

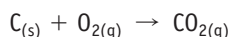


Unitat 2. Termodinàmica química

Activitats

1. Posa altres exemples quotidians en els quals quedi reflectida la importància de l'energia en una reacció.

Una de les reaccions exotèrmiques típiques és la reacció de combustió del carbó segons el procés representat per l'equació:



La combustió d'un mol de carbó, en estat sòlid, desprèn 395 kJ.

Un altre exemple de reacció exotèrmica és la combustió del butà.

L'obtenció d'energia dels aliments és un procés exotèrmic. Els éssers vius necessiten energia per mantenir la temperatura en els éssers homeotèrmics. Aquesta energia s'obté de la combustió química dels aliments. El contingut energètic d'un aliment, és a dir, la quantitat d'energia despresada en la seva degradació, depèn de la seva composició química.

Un altre exemple quotidià són les piles, dispositius capaços de produir energia elèctrica mitjançant una reacció química.

2. El cafè és probablement la més universal de les preparacions aquoses que es consumeixen. Tenim 100 g de cafè a 15 °C i el posem al microones durant 1 minut per escalfar-lo. Quan acabem, en mesurem la temperatura i és de 75 °C. Si la calor específica del cafè és pràcticament la de l'aigua, quina és l'energia calorífica subministrada a aquesta preparació?

Apliquem l'expressió:

$$Q = m c_e \Delta T$$

I obtenim:

$$Q_{\text{cafè}} = 0,1 \text{ kg} \cdot 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 60 \text{ K} = 25,116 \text{ kJ}$$

3. Una de les maneres de coure el bacallà si en volem conservar les propietats organolèptiques és posar-lo en una bossa especial, fer-hi el buit i introduir-la en un bany d'aigua amb control de temperatura a 50 °C durant 14 minuts (l'aparell que s'utilitza s'anomena Roner).

Quina és la calor subministrada a l'aigua del recipient per passar dels 20 °C inicials als 50 °C finals?

Dades: el recipient fa 50 cm de llarg, 30 cm d'ample i 30 cm d'alt, i l'aigua ocupa un 80 % de la capacitat total del recipient.

Primer calculem el volum del recipient:

$$\begin{aligned} V &= 50 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm} = 45\,000 \text{ cm}^3 \\ 45\,000 \text{ cm}^3 &\cdot \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ kg aigua}}{1 \text{ L aigua}} \cdot \frac{80 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} = \\ &= 36 \text{ kg aigua} \end{aligned}$$

Apliquem l'expressió:

$$Q = m c_e \Delta T$$

I obtenim:

$$Q_{\text{aigua}} = 36 \text{ kg} \cdot 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \cdot 30 \text{ K} = 4\,520,88 \text{ kJ}$$

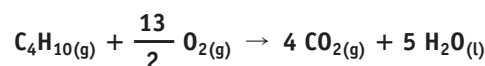
4. La utilització de l'hidrogen com a combustible és una de les alternatives energètiques de futur. La baixa contaminació que provoca fa possible que s'utilitzi de manera massiva, si es troba una manera econòmica de fabricar-lo. Calcula la quantitat de calor generada per cada 100 g d'hidrogen.

Dades: la variació d'entalpia de la reacció és de $-285,8 \text{ kJ}$ per cada mol de H_2O format.

La reacció és: $2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$$\begin{aligned} 100 \text{ g H}_{2(g)} &\cdot \frac{1 \text{ mol H}_{2(g)}}{2 \text{ g H}_{2(g)}} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}_{(l)}}{2 \text{ mol H}_{2(g)}} \cdot \frac{-285,8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_{(l)}} = \\ &= -14\,290 \text{ kJ} \end{aligned}$$

5. El consum de gas butà com a combustible a les llars ha disminuït molt els darrers anys. La variació d'entalpia de la reacció de combustió del butà és $-2878,3 \text{ kJ/mol}$ i la reacció és:



Calcula la calor que s'intercanvia en el procés a volum constant i a 298 K.

La variació del nombre de mols gasosos és:

$$\Delta n = n_{\text{productes}} - n_{\text{reactius}} = 4 - (6,5 + 1) = -3,5$$

Sabem que $Q_p = Q_v + p \Delta V$ i que $\Delta H = Q_p$. Per tant:

$$Q_v = \Delta H - p \Delta V$$

Calculem $p \Delta V$:

$$p \Delta V = \Delta n RT$$

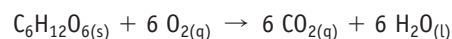
$$\begin{aligned} p \Delta V &= -3,5 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 298 \text{ K} = \\ &= -8\,667,33 \text{ J} = -8,67 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q_v = \Delta H - p \Delta V = -2\,878,3 \text{ kJ} - (-8,67 \text{ kJ}) = -2\,869,63 \text{ kJ}$$

6. El règim estipulat per a una persona d'uns 60 kg és de 2 000 kcal/dia, que s'anomenen també *calories nutricionals*. A quans grams de glucosa equivalen?

Dades: la variació d'entalpia de la reacció de combustió de la glucosa és de $-2\,811,89 \text{ kJ}$ per cada mol de glucosa transformat; $1 \text{ kcal} = 4,18 \text{ kJ}$

La reacció és:



$$2\,000 \text{ kcal} \cdot \frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} = 8\,360 \text{ kJ}$$

$$8\,360 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{2\,811,89 \text{ kJ}} = 2,97 \text{ mol glucosa}$$

$$2,97 \text{ mol glucosa} \cdot \frac{180 \text{ g glucosa}}{1 \text{ mol glucosa}} = 534,6 \text{ g glucosa}$$

7. [Curs 09-10] Es vol efectuar un experiment al laboratori per determinar, de manera aproximada, l'entalpia de dissolució de l'hidròxid de potassi en aigua.

Dades: Considereu negligible la calor absorbida pel recipient. Capacitat calorífica específica de la solució = $4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Densitat de la solució = $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Masses atòmiques relatives: H = 1,0; O = 16,0; K = 39,1.

- a) Descriviu el procediment que seguiríeu al laboratori i el material que faríeu servir.

Procediment experimental:

En un calorímetre hi col·loquem un determinat volum d'aigua (o una determinada massa d'aigua) i mesurem la temperatura inicial. Posteriorment afegim una determinada massa de KOH sòlid al calorímetre. Agitem la mescla per dissoldre tot el sòlid, tapem el calorímetre i esperem un temps fins que la temperatura que ens marca el termòmetre deixi de pujar (s'estabilitzi). Mesurem aquesta temperatura final.

Material:

- Calorímetre (per exemple un vas de plàstic amb tapa i aïllat).
- Reactius: aigua i KOH sòlid.
- Termòmetre.
- Balança.
- Si mesurem el volum d'aigua farem servir una pipeta (volum petit) o una proveta (volums més grans).

- b) Si en dissoldre 2,0 g d'hidròxid de potassi en 200 mL d'aigua es produeix un increment en la temperatura de la solució de $2,5^\circ\text{C}$, quina és l'entalpia molar de la reacció de dissolució de l'hidròxid de potassi?

Massa d'aigua = $200 \text{ mL} \cdot (1 \text{ g/mL}) = 200 \text{ g}$

m = massa de la solució final = $200 + 2 = 202 \text{ g}$

Calor absorbida per la solució = $m \cdot c \cdot \Delta T$

Calor absorbida per la solució = $202 \cdot 4,18 \cdot 2,5 = 2110,9 \text{ J}$

q = calor despesa per la reacció = calor absorbida per la solució

$q = 2110,9 \text{ J}$ quan es dissolen 2 g de KOH

Massa molecular del KOH = 56,1

Si la pressió és constant: $\Delta H = q$

Calor despesa $\Rightarrow \Delta H < 0$ (signe negatiu)

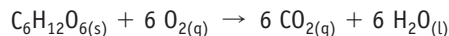
$$\Delta H = \frac{-2110,9 \text{ J}}{2 \text{ g KOH}} \cdot \frac{56,1 \text{ g KOH}}{1 \text{ mol KOH}}$$

$$\Delta H = -59211 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. La glucosa és un glúcid de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ que en nomenclatura culinària s'anomena *dextrosa*. Quina és l'entalpia de formació de la glucosa?

Dades: L'entalpia de reacció de combustió de la glucosa és de $-2811,89 \text{ kJ}$ per cada mol de glucosa transformat.

La reacció de combustió de la glucosa és:

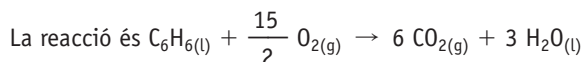


$$\Delta H_r^\circ = [6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$-2811,89 = [6(-393,5) + 6(-285,8)] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 2811,89 - 2361 - 1714,8 = -1263,91 \text{ kJ/mol}$$

9. El benzè és un compost perillós, ja que emet vapors tòxics que poden produir trastorns en l'aparell respiratori i nerviós. Sabent que les entalpies de formació del benzè, del diòxid de carboni i de l'aigua són $48,95 \text{ kJ/mol}$, $-393,5 \text{ kJ/mol}$ i $-285,8 \text{ kJ/mol}$, respectivament, calcula l'energia que es desprèn quan es cremen els 20 kg de benzè que conté una bombona.



$$\Delta H_r^\circ = [6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

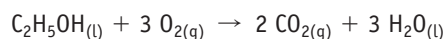
$$\Delta H_r^\circ = [6(-393,5) + 3(-285,8)] - 48,95$$

$$\Delta H_r^\circ = -2361 - 857,4 - 48,95 = -3267,35 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{-3267,35 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{78 \text{ g C}_6\text{H}_6} \cdot 20000 \text{ g} = -837782,05 \text{ kJ}$$

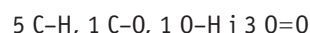
10. L'alcohol etílic és emprat com a combustible per fer fondues de formatge, xocolata i carn. Calcula l'energia alliberada en cremar 92 g d'etanol a partir de les dades d'energies d'enllaç de la taula 2.3.

L'equació química corresponent a la reacció de combustió és:



Si tenim en compte les estructures de les molècules de reactius i productes i l'estequiometria de la reacció:

Nombre de mols d'enllaços trencats:



Nombre de mols d'enllaços formats:



Apliquem la fórmula següent:

$$\Delta H_{\text{reacció}}^\circ =$$

$$= \sum(\text{energia enllaços trencats}) - \sum(\text{energia enllaços formats})$$

$$\Delta H_r^\circ = 5 \cdot 414 + 352 + 528 + 3 \cdot 498 - (4 \cdot 715 + 6 \cdot 528)$$

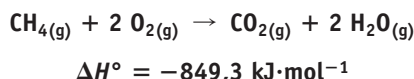
$$\Delta H_r^\circ = -1584 \text{ kJ/mol}$$

L'entalpia estàndard de combustió de l'etanol varia lleugerament si es calcula a partir de les entalpies de formació dels seus components.

$$92 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{-1584 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -2474 \text{ kJ}$$



11. [Curs 09-10] La reacció de combustió del metà, a 1 atm i 25 °C, es produeix segons l'equació següent:



Dades:

Enllaç	O=O	C=O	O-H
Entalpia d'enllaç (kJ·mol ⁻¹)	498	805	464

Taula 2.4

- a) En la combustió del metà, és més gran la quantitat d'energia implicada en el trencament d'enllaços o en la formació d'enllaços? Raoneu la resposta.

