

3. Termoquímica

Energia i entalpia de reacció. Energia i entalpia de formació. Tècniques experimentals. Canvis de fase. Energia d'enllaç.

3. Termoquímica

- 3.1. Introducció
- 3.2. Estats estàndard
- 3.3. Equació termoquímica
- 3.4. Relació entre entalpia i energia interna estàndard
- 3.5. Entalpies estàndard de formació
- 3.6. Manipulacions algèbriques de les reaccions termoquímiques
 - 3.6.1. Llei de Lavoisier-Laplace
 - 3.6.2. La Llei de Hess
 - 3.6.3. Resolució generalitzada d'un problema d'aplicació de la llei de Hess
- 3.7. Dependència de la calor de reacció amb la temperatura: l'equació de Kirchhoff
- 3.8. Reaccions notables en termoquímica
 - 3.8.1. Entalpies o calors de combustió
 - 3.8.2. Calor de dissolució
 - 3.8.3. Calor de canvi de fase
- 3.9. Càlcul aproximat de les entalpies de reacció. Entalpies d'enllaç. Un exemple d'aplicació
- 3.10. Tècniques experimentals

3.1. Introducció

En el transcurs d'una reacció química, espècies anomenades *reactius* es transformen en altres anomenades *productes*. La termoquímica s'ocupa de l'estudi del seu balanç energètic. Així, la termoquímica és l'estudi dels efectes calòrics que acompanyen a les reaccions químiques.

Moltes vegades les reaccions es duen a terme en condicions de pressió constant, d'aquesta manera la calor bescanviada coincideix amb l'entalpia. I és per això que la calor mesurada en aquestes condicions és funció d'estat. Els processos químics on intervenen líquids i sòlids se solen estudiar sota condicions de pressió constant. Normalment, però, les reaccions de combustió s'estudien a volum constant en bombes calorimètriques. Les lleis de la termodinàmica permeten convertir informació expressada en termes d'entalpia a energia interna o viceversa.

Els resultats s'acostumen a expressar en kcal o kJ, perquè les unitats de calor o Joule normalment superen la precisió dels experiments. Per aquesta mateixa raó se suposa que els gasos implicats a les reaccions, si n'hi ha, es comporten com a ideals. Per la mateixa raó es consideren menyspreables les variacions de volum de les fases

condensades.

Les reaccions químiques, en produir-se, poden absorbir o alliberar calor. Les que l'absorbeixen s'anomenen **endotèrmiques**, mentre que les que l'alliberen es coneixen amb el nom d'**exotèrmiques**.

La calor que s'absorbeix o desprèn en una reacció química és anomenada **calor de reacció**. Aquesta es mesura a una temperatura donada mantenint la pressió o el volum també constants. Així doncs, cal pensar que la definició del calor de reacció està lligada a un *procés isoterm*.¹ Aquest detall és important, perquè cal tenir present que, durant l'experiment i en el transcurs de la reacció química, el sistema es pot escalfar o refredar².

Si entenem com a sistema termodinàmic el conjunt reactius (o productes) més el medi (calorímetre, termòmetre, agitador, ...), el canvi que experimenta el sistema reactiu és

Reactius a temperatura T_1 i pressió P → Productes a temperatura T_2 i pressió P .

Atès que la funció H és funció d'estat, el procés es pot escriure com la composició de dues etapes:

Reactius a temperatura T_1 i pressió P
 $\downarrow \Delta H_r$
Productes a temperatura T_1 i pressió P
 $\downarrow q_P = nC_P \Delta T$
Productes a temperatura T_2 i pressió P .

Atès que la primera etapa és isoterma, hi té associada l'entalpia de la reacció. Per altra banda, la segona etapa es correspon amb un procés on un mateix sistema (en aquest cas els productes de la reacció) s'escalfen o es refreden. És per això que aquest increment de temperatura es té en compte en aquest segon procés a través de la coneguda fórmula que s'ha escrit.

Si tot el sistema termodinàmic (reactius o productes més calorímetre, més termòmetre, ...) està aïllat del medi per parets adiabàtiques, podem escriure que el seu canvi d'entalpia és zero (perquè no hi ha bescanvi de calor en condicions de pressió constata). Alhora, aquest canvi d'entalpia es fa igual a la suma de l'entalpia de la reacció i de la calor absorbida (o donada) pel medi:

$$\Delta H_{\text{sistema}} = 0 = \Delta H_{r,T_1} + q_P$$

i

¹ No passa el mateix quan estudiem els bescanvis de calor i de temperatura que experimenta una substància que no reacciona químicament.

