem que una reacció és endotèrmica si absorbeix energia; això passa quan els productes tenen més energia que els reactius. Diem que és exotèrmica si allibera energia; en aquest cas els productes tenen menys energia que els reactius. En el cas de les reaccions exotèrmiques, l'energia es pot alliberar tota en forma de calor o pot utilitzar-se una part per obtenir treball.

La termodinàmica és la part de la física que estudia les transformacions entre energia, calor i treball. La Termoquímica estudia els canvis energètics que succeeixen durant les reaccions químiques.

Anomenarem sistema a la part de l'univers que seleccionem per a realitzar un experiment. La part de l'univers que envolta el sistema i que de vegades interactua amb el sistema s'anomena els voltants.

Diem que un sistema es troba en un estat determinat quan totes les seves propietats prenen un valor ben definit. Les propietats que fixen les propietats d'un sistema s'anomenen funcions d'estat (P,V,T,...).

Les funcions d'estat presenten dues propietats importants:

1. Quan un sistema passa d'un estat 1 a un estat 2, el canvi en els valors de les funcions d'estat no depenen de com s'ha fet el canvi.
2. Si s'assignen valors a unes quantes funcions d'estat, totes les altres queden determinades. Això és degut a que les funcions d'estat estan relacionades les unes amb les altres amb les anomenades equacions d'estat.

El calor, que és una forma d'energia, es mesura en Joules (J) o de vegades també en calories (cal). 1 cal = 4,18J. La calor es va definir independentment del Joule, com la quantitat de calor necessària per fer passar 1g d'aigua de 14.5°C a 15.5°C. Després es va trobar que si es feia treball dins de l'aigua, l'aigua augmentava la seva temperatura i va ser possible trobar l'equivalència entre el Joule i la calor, alhora que es va demostrar que treball i calor eren formes d'energia.

Quan una substància absorbeix o allibera calor, la seva temperatura canvia. S'anomena calor específic a la quantitat de calor necessària per elevar la temperatura 1°K a 1Kg de substància.

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta T}$$

També es defineix la **capacitat calorífica molar**, com el calor necessari per elevar 1°K 1 mol de substància. El calor específic i la capacitat calorífica molar **depenen en general de la temperatura**, i de com es du a terme l'experiència, si a **volum constant** o a **pressió constant**.

52.2 Primer principi de la termodinàmica

En les reaccions químiques, l'energia es conserva. Quan es transfereix una certa quantitat de calor Q , el sistema ha d'incrementar la seva energia interna ΔU i/o realitzar un treball W sobre l'exterior, és a dir:

$$\Delta U = Q - W$$

Si la reacció ocorre a pressió constant aleshores:

$$W = P\Delta V$$

El signe del calor es pren positiu quan el calor és absorbit pel sistema, i el treball es considera positiu quan el fa el sistema sobre els voltants.

L'energia interna d'un sistema només depèn del seu estat. La variació d'energia no depèn de com succeeix la reacció, només depèn de les característiques de l'estat inicial i final. Per tant diem que **l'energia interna és una funció d'estat**. **El calor i el treball depenen de les característiques del procés i per tant no són funcions d'estat**.

52.3 Entalpia

52.3.1 Definició d'entalpia. Processos a volum constant i a pressió constant.

Es defineix l'entalpia d'un sistema, H , mitjançant l'expressió:

$$H = U + PV$$

on H és una funció d'estat, és a dir, la seva variació només depèn de l'estat inicial i final del sistema (és una funció de funcions d'estat).

Si durant una reacció química el volum és manté constant, no hi ha treball i la variació d'energia interna esdevé directament:

$$\Delta U = q_v$$

on q_v és el calor a volum constant. Si la pressió és constant, aleshores podem escriure:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_p - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_p$$

on q_p és el calor a pressió constant. Fixem-nos que l'entalpia és una funció d'estat molt convenient per processos que tenen lloc a pressió constant, doncs el seu valor equival a la quantitat de calor alliberada o absorbida pel sistema.