La variació d'entalpia d'una reacció es pot calcular (aplicant la llei de Hess) com la suma de les entalpies (o energies) dels enllaços trencats menys la dels enllaços formats:

$$\Delta H = (\sum n_r E_{\text{trencats}}) - (\sum n_p E_{\text{formats}})$$

Si $\Delta H < 0 \Rightarrow E$ (enllaços formats) $> E$ (enllaços trencats)

Per tant, és més gran la quantitat d'energia implicada en la formació d'enllaços que en el trencament d'enllaços.

- b) Calculeu l'entalpia de l'enllaç C-H.

Aplicant l'equació anterior:

$$\Delta H = (\sum n_r E_{\text{trencats}}) - (\sum n_p E_{\text{formats}})$$

En la reacció de combustió del metà:

En els reactius, per cada molècula cal trencar 4 enllaços C-H i 1 enllaç O=O.

En els productes, per cada molècula cal formar 2 enllaços C=O i 2 enllaços O-H.

$$\Delta H = [(4 E_{\text{C-H}}) + (2 \cdot E_{\text{O-O}})] - [(2 E_{\text{C=O}}) + (2 \cdot 2 E_{\text{O-H}})]$$

$$-849,3 = [(4 \cdot E_{\text{C-H}}) + (2 \cdot 498)] - [(2 \cdot 805) + (4 \cdot 464)]$$

Entalpia d'enllaç $E_{\text{C-H}} = 405 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

12. L'acidesa gàstrica és provocada per la producció excessiva de HCl. Això ocasiona moltes molèsties. Per tal d'eliminar-les, un dels compostos que s'utilitza és l'hidrogen-carbonat de sodi (popularment anomenat bicarbonat).

Indica si la reacció produïda és espontània, és a dir, entròpicament favorable.

L'equació química corresponent a la reacció és:



Dels reactius, un es troba en estat sòlid i l'altre en dissolució aquosa, mentre que els productes es troben en dissolució aquosa, en estat gasós o líquid. Això comporta un augment de desordre en les molècules que inicialment estaven més ordenades i, per tant, $\Delta S > 0$.

13. Indica raonadament si els processos següents representen un augment o una disminució de l'entropia del sistema:

- a) L'obtenció de l'aigua (gas) a partir de l'hidrogen i de l'oxigen gasosos.

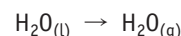
A partir de dues molècules d'hidrogen i una d'oxigen s'obtenen dues molècules d'aigua i, per tant, podem dir que s'ordenen (variació d'entropia negativa).

- b) La sublimació del iode quan passa de sòlid a gas.

Quan el iode passa de sòlid a gas es desordena, és a dir, la variació d'entropia és positiva.

14. Amb les dades de la taula 2.5, justifica quantitativament si l'evaporació d'aigua líquida és entròpicament favorable.

L'equació química corresponent a la reacció és:



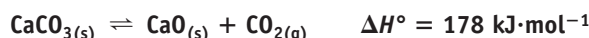
Si apliquem la fórmula:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p \Delta S^\circ_p - \sum n_r \Delta S^\circ_r$$

$$\Delta S = 184 - 70 = 114 \text{ J/mol K}$$

Per tant, és entròpicament favorable, tal com ja podíem pronosticar qualitativament, en produir-se un augment del desordre.

15. [Curs 09-10] El carbonat de calci es descompon, en condicions estàndards i a 25 °C, segons la reacció següent:



Si l'entropia estàndard d'aquesta reacció (ΔS°) és $165 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

- a) Calculeu l'energia lliure estàndard de la reacció a 25 °C. Raoneu si la reacció és espontània en condicions estàndards i a 25 °C.

L'energia lliure (ΔG) la podem calcular en condicions estàndards i a 25 °C:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 165 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 165 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = (178) - (298 \cdot 165 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G^\circ = 128,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ (o } 128830 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$\Delta G^\circ > 0$ Reacció no espontània

- b) Quina temperatura mínima s'ha d'aconseguir perquè el CaCO_3 sòlid es descompongui en condicions estàndards? Considereu que ΔS° i ΔH° no varien amb la temperatura.

Perquè sigui espontània: $\Delta G^\circ < 0$

Cal buscar la temperatura en què: $\Delta G^\circ = 0$.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad 0 = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178}{165 \cdot 10^{-3}}$$

$T = 1079 \text{ K}$ (temperatura mínima perquè sigui espontània)

16. Justifica termodinàmicament que el cava s'hagi de beure molt fred.

En la producció del cava es forma internament diòxid de carboni, que queda dissolt en el líquid segons la reacció:



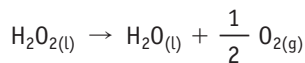
El procés és entròpicament desfavorable, $\Delta S < 0$, perquè el CO_2 està més ordenat en dissolució aquosa que no pas en estat gasós quan forma part de l'aire. El procés, per tant, ha de ser exotèrmic, $\Delta H < 0$, perquè, si no, no es produiria mai.

Però perquè la reacció sigui espontània ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$), el valor de ΔH ha de ser més gran que el del terme $T \cdot \Delta S$, ($\Delta H > T \Delta S$). És a dir, s'ha de minimitzar el terme desfavorable, $T \Delta S$, la qual cosa s'afavoreix disminuint la temperatura.

Per tant, a temperatures baixes el gas està més dissolt en el líquid i s'evita que en obrir el cava el gas desaparegui ràpidament.

17. Amb les dades de les entalpies lliures de formació que figuren a la taula 2.7, justifica quantitativament si la descomposició de l'aigua oxigenada (peròxid d'hidrogen) en aigua i oxigen és espontània.

La reacció que es produeix és:



Apliquem l'expressió:

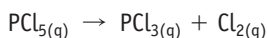
$$\Delta G_R^\circ = \sum n_p \Delta G_{fp}^\circ - \sum n_r \Delta G_{fr}^\circ$$

$$\Delta G_R^\circ = -237,2 - (-120,4) = -117 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, la reacció és espontània.

18. El pentaclorur de fòsfor es transforma en triclorur de fòsfor i clor. Consulta les taules de ΔG_f° i ΔH_f° . A partir de quina temperatura és possible la reacció?

La reacció que es produeix és:



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{PCl}_3) - \Delta G_f^\circ(\text{PCl}_5)$$

$$\Delta G_r^\circ = -286,3 \text{ kJ/mol} - (-324,6 \text{ kJ/mol}) = 38,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_5)$$

$$\Delta H_r^\circ = -305,97 \text{ kJ/mol} - (-398,77 \text{ kJ/mol}) = 92,8 \text{ kJ/mol}$$

Cal buscar el valor de ΔS_r° aplicant l'expressió:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$38,3 \text{ kJ/mol} = 92,8 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot \Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 0,18289 \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)} = 182,89 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

Per calcular a partir de quina temperatura és possible la reacció, aplicarem les condicions límit:

$$\Delta G_f^\circ = 0$$

Així:

$$0 = 92,8 - T \cdot (0,18289)$$

$$T = 507,4 \text{ K} = 234,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

19. En alguns processos industrials s'utilitza el benzè, que prèviament s'ha obtingut en plantes químiques com a derivat del petroli o del carbó.

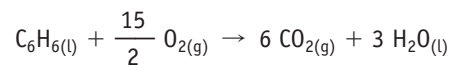
El benzè pot produir vapors tòxics que afecten el sistema respiratori i nerviós; per tant, cal reciclar-ne els excedents o eliminar-los. Si en eliminar-los per combustió es detecta una emissió d'energia de 32 520 kJ, quina és la quantitat de benzè eliminat?

$$\text{Dades: } \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(l)) = 48,95 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol;}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol.}$$

La reacció que es produeix és:



Calculem l'entalpia de combustió del benzè:

$$\Delta H_r^\circ = [6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)$$

$$\Delta H_r^\circ = [6(-393,5) + 3(-285,8)] - 48,95$$

$$\Delta H_r^\circ = -2361 - 857,4 - 48,95 = -3267,35 \text{ kJ/mol}$$

Ara ja podem calcular la quantitat de benzè eliminat:

$$32\,520 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6}{3\,267,35 \text{ kJ}} \cdot \frac{78 \text{ g C}_6\text{H}_6}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_6} = 776,34 \text{ g C}_6\text{H}_6$$

Activitats finals

1. La massa d'aigua d'una piscina rectangular de dimensions $20 \times 10 \times 1,5 \text{ m}$ s'escalfa durant un dia d'estiu des de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ fins a $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Si la calor específica de l'aigua és $4,186 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$, quina quantitat de calor subministra el Sol a aquesta massa d'aigua? (Suposem que la piscina està totalment plena.)

Aigua:

$$20 \text{ m} \cdot 10 \text{ m} \cdot 1,5 \text{ m} = 300 \text{ m}^3 = 3 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 = 3 \cdot 10^5 \text{ kg aigua}$$

Calor:

$$Q = m \cdot C_e \cdot T = 3 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot 4,186 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \cdot (28 - 20) \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q = 1,00464 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

2. El reciclatge del vidre va ser el primer a introduir-se en l'esquema de la recollida selectiva. La raó és força evident: la transformació en vidre nou és relativament senzilla; només cal netejar-lo, fondre'l i tornar-lo a utilitzar.

Si tenim una tona de vidre a una temperatura de $18 \text{ }^\circ\text{C}$ i l'hem d'escalfar per fondre'l fins a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, quina calor cal subministrar en aquest procés només per escalfar el vidre?

La calor específica del vidre és $0,84 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$.

Calor:

$$Q = m \cdot C_e \cdot T = 1000 \text{ kg} \cdot 0,84 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \cdot (800 - 18) \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q = 656\,880 \text{ kJ}$$

3. Els cotxes de quatre cilindres són molt habituals. Considerem que en un model hipotètic cada cilindre té un radi de 4 cm, l'èmbol fa un recorregut de 9,95 cm i sobre els quatre cilindres s'efectua una pressió exterior de $2,5 \cdot 10^5$ Pa.

a) Quin és el cubicatge del vehicle?