² Per conèixer més detalls sobre això es pot consultar l'article de Sebastian G. Canagaratna "A Visual Aid in Enthalpy Calculations" de la revista *Journal of Chemical Education*, 77(9) (setembre 2000) 1178-1179.

$$\Delta H_{r,T_1} = -q_P.$$

Així doncs, veiem que, quan la reacció té lloc en condicions de pressió i temperatura constants, la calor de reacció, q_P , és igual (però de signe contrari) a la variació de l'entalpia de reacció (el terme $\Delta H_{r,T_1}$ que ara denotarem com ΔH_T) que es defineix com la variació d'entalpia que acompanya el pas de reactius a productes:

$$q_P = \Delta H_T = H_{\text{productes}} - H_{\text{reactius}} \quad (\text{entalpia de reacció o calor de reacció})$$

Aquesta nova definició prové del fet que l'entalpia és una funció d'estat i, per tant, la seva variació és igual a la diferència d'entalpies dels estats final (productes) i inicial (reactius).

En relació al sistema calorimètric (calorímetre, termòmetre, agitador, ...), en ser la seva entalpia dependent de la temperatura i la pressió, $H=H(T,P)$, en general es compleix que³

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

si es treballa en condicions de pressió constant, llavors $dP=0$ i escrivim

$$dq_P = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad ; \quad \boxed{q_P = \Delta H = nC_P \Delta T} \quad (\text{pressió constant})$$

En aquesta darrera equació que hem marcat, el terme central és la variació de l'entalpia del sistema calorimètric i, pel que hem dit més amunt, és igual a l'entalpia de la reacció (a temperatura constant!) canviada de signe. El terme de la dreta és el que es mesura experimentalment, és a dir, la calor que el sistema calorimètric ha guanyat o perdut (a causa de l'evolució química que s'ha dut a terme en la reacció). Per tal que el sistema reactiu no emmascari el resultat (atès que els reactius i productes, de fet, també formen part de tot el sistema i també s'escalfa o es refreda), és recomanable que el sistema calorimètric sigui molt més gran que el sistema reactiu. Amb més precisió, hauríem de dir que cal que el medi tingui una capacitat calorífica (en unitats extensives) molt més gran que la del sistema reactiu. D'aquesta manera, el terme q_P es pot atribuir només al medi calorimètric i es pot suposar que els productes que reaccionen són aliens a això.

Cal recordar que:

³ De fet, aquesta expressió només es compleix per sistemes termodinàmics simples. És per això que no es pot aplicar a un sistema de composició variable, tal i com succeeix quan hi ha una reacció química.

Treballant en condicions de *pressió* i *temperatura* constants:

En una reacció endotèrmica, $H_{productes} > H_{reactius}$ i, per tant, $\Delta H_T > 0$.

En una reacció exotèrmica, $H_{productes} < H_{reactius}$ i, per tant, $\Delta H_T < 0$.

Quan una reacció química transcorre a V i T constants, la calor absorbida o alliberada, la qual denotem com q_V , es correspon amb la variació d'energia interna del procés (amb un canvi de signe!):

$$q_V = \Delta U = nC_V\Delta T \quad (\text{volum constant})$$

Similarment a com s'ha fet més amunt, es defineix l'**energia interna de reacció** com la variació d'energia interna associada a la transformació completa dels reactius en productes:

$$q_V = \Delta U_T = U_{productes} - U_{reactius}$$

$$q_V = \Delta U = nC_V\Delta T$$

3.2. Estats estàndard

A l'apartat anterior s'ha fet referència a valors absoluts d'entalpia o energia interna. Aquests valors no es poden conèixer i és per això que s'han establert els anomenats **estats estàndard**. La definició de l'estat estàndard permet definir més endavant el que es coneix per a cada substància química amb el nom d'**entalpia estàndard de formació**.

La calor d'una reacció depèn de diverses variables, com ara la quantitat de substància reaccionant, la pressió, el volum i l'estat d'agregació de reactius i productes. A fi de poder considerar la calor de reacció com una propietat característica d'una reacció química, s'ha escollit per a cada substància un estat de referència *arbitrari* anomenat estat estàndard.