La relació entre q_p i q_v s'obté substituint a la definició d'entalpia:

$$q_p = q_v + \Delta(PV)$$

Es defineix el calor de reacció com la diferència de la suma de les entalpies dels productes i la suma de les entalpies dels reactius a una determinada temperatura:

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

Si la pressió és l'atmosfèrica, la temperatura 298K, les substàncies es troben en la seva configuració més estable, i les dissolucions son 1 molars, (condicions estàndards) aleshores es simbolitza amb ΔH° i parlem de calor normal de reacció.

52.3.2 Capacitats calorífiques

La capacitat calorífica molar és la quantitat de calor necessària per elevar 1°K la temperatura d'un mol de substància. Com que el calor no és una funció d'estat, l'energia que es requereix per elevar la temperatura depèn del camí seguit pel procés. Per tant s'utilitzen dos tipus de capacitats calorífiques, la capacitat calorífica a pressió constant: C_p i la capacitat calorífica a volum constant: C_v . Les definicions matemàtiques són:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad C_v = \frac{dq_v}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

La quantitat de calor per passar d'una temperatura T_1 a una temperatura T_2 es pot escriure com:

$$\begin{aligned} q_p &= n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT & q_p &= n C_p \Delta T \quad \text{si } C_p \text{ es constant} \\ q_v &= n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT & q_v &= n C_v \Delta T \quad \text{si } C_v \text{ es constant} \end{aligned}$$

La diferència entre C_p i C_v és:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ \frac{dH}{dT} &= \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \\ \frac{dq_p}{dT} &= \frac{dq_v}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \end{aligned}$$

Pels líquids i sòlids, $d(PV)/dT$ és generalment molt petita, per tant per a líquids i sòlids $C_p \approx C_v$. Pels gasos ideals $PV=RT$, per tant:

$$\frac{dq_p}{dT} = \frac{dq_v}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

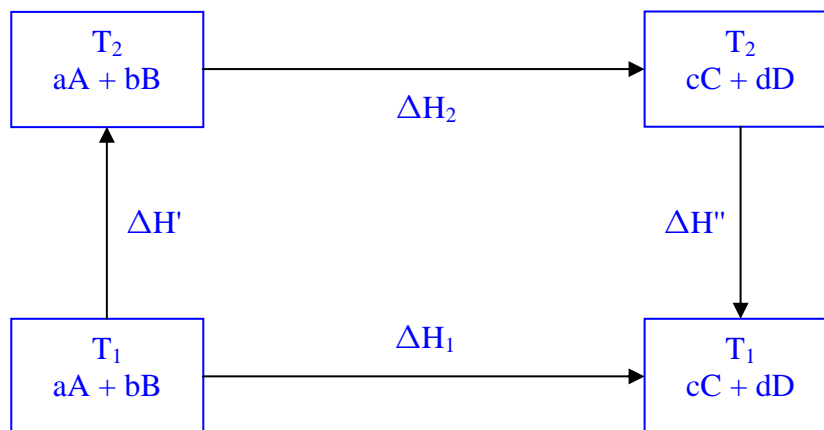
R és 8,314 J/mol-K i per tant suposa una diferència important.

52.3.3 Propietats de ΔH

1. El valor de ΔH és proporcional a la massa dels reactius o dels productes.
2. El valor de ΔH en una reacció és igual però de signe contrari al valor de ΔH en la reacció inversa.
3. El valor de ΔH en una reacció és el mateix si transcorre directament o per etapes.
Els calors de reacció es poden calcular directament per poques reaccions. Les demés es calculen aplicant la llei de Hess: el calor d'una reacció, mesurat a pressió constant o a volum constant no depèn del camí seguit, i és independent de que el procés ocorre en una etapa o en vàries etapes.