Calculem el cubicatge del vehicle:

$$\begin{aligned} \text{Volum cilindre} \cdot \text{nre. cilindres} &= \\ &= (42 \cdot 9,95) \text{ cm}^3 \cdot 4 \text{ cilindres} = 2000 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

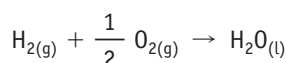
b) Quin és el treball realitzat en un moviment dels èmbols de cada cilindre?

El treball que fa cada cilindre en un moviment de l'èmbol és:

$$\text{Volum d'1 cilindre} = 500 \text{ cm}^3 = 500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$W = F \cdot x = p \cdot V = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 125 \text{ J}$$

4. La calor de formació de l'aigua líquida a pressió constant i en condicions estàndards és $-285,8$ kJ/mol. Quina és la calor de formació a volum constant?



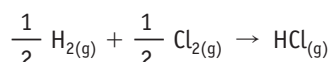
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

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

$$\Delta U = -285,8 \cdot 10^3 \text{ J} - (-1,5) \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = -282,08 \text{ kJ/mol}$$

5. L'entalpia de formació del HCl en condicions estàndards és 92,21 kJ/mol. Quin és el valor de l'energia interna?



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f(\text{productes})}^\circ - \Delta H_{f(\text{reactius})}^\circ = 92,21 \text{ kJ/mol} - 0 - 0$$

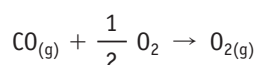
$$\Delta H_r^\circ = 92,21 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T = \Delta U + (0 \cdot 8,314 \cdot 298)$$

$$\Delta U = 92,21 \text{ kJ/mol}$$

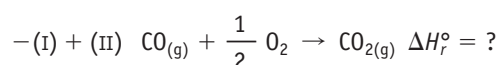
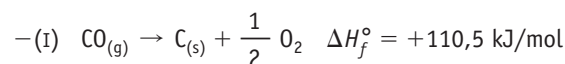
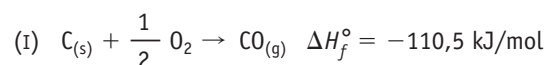
6. El monòxid de carboni és un gas tòxic que per reacció amb l'oxigen es pot transformar, en unes condicions determinades, en diòxid de carboni. Sabem que les entalpies de formació del CO i del CO₂ són, respectivament, $-110,5$ kJ/mol i $-393,5$ kJ/mol.

a) Escriu l'equació corresponent.



b) Calcula la calor a pressió i a volum constants en condicions estàndards.

Per calcular la calor a pressió i volum constants necessitem aplicar la llei de Hess. Cal tenir en compte que les entalpies de formació estan mesurades a pressió constant:



$$\Delta H_r^\circ = +110,5 \text{ kJ/mol} - 393,5 \text{ kJ/mol} = -283 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_p = \Delta H_r^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$$

La calor a volum constant es calcula de la manera següent:

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

En condicions estàndards, $T = 298 \text{ K}$ i, en aquest cas, la variació de mols gasosos és $-0,5$:

$$Q_v = Q_p - \Delta n \cdot R \cdot T$$

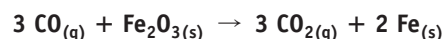
$$Q_v = -283000 \text{ J} - (-0,5) \cdot 8,314 \cdot 298 = -281761 \text{ J}$$

$$Q_v = -281,76 \text{ kJ/mol}$$

c) Indica si la reacció és endotèrmica o exotèrmica i per què.

La reacció és exotèrmica perquè desprèn calor.

7. Calcula l'entalpia estàndard corresponent al procés següent:



$$\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) = -824 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

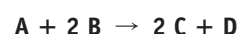
$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ = 3 \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) - [3 \Delta H_f^\circ (\text{CO}) + \Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3)]$$

$$\Delta H_r^\circ = 3(-393,5) - [3(-110,5) + (-829,73)]$$

$$\Delta H_r^\circ = -1180,5 + 331,5 + 829,73 = -19,27 \text{ kJ}$$

8. Calcula el valor de l'entalpia de la reacció següent:



Dades: les entalpies de formació són:

de A = $-41,84$ kJ·mol⁻¹; de B = $-20,92$ kJ·mol⁻¹;

de C = $-62,76$ kJ·mol⁻¹, i de D = $-8,37$ kJ·mol⁻¹.

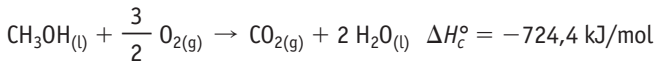
$$\Delta H_r^\circ = [2 \Delta H_f^\circ (\text{C}) + \Delta H_f^\circ (\text{D})] - [\Delta H_f^\circ (\text{A}) + 2 \Delta H_f^\circ (\text{B})]$$

$$\Delta H_r^\circ = [2(-62,76) + (-8,37)] - [(-41,84) + 2(-20,92)]$$

$$\Delta H_r^\circ = -125,52 - 8,37 + 41,84 + 41,84 = -50,21 \text{ kJ}$$

9. L'entalpia de la combustió del metanol, CH₃OH, a 298 K és de $-724,4$ kJ·mol⁻¹. Calcula l'entalpia de formació del metanol sabent que les de formació del diòxid de carboni i de l'aigua són, respectivament, $-393,5$ kJ·mol⁻¹ i $-285,8$ kJ·mol⁻¹.

La reacció de combustió del metanol és:



$$\Delta H_c^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$-724,4 = [-393,5 + 2(-285,8)] - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = 724,4 - 393,5 - 571,6 = -240,7 \text{ kJ/mol}$$

10. Calcula la variació d'entalpia estàndard de la reacció entre el carbur de calci i l'aigua per obtenir acetilè i hidròxid de calci:



$$\text{Dades: } \Delta H_f^\circ(\text{CaC}_{2(s)}) = -62,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Ca(OH)}_{2(s)}) = -986,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 226,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{Ca(OH)}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2)] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaC}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})]$$

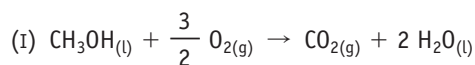
$$\Delta H_r^\circ = [(-986,6) + (226,8)] - [(-62,8) + 2(-285,8)]$$

$$\Delta H_r^\circ = -986,6 + 226,8 + 62,8 + 571,6 = -125,4 \text{ kJ/mol}$$

11. El metanol s'anomena col·loquialment *alcohol de cremar*. Si per encendre una foguera de Sant Joan comprem un recipient que en conté 900 g, quanta energia desprèn el metanol?

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,01 + (4 \cdot 1,01) + 16 = 32,05 \text{ g/mol}$$

La reacció de combustió del metanol és:



Considerem que l'aigua es condensa i allibera la calor de condensació.

A les taules trobem que les calors de formació d'aquests compostos són:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -238,7 \text{ kJ/mol}$$

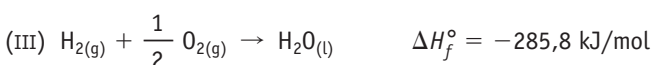
$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

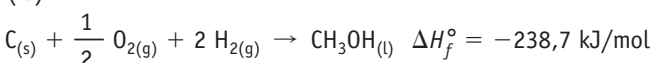
$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)}) = 0$$

En estat molecular, la calor de formació de l'oxigen és zero.

Escrivim les reaccions de formació de cada compost:



(IV)



La combinació d'aquestes reaccions, aplicant la llei de Hess, per obtenir la reacció (I) és:

$$-(IV) + (II) + 2(III) = 238,7 - 393,5 - (2 \cdot 285,8) = -726,4 \text{ kJ/mol metanol}$$

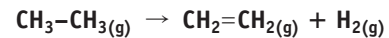
Calculem els mols de metanol que hi ha en el recipient que hem comprat:

$$\frac{900 \text{ g metanol}}{32,05 \text{ g/mol metanol}} = 28,08 \text{ mol metanol}$$

Finalment, ja podem calcular la calor de combustió que ha després:

$$28,08 \text{ g metanol} \cdot (-726,4 \text{ kJ/mol}) = -20397,3 \text{ kJ/mol}$$

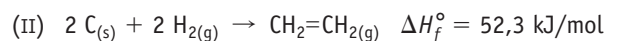
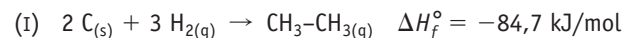
12. La reacció d'obtenció de l'etilè o etè a partir de l'età es produeix segons l'equació següent:



L'etilè és un gas molt utilitzat industrialment per fer plàstics (polietilè), productes intermedis per a farmàcia, perfumeria, etc. Si sabem que les entalpies de formació de l'età i l'età són, respectivament, $-84,7$ i $52,3$ kJ/mol en condicions estàndards:

- a) Es tracta d'una reacció exotèrmica o endotèrmica?

La reacció de deshidrogenació és:



Apliquem la llei de Hess i obtenim que:

$$\Delta H_r^\circ = (-I) + (II) = +84,7 + 52,3 = +137 \text{ kJ/mol}$$

Per tant, és una reacció endotèrmica.

- b) Quina és la calor a volum constant?

La calor a volum constant és la variació d'energia interna, i es pot calcular a partir de:

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

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

$$\Delta U = 137000 \text{ J/mol} - 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U = 134,52 \text{ kJ/mol etilè}$$

- c) Si disposem de 105 kJ, nets de pèrdues d'energia, quants quilograms d'etilè podem preparar?

Si disposem de 105 kJ nets d'energia podem fabricar:

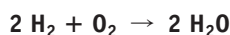
$$105 \text{ kJ} \cdot \frac{1 \text{ mol etilè}}{134,52 \text{ kJ}} \cdot \frac{28,06 \text{ g etilè}}{1 \text{ mol etilè}} = 21,90 \text{ g d'etilè}$$

13. Els cotxes vells tenen els pistons balders, ja que no ajusten bé amb les parets del cilindre. Això provoca una combustió imperfecta. En la combustió es crema, a més de benzina o gasoil, oli de motor. Quins tipus de contaminació et sembla que provoquen aquests automòbils?



Es produeix massa CO, gas força més contaminant que el CO₂. També s'aboca oli lubricant mal cremat i es malgasta combustible, ja que se n'ha de cremar més per fer el mateix treball. A més, es produeixen quantitats petites de gasos nitrosos.

14. Quan es forma aigua segons la reacció següent:



s'obté molta calor. Et sembla que és a causa de la combustió de l'hidrogen? Raona-ho.