L'estat estàndard d'una substància pura es defineix com l'estat corresponent a la forma més estable de la substància a una pressió⁴ $P^0=1\text{bar}$ i a una temperatura T determinada, que usualment és de 298.15K (25°C).

Sòlids	La forma més estable a $P=1\text{ bar}$ i a 25°C
Líquids	La forma més estable a $P=1\text{ bar}$ i a 25°C
Gasos	$P = 0\text{ atm} = 0\text{ bar}$ (idealitat) i a 25°C En alguns llocs també a $P=1\text{ atm}$ o $P=1\text{ bar}$, però aquest estat no és ideal. També es poden portar a fugacitat unitat, la qual cosa, per un gas real, no implica assolir la pressió estàndard.

Taula de convencions dels estats estàndard.

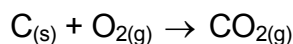
Les propietats termodinàmiques referides a l'estat estàndard es designen amb el superíndex 0.

Exemple: la calor de reacció estàndard del CO_2 (calor de formació) és

$$\Delta H_{298,15\text{K}}^0 = -94.051\text{ kcal/mol}$$

Aquesta dada va lligada a la reacció:

⁴ Des del 1982 l'estat estàndard es defineix a la pressió $P=1\text{bar}$ ($1\text{atm}=1.01325\text{ bar}=101325\text{ Pa}$; $1\text{Pa}=10^5\text{bar}$)



on el carboni està en forma de grafit (forma més estable a 298.15K i 1 atm, el diamant, en cremar-se allibera més calor perquè és més inestable), l'oxigen es troba en forma gasosa a la temperatura esmentada i a la pressió de 1 atm i el producte s'obté també a la pressió de 1 atm i a temperatura constant.

Tal i com es defineix, els estats estàndard dels gasos reals són ficticis però es poden avaluar els canvis des dels estats de referència als estats reals.

Les taules termodinàmiques es donen per a moltes reaccions els valors de

$$\Delta H_T^0 = H_{T,productes}^0 - H_{T,reactius}^0$$

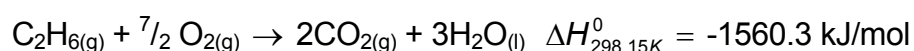
i, per tant, les entalpies estàndard absolutes dels reactius i dels productes ens són desconegudes.

Les calors de reacció es donen prenent com a referència aquests estats estàndard.

3.3. Equació termoquímica

Més amunt s'ha donat un exemple d'**equació termoquímica**: és aquella on s'especifica la reacció química, l'estat d'agregació de cada substància i la seva entalpia (generalment l'estàndard). Se sobreentén que la reacció es du a terme de forma completa, és a dir, les substàncies es mesclen en les quantitats estequiomètriques especificades.

Per exemple:

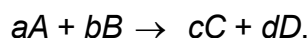


Veiem doncs, que el valor de l'entalpia depèn dels coeficients estequiomètrics.

3.4. Relació entre entalpia i energia interna estàndard

Tot i que s'acostuma a determinar experimentalment ΔH_T^0 , existeixen reaccions, com les de combustió, en què és més fàcil mesurar ΔU_T^0 (es determina aquest valor emprant una bomba calorimètrica, la qual opera en condicions de volum constant). Trobarem la relació entre ambdues quantitats.

Considerem una reacció que es du a terme en condicions de T , i $P^0=1$ bar constants, per exemple,



Pel que s'ha dit, les espècies que intervenen es troben en condicions estàndard i

$$H_{\text{reactius}}^0 = U_{\text{reactius}}^0 + P^0 V_{\text{reactius}}^0$$

$$V_{\text{reactius}}^0 = a\bar{V}_A^0 + b\bar{V}_B^0$$

el volum estàndard de reactius ve donat per la suma dels volums molars (propietat intensiva) multiplicats pels corresponents coeficients estequiomètrics (per obtenir una magnitud extensiva).