52.3.4 Dependència de l'entalpia respecte la temperatura

Considerem una reacció química a dues temperatures diferents, T_1 i T_2 :



Com que ΔH és independent del camí, aleshores:

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H''$$

on $\Delta H'$ és el canvi d'entalpia degut al canvi de la temperatura dels reactius i $\Delta H''$ és el canvi d'entalpia degut al canvi de temperatura dels productes. La capacitat calorífica total dels reactius i dels productes:

$$C_p(\text{reactius}) = aC_p(A) + bC_p(B) \quad C_p(\text{productes}) = cC_p(C) + dC_p(D)$$

Per tant podem calcular $\Delta H'$ i $\Delta H''$:

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reactius}) dT \quad \Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{productes}) dT$$

Per calcular ΔH_2 :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H' - \Delta H''$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reactius}) dT - \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{productes}) dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} [C_p(\text{productes}) - C_p(\text{reactius})] dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

La diferència d'entalpies amb la temperatura depèn de la diferència de les capacitats calorífiques dels reactius i els productes. En moltes reaccions aquesta diferència és petita i aleshores la dependència de ΔH amb la temperatura és menyspreable.

52.4 Equacions Termoquímiques

Les equacions termoquímiques són equacions químiques en les que s'especifica l'estat d'agregació de les substàncies i l'efecte tèrmic de la reacció (calor absorbit o després). S'anomena calor normal de reacció a la quantitat de calor corresponent a l'equació estequiomètrica mesurat a 1 atm de pressió i 25°C de temperatura; normalment es refereix a un mol de reactiu o de producte.

52.5 Calor normal de formació

El calor normal de formació d'una substància és la quantitat de calor despesa o absorbida per formar la substància a partir dels seus elements, a 1 atmosfera de pressió i a 25°C (298K), és a dir, en condicions estàndards.

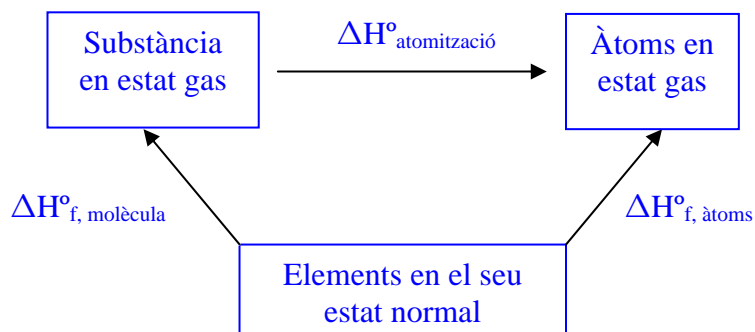
En les reaccions químiques només es poden mesurar variacions d'entalpia. Per a poder assignar un valor d'entalpia a cada substància, cal assignar un zero arbitrari d'entalpia. S'atribueix entalpia zero als elements en estat estàndard. D'aquesta manera el valor de l'entalpia en condicions estàndards de qualsevol substància coincideix amb el calor normal de formació d'aquesta substància. El calor de qualsevol reacció es pot escriure aleshores com:

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

Quan es treballa amb ions, cal també definir un zero d'entalpia. Es pren com a zero la entalpia de formació del $H^+(aq)$ en dissolució aquosa diluïda.

52.6 Energies d'enllaç

La variació d'energia en una reacció química és deguda fonamentalment a la ruptura i formació de nous enllaços químics. L'energia d'aquests enllaços es determina generalment a partir del següent cicle:



Aleshores:

$$\Delta H_{\text{atomització}}^0 = \Delta H_{f, \text{molècula}}^0 - \Delta H_{f, \text{àtoms}}^0$$