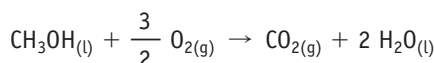
Sí, ja que és una reacció fortament exotèrmica:

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

15. En la combustió d'1 g de metanol, CH₃OH_(l), a 298 K i a volum constant, s'alliberen 22,6 kJ d'energia en forma de calor. Calcula en kJ/mol les entalpies estàndards de combustió i de formació del metanol líquid.

$$\text{Dades: } \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\frac{22,6 \text{ kJ}}{1 \text{ g metanol}} \cdot \frac{32 \text{ g metanol}}{1 \text{ mol metanol}} = 723,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U = -723,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -723,2 + (1 - 1,5) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298$$

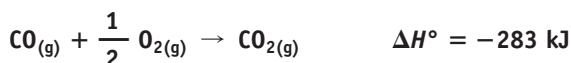
$$\Delta H_r^\circ = -724,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)})] - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})$$

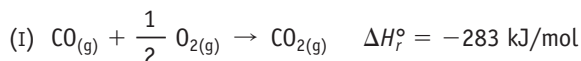
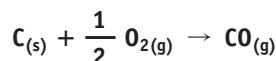
$$-724,4 = [-393,5 - 2 \cdot 285,8] - \Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)})$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}) = -240,1 \text{ kJ/mol}$$

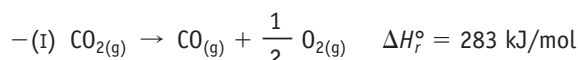
16. Sabem les variacions d'entalpia de les reaccions següents:



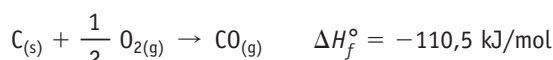
a) Calcula, mitjançant l'aplicació de la llei de Hess, l'entalpia de la reacció:



Combinant les dues equacions anteriors obtenim:



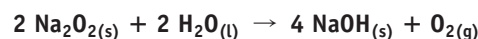
Sumem aquestes dues darreres equacions:



b) Calcula el volum d'oxigen, en condicions normals, que ha de reaccionar amb un excés de carboni sòlid perquè s'alliberin 451 kJ en la formació de monòxid de carboni segons la reacció de l'apartat a).

$$451 \text{ kJ} \cdot \frac{0,5 \text{ mol O}_2}{110,5 \text{ kJ}} \cdot \frac{22,4 \text{ L O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 45,71 \text{ L O}_2$$

17. El peròxid de sodi, Na₂O₂, s'utilitza com a blanquejant en la indústria de la cel·lulosa i de la fusta, i també com un oxidant enèrgic. La reacció que es produeix és:



Les entalpies estàndards de formació ΔH_f° dels productes següents són:

$$\Delta H_f^\circ (\text{NaOH}_{(s)}) = -426,7 \text{ kJ/mol}$$

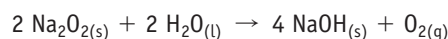
$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{Na}_2\text{O}_{2(s)}) = -511,7 \text{ kJ/mol}$$

Si tenim 10,0 g de Na₂O₂, digues quina quantitat de calor s'allibera:

- a) 7,17 kJ b) 13,78 kJ c) 23,84 kJ
d) 47,68 kJ e) 537 kJ f) 688 kJ

La reacció que es produeix és:



Calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H_r^\circ = [4(-426,7)] - [2(-285,8) + 2(-511,7)]$$

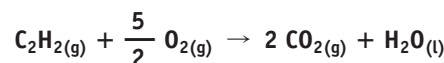
$$\Delta H_r^\circ = -111,8 \text{ kJ/2 mol Na}_2\text{O}_{2(s)} = -55,9 \text{ kJ/mol Na}_2\text{O}_{2(s)}$$

$$10 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)} \cdot \frac{10 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}}{78 \text{ g Na}_2\text{O}_{2(s)}} \cdot \frac{55,9 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}_{2(s)}} = 7,17 \text{ kJ}$$

La resposta correcta és la a).

18. Calcula l'energia calorífica que s'allibera en la combustió de 50 dm³ d'acetilè, C₂H₂, mesurats a 25 °C i 101,3 kPa.

La reacció de combustió és:

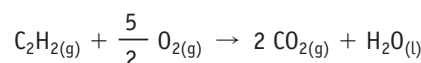


$$\text{Dades: } \Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = 226,8 \text{ kJ/mol}$$

La reacció que es produeix és:



Calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H_r^\circ = [2(-393,5) + (-285,8)] - [226,8]$$

$$\Delta H_r^\circ = -1299,6 \text{ kJ/mol etí}$$

Tenint en compte que $101,3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$, apliquem l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$pV = nRT$$

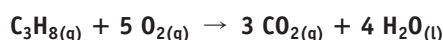
$$1 \text{ atm} \cdot 50 \text{ L} = n \cdot 0,082 \text{ (atm} \cdot \text{L)} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot 298 \text{ K}$$

$$n = 2,05 \text{ mol etí}$$

Finalment calculem l'energia que s'allibera:

$$2,05 \text{ mol etí} \cdot \frac{1299,6 \text{ kJ}}{1 \text{ mol etí}} = 2664,18 \text{ kJ}$$

19. Calcula l'energia obtinguda en la combustió d'1 m³ de propà, C₃H₈, a temperatura i pressió constants de 298 K i 101,3 kPa. La reacció és:



Les entalpies estàndards de formació són:

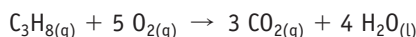
$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_{8(g)}) = -103,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

Calcula també el volum d'aire necessari en la combustió d'1 m³ de propà, si sabem que tots els gasos es mesuren en les mateixes condicions de pressió i temperatura, i que l'aire conté un 20% en volum d'oxigen.

La reacció de combustió del propà és:



Tot seguit calculem l'entalpia estàndard de reacció:

$$\Delta H_r^\circ = [3(-393,5) + 4(-285,8)] - (-103,8)$$

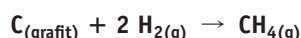
$$\Delta H_r^\circ = -1180,5 - 1143,2 + 103,8$$

$$\Delta H_r^\circ = -2219,9 \text{ kJ/mol}$$

Finalment, esbrinem el volum d'aire necessari per cremar 1 m³ de propà:

$$1 \text{ m}^3 \text{ propà} \cdot \frac{5 \text{ m}^3 \text{ O}_2}{1 \text{ m}^3 \text{ propà}} \cdot \frac{100 \text{ m}^3 \text{ aire}}{20 \text{ m}^3 \text{ O}_2} = 25 \text{ m}^3 \text{ aire}$$

20. Calcula la variació d'energia interna i la variació d'entalpia, a 298 K, del procés:



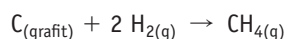
Les variacions d'entalpia estàndards de combustió són:

$$\Delta H_c^\circ (\text{CH}_{4(g)}) = -890,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c^\circ (\text{C}_{(\text{grafit})}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_c^\circ (\text{H}_{2(g)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

La reacció de formació del metà és:



Calculem la variació d'entalpia de la reacció, que coincideix amb l'entalpia de formació del metà, aplicant la llei de Hess:

$$890,4 = \Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) - [(-393,5) + 2(-285,8)]$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_4) = -74,7 \text{ kJ/mol}$$

Tot seguit calculem la variació d'energia interna:

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1 \text{ mol de gas}$$

$$\Delta U^\circ = -74,7 - [(-1) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

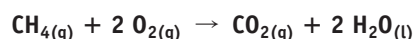
$$\Delta U^\circ = -74,7 + 2,47 = -72,2 \text{ kJ/mol}$$

21. Per obtenir energia, disposem de diversos materials combustibles: metà (CH₄), etanol (C₂H₅OH) i octà (C₈H₁₈). Si tenim en compte la rendibilitat energètica del procés de combustió i suposem un cost idèntic per unitat de massa per a cada substància, indica quina proposició és correcta.

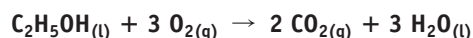
- El metà és més car que l'etanol.
- El metà és més car que l'octà.
- L'octà és més car que l'etanol.
- L'octà és més barat que l'etanol i més car que el metà.
- L'octà és més car que l'etanol i que el metà.

Dades:

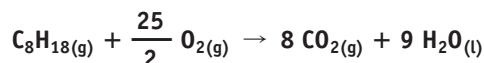
Les variacions d'entalpia estàndards corresponents a les reaccions de combustió són:



$$\Delta H_c^\circ = -890,2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_c^\circ = -1363 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_c^\circ = -5473,3 \text{ kJ}$$

Calculem l'energia obtinguda en cremar 1 mol de metà:

$$\frac{-890,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol metà}} \cdot \frac{1 \text{ mol metà}}{16 \text{ g metà}} = -55,64 \text{ kJ/g metà}$$

Procedim de la mateixa manera per a l'etanol:

$$\frac{-1363 \text{ kJ}}{1 \text{ mol etanol}} \cdot \frac{1 \text{ mol etanol}}{46 \text{ g etanol}} = -29,63 \text{ kJ/g etanol}$$

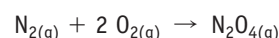
I per a l'octà:

$$\frac{-5473,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol octà}} \cdot \frac{1 \text{ mol octà}}{114 \text{ g octà}} = -48,01 \text{ kJ/g octà}$$

La resposta correcta és la d). L'octà és més barat que l'etanol i més car que el metà.

22. La variació d'entalpia estàndard de formació del tetraòxid de dinitrogen gas, N₂O₄, val $\Delta H_f^\circ = 9,16 \text{ kJ/mol}$. Calcula la variació d'energia interna ΔU corresponent.

La reacció de formació del tetraòxid de dinitrogen és:



$$\Delta H_f^\circ = 9,16 \text{ kJ/mol}$$

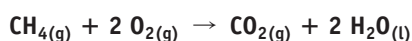
Calculem la variació d'energia interna:

$$\Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta n \cdot R \cdot T = 9,16 - [(-2) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

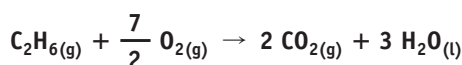
$$\Delta U^{\circ} = 9,16 + 4,96 = 14,12 \text{ kJ/mol}$$

23. Un gas natural té la composició següent: 76 % de metà (CH_4), 23 % d'età (C_2H_6) i 1 % de nitrogen (N_2). Si suposem que en la combustió es forma només CO_2 gas i H_2O líquida, i que el nitrogen roman intacte, calcula l'energia que es desprèn en la combustió d'un metre cúbic de gas natural en condicions estàndards.

Les variacions d'entalpia estàndard de combustió del metà i de l'età són, respectivament:



$$\Delta H_c^{\circ} = -890,2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_c^{\circ} = -1559,7 \text{ kJ/mol}$$

La composició del gas natural és del 76 % de CH_4 , 23 % de C_2H_6 i 1 % de N_2 . Els percentatges es mantenen encara que variï la temperatura.

Recordeu que en condicions normals la temperatura és de 0°C i que les entalpies de combustió estàndards es calculen a 25°C . Recordeu que 1 mol de qualsevol gas en condicions normals ocupa un volum de 22,4 L.

1 m^3 de gas natural conté:

$$760 \text{ L CH}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_4}{22,4 \text{ L CH}_4} = 33,93 \text{ mol CH}_4$$

$$230 \text{ L C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6}{22,4 \text{ L C}_2\text{H}_6} = 10,27 \text{ mol C}_2\text{H}_6$$

No calculem els mols de N_2 perquè no reaccionen.

Tot seguit, calculem l'energia que es desprèn en la combustió de cada gas:

$$33,93 \text{ mol CH}_4 \cdot \frac{-890,2 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -30204,5 \text{ kJ}$$

$$10,27 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \cdot \frac{-1559,7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} = -16018,1 \text{ kJ}$$

La calor total despresada és:

$$-30204,5 \text{ kJ} + (-16018,1 \text{ kJ}) = -46222,6 \text{ kJ}$$

24. La calor de combustió del metà a volum constant segons la reacció:



és de $-885,25 \text{ kJ/mol}$. Si la combustió es produeix a pressió constant en una bomba calorimètrica, quina és la calor de reacció? I la variació d'entalpia?

A volum constant, la calor despresada és la variació d'energia interna, ΔU :

$$Q_v = \Delta U^{\circ} = -885,25 \text{ kJ/mol}$$

La calor despresada a pressió constant es calcula així:

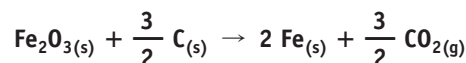
$$\Delta n = \text{mol gasos final} - \text{mol gasos inicial} = 1 - 3 = -2 \text{ mol}$$

$$Q_p = \Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + \Delta n \cdot R \cdot T$$

$$Q_p = -885,25 \text{ kJ/mol} + (-2) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}$$

$$Q_p = -890,2 \text{ kJ/mol}$$

25. En la indústria siderúrgica s'obté ferro metàl·lic a partir de la reacció química següent:



Calcula la variació d'entalpia d'aquesta reacció sabent que:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

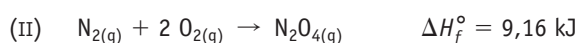
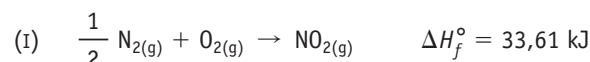
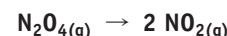
$$\Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -829,73 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^{\circ} = \frac{3}{2} \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

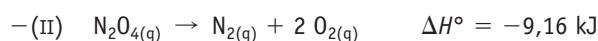
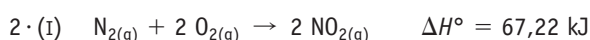
$$\Delta H_r^{\circ} = \frac{3}{2} (-393,5) - (-829,73) = 239,48 \text{ kJ/mol}$$

Observa que la reacció d'obtenció del ferro metàl·lic a partir d'òxid de ferro(III) és endotèrmica; és a dir, cal que el sistema absorbeixi energia.

26. L'entalpia de formació ΔH_f° del diòxid de nitrogen gasós és $\Delta H_f^{\circ} = 33,61 \text{ kJ/mol}$. L'entalpia de formació del tetraòxid de dinitrogen gasós és $\Delta H_f^{\circ} = 9,16 \text{ kJ/mol}$. Calcula la variació d'entalpia de la reacció de dissociació del tetraòxid en el diòxid segons la reacció:



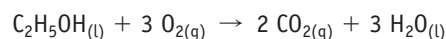
Aplicuem la llei de Hess:



27. En cremar 1 g d'etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, es desprenen 29,713 kJ. Quina és l'entalpia de formació de l'alcohol etílic?

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$



Passem les dades a kJ/mol:

$$\frac{29,713 \text{ kJ}}{1 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \frac{46 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1366,8 \text{ kJ/mol d'alcohol}$$

$$\Delta H_c^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1366,8 \text{ kJ/mol}$$

En la reacció de combustió de l'etanol es desprenen 1366,8 kJ/mol en forma de calor i, per tant, la variació d'entalpia de la reacció de combustió és:

$$\Delta H_r^\circ = -1366,78 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_r^\circ = [2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

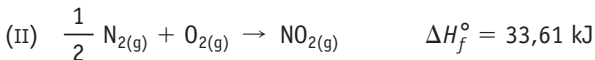
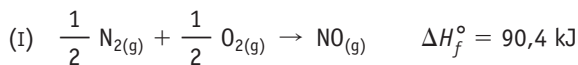
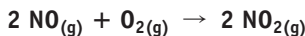
$$-1366,8 = [2(-393,5) + 3(-285,8)] - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,6 \text{ kJ/mol}$$

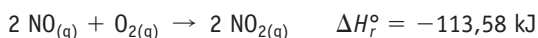
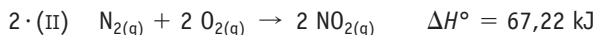
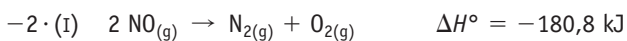
La variació d'entalpia de la reacció de formació de l'etanol és negativa, és a dir, és una reacció exotèrmica.

28. A les taules trobem que l'entalpia de formació del monòxid de nitrogen, NO, val $\Delta H_f^\circ = 90,4 \text{ kJ/mol}$ i que l'entalpia de formació del diòxid de nitrogen, NO₂, val $\Delta H_f^\circ = 33,61 \text{ kJ/mol}$.

Aplicant la llei de Hess, calcula la variació d'entalpia de la reacció que transforma el monòxid en diòxid segons:



Apliquem la llei de Hess:



29. La variació d'entalpia estàndard de la descomposició del carbonat de calci segons la reacció:



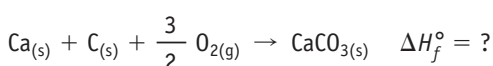
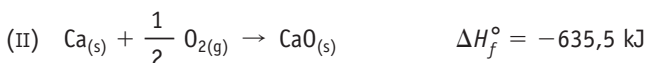
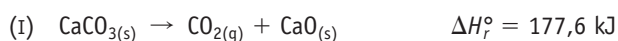
és de 177,6 kJ/mol.

Calcula l'entalpia estàndard de formació del CaCO_{3(s)}.

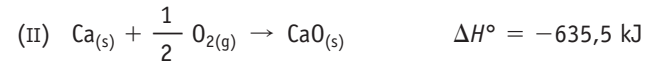
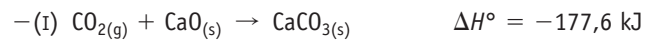
Les entalpies estàndards de formació són:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaO}_{(s)}) = -635,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



Apliquem la llei de Hess:

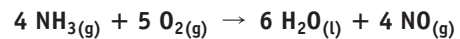


El problema també es pot resoldre mitjançant les entalpies de formació:

$$\Delta H_r^\circ = 177,6 = [(-393,5) + (-635,5)] - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_{3(s)})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_{3(s)}) = -1206,6 \text{ kJ}$$

30. A partir de l'energia estàndard de formació de l'amoniac, NH_{3(g)}, de l'aigua, H₂O_(l), i de l'òxid de nitrogen, NO_(g), calcula la variació d'entalpia estàndard de la reacció:

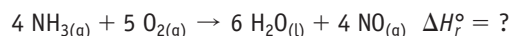
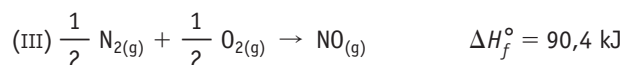
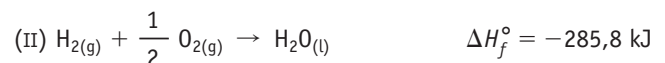
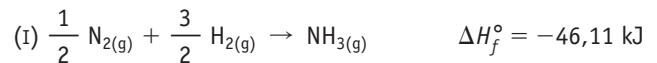


La reacció es produeix a 298 K i 101,3 kPa. Indica si és endotèrmica o exotèrmica.

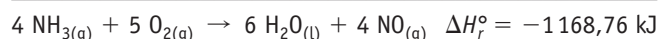
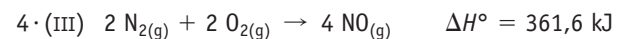
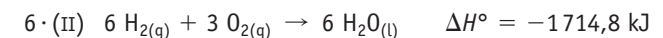
$$\text{Dades: } \Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = -46,11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{NO}_{(g)}) = 90,4 \text{ kJ/mol}$$



Apliquem la llei de Hess:



L'energia que s'obté per cada mol de NH₃ que reacciona és:

$$\frac{-1168,76 \text{ kJ}}{4 \text{ mol NH}_3} = -292,19 \text{ kJ/mol}$$

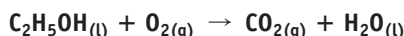
Per tant, la reacció és exotèrmica i $\Delta H_r^\circ = -292,19 \text{ kJ/mol}$.