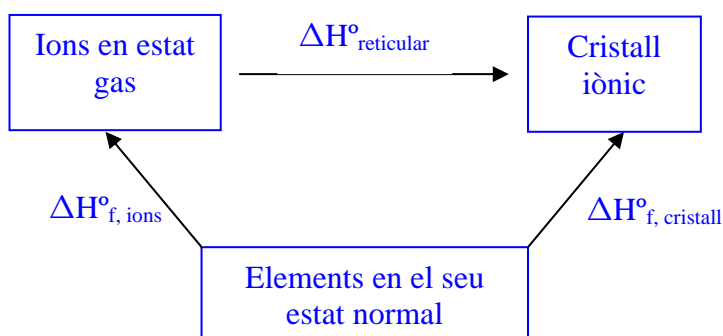
L'energia de trencament dels enllaços es determina amb els reactius i productes en estat gas, per què d'aquesta manera els canvis energètics són deguts únicament al trencament d'enllaços, no hi ha cap contribució a l'energia necessària per separar les molècules.

El valor exacte de l'energia d'enllaç entre dos àtoms en particular depèn de la molècula en la que es troben. Tot i així és útil calcular un valor promig de l'energia de cada enllaç i tabular-lo. En concret es tabula l'energia mitjana necessària per trencar un mol d'enllaços. D'aquesta manera és possible fer una bona estimació de l'entalpia d'una reacció a partir de les energies d'enllaç:

$$\Delta H^0 \approx \sum E(\text{enllaços trencats}) - \sum E(\text{enllaços formats})$$

52.8 Energies reticulars

Anàlogament, també resulta útil conèixer l'energia necessària per formar un cristall iònic a partir dels ions en estat gas. Aquesta magnitud s'anomena energia reticular. L'energia reticular no es pot avaluar directament, si no a través del cicle de Born-Haber.



Per tant aleshores:

$$\Delta H_{reticular}^{\circ} = \Delta H_{f, cristall}^{\circ} - \Delta H_{f, ions}^{\circ}$$

Si volem calcular l'energia reticular, fixem-nos en què:

$$\Delta H_{reticular}^{\circ} = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = \Delta H_{reticular}^{\circ} - \Delta nRT$$

on Δn seran els mols de gas desapareguts, i per tant serà un nombre negatiu. El que interessa tabular però és $\Delta H_{reticular}^{\circ}$ a partir de les quals calcularem els calors de reacció quan intervenen substàncies iòniques.

52.9 Càlcul experimental

Només en un nombre reduït de reaccions químiques és possible mesurar amb exactitud els seus calors de reacció. Per a una bona mesura cal:

1. Que la reacció sigui ràpida: d'aquesta manera el calor de reacció es desprèn o s'absorbeix ràpidament, i produeix un canvi de temperatura al sistema calorimètric. D'aquesta manera la pèrdua d'escalfor del calorímetre és totalment menyspreable.
2. Que la reacció sigui completa.
3. Que no hi hagi reaccions secundàries.

Aquestes tres condicions les verifiquen un nombre més aviat reduït de reaccions. Un tipus de reaccions químiques que verifiquen aquestes condicions és la combustió de substàncies orgàniques que només continguin H, C i O. La combustió d'aquestes substàncies amb un excés d'oxigen dóna lloc sempre a H_2O i CO_2 . Si contenen algun altre element químic els productes finals no estan tan ben definits, encara que aquestes

reaccions sigui de gran utilitat. La major part de dades termoquímiques provenen d'experiències de combustió de substàncies orgàniques.

El calor de combustió es determina amb un calorímetre **adiabàtic**, anomenat **bomba calorimètrica**. Una porció coneguda de la substància es col·loca en una càpsula a l'interior de la cambra o bomba i la bomba s'omple d'oxigen a unes 20 atm de pressió. Mitjançant un conductor prim, que es troba introduït a la substància, s'escalfa mitjançant un corrent elèctric i s'inicia la reacció, produint-se una gran quantitat de calor. El calor després es mesura per l'elevació de la temperatura de l'aigua d'un bany que envolta la bomba calorimètrica. El sistema està convenientment aïllat de l'exterior, i prèviament calibrat.