El problema també es pot resoldre directament mitjançant les entalpies de formació:

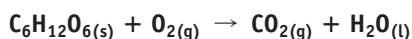
$$\Delta H_r^\circ = [6(-285,8) + 4(90,4)] - [4(-46,11) + 5 \cdot 0]$$

$$\Delta H_r^\circ = -1168,76 \text{ kJ per a 4 mol NH}_3$$

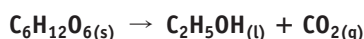
31. La variació d'entalpia de la combustió de l'etanol és $\Delta H_c^\circ = -1363 \text{ kJ/mol}$ i la corresponent a la glucosa és $\Delta H_c^\circ = -2817 \text{ kJ/mol}$. En la fermentació per fer vi o cervesa, la glucosa del most o del malt es transforma en etanol. Calcula la variació d'entalpia que es produeix en la formació d'un mol d'etanol a partir de glucosa. Les equacions corresponents són:



$$\Delta H_c^\circ = -1363 \text{ kJ}$$

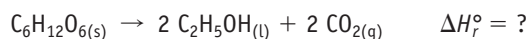
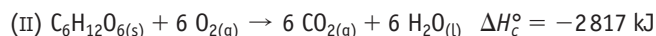
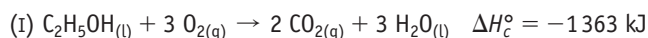


$$\Delta H_c^\circ = -2817 \text{ kJ}$$

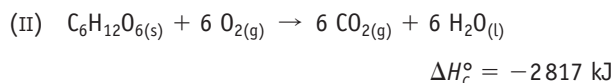
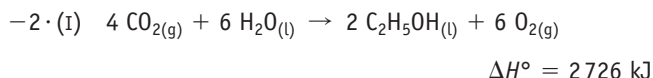


$$\Delta H = ?$$

Primer hem d'ajustar les equacions:



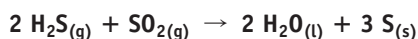
Apliquem la llei de Hess:



La variació d'entalpia en la formació d'un mol d'etanol és:

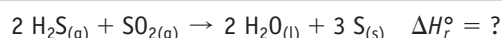
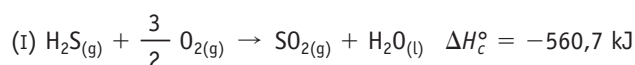
$$\frac{-91 \text{ kJ}}{1 \text{ mol glucosa}} \cdot \frac{1 \text{ mol glucosa}}{2 \text{ mol etanol}} = -45,5 \text{ kJ/mol etanol}$$

32. El sulfur d'hidrogen (gas) reacciona amb el diòxid de sofre (gas) per formar aigua (líquida) i sofre (sòlid). La reacció és:

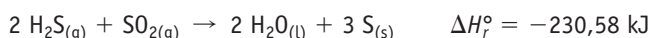
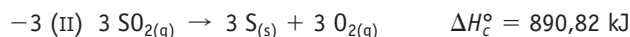
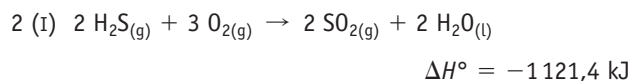


La variació d'entalpia de combustió del H_2S val $-560,7 \text{ kJ/mol}$ i se n'obté aigua en estat líquid. La variació d'entalpia de combustió del $\text{S}_{(s)}$ val $-296,94 \text{ kJ/mol}$ i se n'obté SO_2 . Calcula la variació d'entalpia de la reacció del H_2S amb el SO_2 .

Escrivim les equacions i les igulem:



Apliquem la llei de Hess:



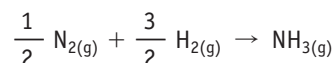
33. Calcula l'entalpia de formació de l'amoníac gasós a partir de les dades següents:

Enllaç	Energies d'enllaç ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N≡N	945
H-H	436
N-H	388

Taula 2.8

El bescanvi net de calor per formar 1 mol de NH_3 és la suma algebraica de la calor necessària per trencar els enllaços dels reactius i formar els enllaços dels productes.

La reacció de formació de l'amoníac és:



Per trencar els enllaços dels reactius cal que donem calor al sistema. En aquest cas, cal trencar els enllaços corresponents a les molècules diatòmiques de nitrogen i hidrogen:

$$\frac{1}{2} \cdot 945 \text{ kJ} + \frac{3}{2} \cdot 436 \text{ kJ} = 472,5 \text{ kJ} + 654 \text{ kJ} = 1126,5 \text{ kJ}$$

En formar-se els productes, el sistema desprèn energia. En el cas de l'amoníac es formen 3 enllaços N-H; per tant:

$$3(-388 \text{ kJ}) = -1164 \text{ kJ}$$

El balanç global d'energia de la reacció de formació de l'amoníac és la suma algebraica de les dues calors anteriors:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_{\text{enllaços productes}} - \sum \Delta H_{\text{enllaços reactius}} \\ \Delta H_f^\circ = -1164 \text{ kJ} + 1126,5 \text{ kJ} = -37,5 \text{ kJ/mol}$$

Aquest valor no coincideix exactament amb el valor experimental ($-46,11 \text{ kJ}$), però és del mateix ordre.

34. A partir dels valors de les energies d'enllaç i sabent que l'entalpia de combustió del metà és $-890,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, determina l'energia de l'enllaç O-H.

$$\text{Dades: } \Delta H^\circ (\text{C-H}) = 414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ (\text{O=O}) = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ (\text{C-O}) = 715 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'equació química corresponent a la reacció de combustió del metà és:



Si tenim en compte les estructures de Lewis de les molècules de reactius i productes i l'estequiometria de la reacció:

Nombre de mols d'enllaços trencats: 4 C-H i 2 O=O

Nombre de mols d'enllaços formats: 2 C=O i 4 O-H

Representem per E l'energia de l'enllaç O-H i verifiquem que:

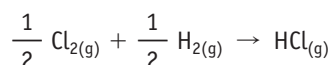
$$\begin{aligned} -890,2 &= 4 \cdot 414 + 2 \cdot 498 - (2 \cdot 715 + 4E) \rightarrow \\ &\rightarrow E(\text{O-H}) = 528,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

35. Calcula l'entalpia de formació de l'àcid clorhídric gasós a partir de les dades següents:

Enllaç	Energies d'enllaç (kJ·mol ⁻¹)
H-H	436
Cl-Cl	242
H-Cl	431

Taula 2.9

La reacció de formació de l'àcid clorhídric és:



L'energia que cal aportar al sistema per trencar els enllaços és:

$$\frac{1}{2} \cdot 242 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 436 \text{ kJ} = 121 \text{ kJ} + 218 \text{ kJ} = 339 \text{ kJ}$$

L'energia que el sistema desprèn en formar-se l'enllaç H-Cl és de -431 kJ.

La suma algebraica és:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{\text{enllaços productes}} - \sum \Delta H_{\text{enllaços reactius}} \\ \Delta H_f^\circ &= -431 \text{ kJ} + 339 \text{ kJ} = -92 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

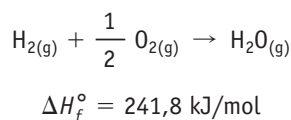
36. Sabem que l'entalpia de formació de l'aigua en estat gasós és -241,8 kJ/mol i coneixem les energies d'enllaç següents:

Enllaç	Energies d'enllaç (kJ·mol ⁻¹)
O=O	498
H-H	436

Taula 2.10

Quina és l'energia de l'enllaç H-O?

La reacció de formació de l'aigua és:

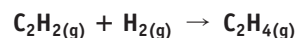


Quan es forma 1 mol d'aigua es trenquen 1 mol d'enllaços H-H i 0,5 mol d'enllaços O=O, i cal aportar calor al sistema. Alhora, es formen dos enllaços O-H, i el sistema desprèn calor.

La suma algebraica de les entalpies que es bescanvien en la reacció és:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{\text{enllaços productes}} - \sum \Delta H_{\text{enllaços reactius}} \\ 241,8 \text{ kJ} &= 2 \cdot \Delta H(\text{enllaç O-H}) - \left[436 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 498 \text{ kJ} \right] \\ \Delta H(\text{enllaç O-H}) &= 463 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

37. L'etè (etilè) es pot obtenir a partir de la hidrogenació de l'etí segons la reacció següent:



Calcula l'increment d'entalpia estàndard a partir de les dades següents:

$$\Delta H_f^\circ(\text{etí}) = +226,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{etè}) = +52,3 \text{ kJ/mol}$$

Per calcular l'increment d'entalpia estàndard de reacció apliquem l'equació:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \sum \Delta H_{\text{productes}}^\circ - \sum \Delta H_{\text{reactius}}^\circ \\ \Delta H_r^\circ &= 52,3 \text{ kJ/mol} - 226,8 \text{ kJ/mol} = -174,5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

38. D'acord amb l'equació $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ i el criteri d'espontaneïtat, justifica si es pot produir espontàniament una reacció endotèrmica i que alhora s'hi produeixi una disminució del desordre.

L'espontaneïtat implica que $\Delta G < 0$; un procés endotèrmic implica que $\Delta H > 0$, i una disminució del desordre implica que $\Delta S < 0$.

Perquè $\Delta G < 0$, la temperatura ha de ser alta. Si el producte $T \Delta S$ és prou gran en valor absolut, pot passar que $\Delta H - T \Delta S$ arribi a ser negatiu, i per tant, $\Delta G < 0$. A temperatures prou altes, el procés pot ser espontani.

39. La termodinàmica ens descriu la possibilitat que s'esdevingui un procés determinat segons el signe de ΔH i de ΔS . Després d'estudiar els processos que s'indiquen a la taula (taula 2.11), digues:

Procés	ΔH	ΔS
I	< 0	> 0
II	> 0	< 0
III	< 0	< 0
IV	> 0	> 0

Taula 2.11

Quins d'aquests processos són sempre espontanis i quins tenen la possibilitat de ser-ho?

Procés I: sempre es compleix que $\Delta G < 0$, la reacció sempre és espontània.

Procés II: sempre es compleix que $\Delta G > 0$, la reacció no pot ser mai espontània.

Procés III: A T baixes, $\Delta G < 0$ i el procés és espontani.

A T altes, $\Delta G > 0$ i el procés no és espontani.

Procés IV: A T altes, quan $T \Delta S > \Delta H$, el procés és espontani.

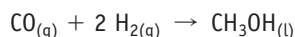
40. La cristallització per evaporació de la sal a les salines és un fenomen de reordenació dels ions de clor i de sodi. És un fenomen espontani a temperatura ambient. Com es pot comprendre aquesta contradicció aparent entre una reordenació cristal·lina i l'espontaneïtat? Fes-ne un raonament d'acord amb les entropies i amb l'energia lliure de Gibbs.

El clorur de sodi disminueix d'entropia en la mateixa mesura que augmenten d'entropia l'aigua i l'entorn, per als quals $\Delta S > 0$.

No és un sistema tancat. Com que en aquest procés ΔH i T gairebé no varien, $\Delta G < 0$ i el procés és espontani.

41. a) **Calcula els valors de la variació estàndard d'entalpia i d'entropia ΔH° i ΔS° per a la reacció de síntesi del metanol a partir del $\text{CO}_{(g)}$ i $\text{H}_{2(g)}$.**

La reacció de síntesi del metanol és:



La variació d'entalpia estàndard de reacció és:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ productes} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ reactius}$$

$$\Delta H_r^\circ = -238,6 \text{ kJ/mol} - (-110,5 \text{ kJ/mol}) = -128,1 \text{ kJ/mol}$$

La variació d'entropia estàndard de reacció és:

$$\Delta S_r^\circ = \sum \Delta S_f^\circ \text{ productes} - \sum \Delta S_f^\circ \text{ reactius}$$

$$\Delta S_r^\circ = 126,8 - (197,5 + 2 \cdot 130,5) = -331,7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

- b) **Calcula també el valor de la variació de l'energia lliure de Gibbs ΔG° de la reacció de síntesi.**

La variació de l'energia lliure de Gibbs és:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -128,1 \cdot 1000 - 298 (-331,7)$$

$$\Delta G_r^\circ = -29253,4 \text{ J/mol} = -29,25 \text{ kJ/mol}$$

- c) **En aquestes condicions estàndards, la reacció és espontània o no? Per què?**

La reacció és espontània, ja que $\Delta G < 0$.

Les dades termodinàmiques a 298 K són (taula 2.12):

Substància	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$
ΔH_f° (kJ/mol)	-110,5	—	-238,6
ΔS° (J/(K·mol))	197,5	130,5	126,8

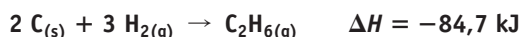
Taula 2.12

42. **La variació d'entropia d'una reacció espontània, pot ser negativa? Raona-ho.**

Sabem que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ i que $\Delta G < 0$ indica espontaneïtat.

En el nostre cas, $\Delta H < 0$ i $\Delta S < 0$, i la reacció serà espontània sempre que T sigui baixa, ja que llavors el producte $T \Delta S$ serà petit i la suma algebraica $\Delta H - T \Delta S$ donarà un valor negatiu.

43. **La formació de l'età, C_2H_6 , a partir del carboni i de l'hidrogen correspon a la reacció:**



A temperatura ambient, l'entropia del carboni sòlid és petita perquè és cristall grafit, 5,68 J/(mol·K), la de l'hidrogen gasós és de 130,70 J/(mol·K), i la de l'età gasós val 229,5 J/(mol·K).

Serà espontània la reacció en aquestes condicions? Per què?

Calculem l'entropia estàndard de reacció:

$$\Delta S_r^\circ = \sum \Delta S_f^\circ \text{ productes} - \sum \Delta S_f^\circ \text{ reactius}$$

$$\Delta S_r^\circ = 229,5 - (2 \cdot 5,68 + 3 \cdot 130,70) = -173,96 \text{ J/K}$$

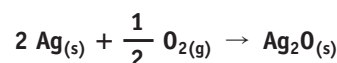
Calculem l'energia lliure de Gibbs estàndard de reacció:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -84,7 \cdot 1000 - 298 (-173,96)$$

$$\Delta G_r^\circ = -32859,92 \text{ J} = -32,86 \text{ kJ}$$

Com que $\Delta G_r^\circ = -32,86 \text{ kJ}$, la reacció és espontània.

44. **La reacció de l'argent metàl·lic amb l'oxigen per obtenir òxid d'argent segons l'equació:**



a 1 atm i 298 K té uns valors de $\Delta G_r^\circ = -12,66 \text{ kJ}$, $\Delta H_r^\circ = -29,7 \text{ kJ}$ i $\Delta S_r^\circ = -60,2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$.

A quina temperatura es descompon l'òxid d'argent en plata metàl·lica i oxigen gasós?

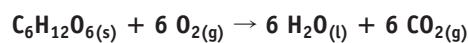
ΔG_r° ha de ser nul o negatiu perquè es comenci a invertir l'espontaneïtat de la reacció:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$0 = -29,7 - T \cdot (-0,0602)$$

$$T > 493,36 \text{ K}$$

45. [Curs 09-10] **El procés químic d'oxidació de la glucosa transfereix energia al cos humà:**



En aquest procés, a 25 °C:

$$\Delta H^\circ = -2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ i } \Delta S^\circ = 182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dades: Masses atòmiques relatives: C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0.

- a) **Determineu l'energia lliure que s'obté, a 37 °C, quan prenem una cullerada de glucosa (10 g), suposant que les magnituds ΔH° i ΔS° no varien amb la temperatura.**

Cal calcular ΔG , que representa el balanç del canvi d'entalpies i entropies del sistema. A pressió i temperatura constants tenim:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Cal passar els valors donats a J o a kJ.

$$\Delta H^\circ = -2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,182 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$\Delta G = -2808 - (310 \cdot 0,182) = -2864,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Massa molecular de la glucosa = 180

Calculem l'energia lliure per 10 g de glucosa (una cullerada):

$$10 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} \cdot \frac{-2864,42 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = -159,1 \text{ kJ}$$

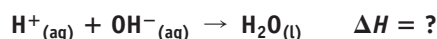
Energia lliure per 10 g de glucosa = -159,1 kJ

- b) **Per què aquesta reacció d'oxidació de la glucosa, a 37 °C, pot transferir energia al cos humà?**

Que el valor de l'energia lliure o energia de Gibbs resulti negatiu vol dir que el balanç global del procés incloent

l'entalpia i l'entropia és favorable, és a dir, que la reacció és espontània. Per tant, es pot transferir energia al sistema humà (treball útil).

- 46. [Curs 10-11] Volem determinar l'entalpia de reacció d'una solució aquosa de HCl 2,00 M amb una solució aquosa de KOH 2,00 M:**



- a) Expliqueu el procediment experimental que seguiríeu al laboratori, i indiqueu el material que utilitzaríeu i les mesures experimentals que caldria determinar per poder calcular l'entalpia de reacció.

Procediment experimental:

En un calorímetre hi col·loquem un volum (o massa) conegut de solució de HCl 2,00 M i mesurem la temperatura inicial amb un termòmetre. En un altre recipient tenim una solució de KOH 2,00 M a la mateixa temperatura. Mesurem un volum (o massa) conegut de solució de KOH 2,00 M i l'afegim al calorímetre; agitem la mescla, tapem el calorímetre i esperem un temps fins que la temperatura que ens marca el termòmetre deixi de pujar (s'estabilitzi). Mesurem aquesta temperatura final.

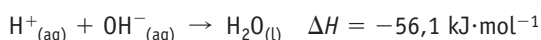
Material:

- Calorímetre: per exemple un vas de plàstic amb tapa i aïllat.
- Termòmetre.
- Balança (si mesurem la massa de les solucions); pipeta o proveta (si mesurem el volum de les solucions).

Mesures experimentals que necessitem:

- Massa o volum de cada solució (HCl i NaOH).
- Temperatura inicial dels reactius.
- Temperatura final una vegada ha acabat la reacció.

- b) Calculeu la calor despesa quan es barregen 100 mL de HCl 2,00 M amb 250 mL de KOH 2,00 M, si experimentalment hem determinat que l'entalpia de la reacció anterior és $-56,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$100 \text{ mL HCl} = 0,100 \text{ L HCl}$$

$$250 \text{ mL NaOH} = 0,250 \text{ L KOH}$$

Calculem els mols que tenim de cada reactiu:

$$\begin{aligned} \text{Mols de H}^+ &= \text{Mols de HCl} = 0,100 \text{ L} \cdot 2,00 \text{ mol/L} = \\ &= 0,200 \text{ mols} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mols de OH}^- &= \text{Mols de KOH} = 0,250 \text{ L} \cdot 2,00 \text{ mol/L} = \\ &= 0,500 \text{ mols} \end{aligned}$$

Raonem quin reactiu és el limitant.

El reactiu limitant és el H^+ (o HCl), ja que l'estequiometria de la reacció és 1 a 1, i tenim menys mols de HCl que de NaOH.

Calculem la calor despesa:

$$0,200 \text{ mols de H}^+ \cdot \frac{-56,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol H}^+} = -11,22 \text{ kJ}$$

(signe negatiu: desprèn calor)

$$\text{Calor despesa} = 11,22 \text{ kJ}$$

Prepara la selectivitat

1. [Curs 11-12] El combustible més utilitzat al nostre país pels automòbils és la gasolina, que està constituïda fonamentalment per octà, C_8H_{18} . Actualment es treballa molt en una línia de combustibles —denominats *biocombustibles*— que s'obtenen de la matèria orgànica originada en un procés biològic. El bioetanol és un tipus de biocombustible que fonamentalment conté etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, i que s'obté de la fermentació dels carbohidrats presents en la canya de sucre o el blat de moro.

Dades:

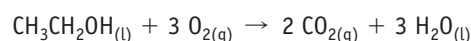
Substància	Entalpia estàndard de formació, ΔH°_f , a 298 K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Entalpia estàndard de combustió, $\Delta H^\circ_{\text{comb}}$, a 298 K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,5	
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-285,8	
$\text{C}_8\text{H}_{18(\text{l})}$		-5 445,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})}$		-1 369,0

Taula 2.13

Densitat a 298 K: octà = $0,70 \text{ gm} \cdot \text{L}^{-1}$; etanol = $0,79 \text{ gm} \cdot \text{L}^{-1}$

Massa molecular relativa: octà = 114; etanol = 46

- a) Escriviu l'equació de la reacció de combustió de l'etanol. Calculeu l'entalpia estàndard de formació de l'etanol a 298 K.



$$\Delta H^\circ_r = 2 \Delta H^\circ_f \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} - \Sigma \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})}$$

$$\begin{aligned} -1369,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= 2 (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \\ &+ 3 (-285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})} \end{aligned}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{l})} = -275,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- b) Si la gasolina es ven a $1,30 \text{ €/L}$, quin haurà de ser el preu de l'etanol, expressat en €/L, per obtenir la mateixa quantitat d'energia per euro?

Calculem primer l'energia que dóna cada combustible per litre:

$$\Delta H^\circ_r \cdot \frac{1}{\text{massa molecular relativa}} \cdot \text{densitat en grams per litre}$$

Etanol:

$$1369 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} \cdot 790 \text{ g/litre} = 23511,087 \text{ kJ}$$

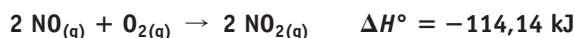
Octà:

$$5445,3 \text{ kJ/mol} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{114 \text{ g}} \cdot 700 \text{ g/litre} = 33436,053 \text{ kJ}$$

Si la gasolina es ven a 1,3 € per litre amb potencial calorífic de 33436,053 kJ, l'alcoholètic el caldria vendre a:

$$\frac{1,3 \text{ €}}{33436,053 \text{ kJ}} \cdot 23511,087 \text{ kJ} = 0,914 \text{ €}$$

2. [Curs 09-10] El diòxid de nitrogen es pot formar a partir del monòxid de nitrogen, a 298 K, segons la reacció següent:

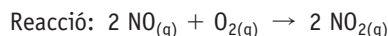


Dades: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Temperatura = 298 K	NO _(g)	O _{2(g)}	NO _{2(g)}
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	210,8	205,1	240,1

Taula 2.14

a) Raoneu si la reacció serà espontània en condicions estàndards i a 298 K.



La reacció és espontània si $\Delta G^\circ < 0$.

Calculem l'entropia de la reacció a partir de les entropies absolutes, a 298 K:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ (\text{productes}) - \sum n_r S^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = [2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2)] - [2 \cdot S^\circ(\text{NO}) + 1 \cdot S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = (2 \cdot 240,1) - (2 \cdot 210,8 + 1 \cdot 205,1)$$

$$\Delta S^\circ = -146,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Unifiquem les unitats a J o kJ:

$$\Delta S^\circ = -146,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -146,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Calculem ΔG° a 298 K: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

$$\Delta G^\circ = (-114,14) - [298 \cdot (-146,5 \cdot 10^{-3})]$$

$$\Delta G^\circ = -70,5 \text{ kJ (o } -70500 \text{ J)}$$

b) Calculeu la calor a pressió constant que es despendrà en reaccionar 5,0 L de monòxid de nitrogen, mesurats a 298 K i 1,0 atm, amb un excés d'oxigen.

Calculem els mols NO a partir de l'equació dels gasos ideals:

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n = \frac{1 \cdot 5}{0,082 \cdot 298} \Rightarrow n = 0,205 \text{ mols NO}$$

Reacció:



$$\text{Calor a pressió constant} = q_p = \Delta H^\circ$$

Calor:

$$0,205 \text{ mol NO} \cdot \frac{-114,14 \text{ kJ}}{2 \text{ mol NO}} = -11,7 \text{ kJ}$$

Calor despesa: 11,7 kJ (o -11,7 kJ)

3. [Curs 09-10] La formació del CO és difícil de dur a terme experimentalment perquè, si no es fa servir un excés d'oxigen, la reacció és incompleta, i si hi ha un excés d'oxigen no es pot evitar que l'oxidació continuï i es formi també CO₂. El valor de l'entalpia de formació del CO gasós es calcula a partir de la determinació de les entalpies de combustió del C grafit i del CO gasós.

Dades: Considereu que en tots els casos les reaccions es produeixen en condicions estàndards i a 25 °C.

a) Escriu l'equació de la reacció de formació del CO gasós. Calculeu l'entalpia estàndard de formació del CO gasós a partir de la figura següent:

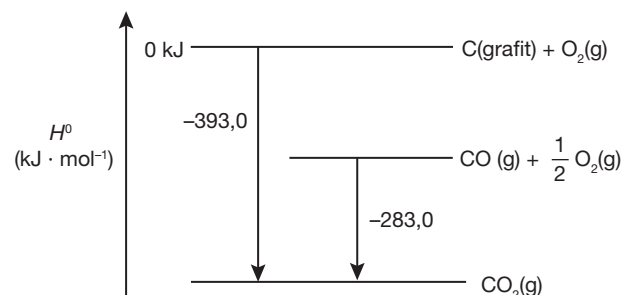
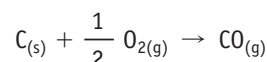


Fig. 2.16. Diagrama d'entalpies.

Reacció de formació del CO:



Pel diagrama es pot deduir que:

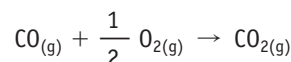
$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}) + \Delta H^\circ_{\text{combustió}}(\text{CO}) = \Delta H^\circ_{\text{combustió}}(\text{CO}_2)$$

o que: $\Delta H^\circ_f(\text{CO}) + (-283) = (-393)$

$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}) = -110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Es fan reaccionar, a pressió constant, 140 g de CO i 20,4 L de O₂ gasós mesurats a 1,2 atm i 25 °C, i es forma CO₂ gasós. Quina quantitat de calor es despendrà en aquesta reacció?

Reacció de combustió del CO:



$$\Delta H^\circ_{\text{combustió}}(\text{CO}) = -283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cal calcular quin reactiu és el limitant:

$$\text{Mols de CO} = (140 \text{ g CO}) \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g}} = 5$$

$$\text{Mols de O}_2 \Rightarrow pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 20,4 \text{ L}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

$$n = 1 \text{ mol de O}_2$$

L'estequiometria de la reacció ens diu que per cremar 1 mol de CO ens cal 0,5 mols de O₂. Amb les dades que tenim es dedueix que l'oxigen és el reactiu limitant.

Calculem la calor despesa:

$$1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{1/2 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{-283 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -566 \text{ kJ}$$

Calor despesa: 566 kJ (o -566 kJ)

4. [Curs 10-11] El carbonat de calci es pot descompondre d'acord amb la següent equació química:



Dades:

	CaCO _{3(s)}	CaO _(s)	CO _{2(g)}
Entropia estàndard, S°, a 298 K (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	92,9	39,8	231,7

Taula 2.15

- a) Calculeu la variació d'entropia estàndard de la reacció, a 298 K. Justifiqueu si aquesta reacció és espontània, en condicions estàndards i 298 K, si sabem que quan es du a terme la reacció anterior a 298 K, la variació d'entropia estàndard de l'entorn és de 600,1 J·K⁻¹·mol⁻¹.

Calculem la variació d'entropia estàndard de la reacció:

$$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$$

$$\Delta S_r = [S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{CaCO}_3)]$$

$$\Delta S_r = (39,8 + 231,7) - (92,9)$$

$$\Delta S_r = 160,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (a 298 K)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{entorn}} = -600,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = \Delta S_r + \Delta S^\circ_{\text{entorn}} = (160,6) + (-600,1) = -439,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La reacció no és espontània, ja que $\Delta S^\circ_{\text{total}} < 0$.

- b) Calculeu a partir de quina temperatura la reacció seria espontània en condicions estàndards. Considereu que els valors de variació d'entalpia i d'entropia de la reacció no varien amb la temperatura.

A pressió i temperatura constants:

$$\Delta S^\circ_{\text{entorn}} = \frac{-\Delta H_r^\circ}{T}$$

Per tant, la variació d'entalpia de la reacció en condicions estàndards i a 298 K serà:

$$-600,1 = \frac{-\Delta H_r^\circ}{298}$$

$$\Delta H_r^\circ = (600,1 \cdot 298) = 178830 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tenim que:

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = \Delta S_r^\circ + \Delta S^\circ_{\text{entorn}} = \Delta S_r^\circ + \frac{-\Delta H_r^\circ}{T}$$

Si suposem que en variar la temperatura no es modifica ni la variació d'entropia ni la variació d'entalpia de la reacció, podem calcular la temperatura per aconseguir que la variació d'entropia total sigui zero. Caldrà una temperatura superior a aquesta perquè la reacció sigui espontània ($\Delta S^\circ_{\text{total}} > 0$).

$$\Delta S^\circ_{\text{total}} = 0 = \Delta S_r^\circ + \frac{-\Delta H_r^\circ}{T} \quad 0 = 160,6 + \frac{-178830}{T}$$

$$T = 1113,5 \text{ K}$$

L'exercici es podria fer també (raonaments i càlculs) si a partir de $\Delta S^\circ_{\text{entorn}}$ es calcula ΔH_r° , i posteriorment es treballa amb la variació d'energia lliure de reacció (ΔG°) com a criteri d'espontaneïtat.

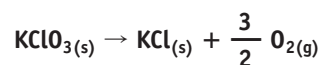
Quimitest

1. Hi ha evidències clares que constaten un retrocés de les glaceres dels Pirineus en els últims anys a causa del canvi climàtic. Una vegada el gel glacial s'ha transformat en aigua líquida, si mesurem la temperatura de l'aigua dels rierols al voltant de la glacera, és de 4 °C. Uns quants quilòmetres més avall, és de 10 °C. Quina és l'energia calorífica necessària per escalfar 100 m³ d'aquesta aigua?

- a) 2 511 600 000 kJ
b) 2 511 600 kJ
c) 2 511 600 000 cal
d) 2 511 600 kcal

La resposta correcta és la b).

2. El clorat de potassi s'utilitza en la fabricació de llumins. La seva descomposició es produeix segons la reacció:



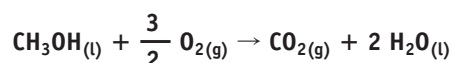
Quina és l'entalpia de la reacció?

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{KClO}_{3(s)}) = -390 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta H_f^\circ (\text{KCl}) = -435 \text{ kJ/mol}$

- a) -45 kJ/mol
b) -825 kJ/mol
c) +45 kJ/mol
d) +825 kJ/mol

La resposta correcta és la a).

3. Calcula la calor que s'intercanvia en el procés de combustió del metanol a volum constant i a 298 K. La reacció és:

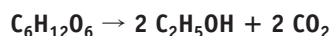




- a) 1 203,7 kJ/mol
- b) -1 203,7 kJ/mol
- c) -726,5 kJ/mol
- d) -725,26 kJ/mol

La resposta correcta és la c).

4. La fermentació de la glucosa de les fruites produeix alcohol etílic i diòxid de carboni segons la reacció:



Calcula l'entalpia de la reacció.

Dades: $\Delta H_c^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(s)}) = -2\,811,9 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}) = -277,6 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$

- a) -78,3 kJ·mol⁻¹
- b) +78,3 kJ·mol⁻¹
- c) -1 263,9 kJ·mol⁻¹
- d) -726,5 kJ·mol⁻¹

La resposta correcta és la a).

5. El metà és el component principal de l'anomenat *gas natural* (que com a mínim en té el 75 %). Quina és l'energia dels enllaços de carboni que cal trencar per produir la reacció de formació del metà?

Dades: $\Delta H_f^\circ (\text{metà}) = -74,9 \text{ kJ/mol}$

energia d'enllaç H-H = 436 kJ/mol

energia d'enllaç C-H = 414 kJ/mol

- a) 1 656 kJ/mol
- b) -709,1 kJ/mol
- c) 709,1 kJ/mol
- d) -1 656 kJ/mol

La resposta correcta és la c).

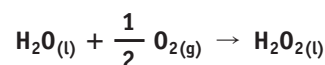
6. La biomineralització és el procés amb el qual els organismes vius són capaços de produir sòlids inorgànics, ossos, dents, closques dels ous, etc. Un exemple de biomineral és el carbonat de calci que forma les closques dels musclos, escopinyes, ostres, etc.

La seva reacció amb àcids:

- a) És impossible.
- b) Produeix sempre clorur de calci.
- c) És entròpicament favorable.
- d) Es dona només a baixes temperatures.

La resposta correcta és la c).

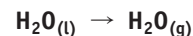
7. Una indústria farmacèutica ens ha encarregat aigua oxigenada. Es podria obtenir a partir de la reacció següent?



- a) És impossible.
- b) Cal fer-ho a temperatures baixes.
- c) Cal fer-ho a temperatures altes.
- d) L'entalpia ho afavoreix.

La resposta correcta és la a).

8. Tenint en compte la reacció següent:



Quina de les afirmacions següents no és certa?

- a) És un procés d'entropia positiva (entròpicament favorable).
- b) És una reacció exotèrmica.
- c) És una reacció endotèrmica.
- d) L'entalpia lliure de Gibbs és positiva a temperatures elevades.

La resposta correcta és la c).