Igualment,

$$H_{\text{productes}}^0 = U_{\text{productes}}^0 + P^0 V_{\text{productes}}^0$$

$$V_{\text{productes}}^0 = c\bar{V}_C^0 + d\bar{V}_D^0$$

Aleshores,

$$\Delta H_T^0 = H_{\text{productes}}^0 - H_{\text{reactius}}^0 = (U_{\text{productes}}^0 - U_{\text{reactius}}^0) + P^0 (V_{\text{productes}}^0 - V_{\text{reactius}}^0)$$

o sia

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + P^0 \Delta V^0$$

on les definicions implícites són evidents.

En general tindrem la igualtat

$$\Delta V^0 = \sum_i \nu_i \bar{V}_i^0$$

on els coeficients estequiomètrics per a cada espècie porten un signe associat al fet de si es tracta de reactius (-) o de productes (+).

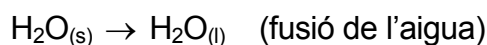
Per a reaccions químiques on només intervenen sòlids o líquids, s'aproxima

$$\Delta V^0 \approx 0$$

i en aquest cas es té la relació

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta U_T^0 \quad (\text{només per fases condensades})$$

Això passa, per exemple a la reacció



Quan hi ha intervenció d'espècies gasoses, caldrà considerar l'efecte de variació del volum. De fet, l'efecte de les variacions de volum de les espècies sòlides o líquides (fases condensades) és menyspreable si, alhora, hi ha variacions de volum degudes a la desaparició o formació de gasos.

Pel cas dels gasos ideals tenim

$$P^0 \Delta V^0 = P^0 \left(\sum_i \nu_{i(g)} \bar{V}_{i(g)}^0 \right) = P^0 \left(\sum_i \nu_{i(g)} \frac{RT}{P^0} \right) = \left(\sum_i \nu_{i(g)} \right) RT$$

on s'ha considerat el fet que tots els gasos ideals tenen el mateix volum molar i es troben tots a la mateixa pressió.

Si definim

$$\Delta \nu = \sum_i \nu_{i(g)}$$

arribem finalment a l'expressió:

$$\boxed{\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta \nu RT} \quad (\text{gasos ideals})$$

En altres llocs de la literatura, el terme $\Delta \nu$ s'escriu com Δn .

3.5. Entalpies estàndard de formació

L'equació general

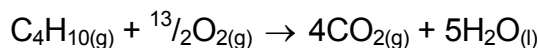
$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{i,T}^0$$

només es pot aplicar si es coneixen les entalpies estàndard molars de les substàncies pures. Experimentalment és possible mesurar la diferència entre entalpies estàndard dels productes i dels reactius per a una reacció determinada. Però no es poden determinar els valors absoluts de les entalpies estàndard molars d'aquestes substàncies. D'aquesta característica també en prové el fet que s'hagi pres un origen entàlpic per a cada substància a fi d'assignar-li una entalpia estàndard molar relativa.

S'ha convingut que l'entalpia estàndard molar de tots els elements purs en la seva forma més estable a 298.15 K és igual a zero:

$$H_{i,298.15K}^0 = 0 \text{ (elements purs, estat més estable)}$$

Per exemple, en considerar la reacció química



la variació d'entalpia estàndard es calcula suposant que l'entalpia de formació del gas oxigen és zero:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298.15}^0 &= 4 \Delta H_{f,298.15}^0 (\text{CO}_{2(g)}) + 5 \Delta H_{f,298.15}^0 (5\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta H_{f,298.15}^0 (\text{C}_4\text{H}_{10(g)}) - \frac{13}{2} \Delta H_{f,298.15}^0 (\text{O}_{2(g)}) \\ &= 4 (-393.5) + 5 (-285.8) - (-124.6) - 0 \text{ kJ/mol} = -2878.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

A partir d'aquest conveni, inferim que, si per un element químic l'entalpia estàndard bibliogràfica no és zero, això indica que aquella forma no és la més estable. Per exemple, això és el que succeeix en el cas del carboni en la seva forma de diamant ($\Delta H_{f,298.15}^0 = 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Substàncies Inorgàniques	$\Delta H_{f,298.15}^0$ (kJ mol ⁻¹)	Substàncies orgàniques	$\Delta H_{f,298.15}^0$ (kJ mol ⁻¹)
C _(grafit)	0.0	CH _{4(g)} metà	-74.8
C _(diamant)	1.9	C ₂ H _{6(g)} età	-84.6
CO _(g)	-110.5	C ₃ H _{8(g)} propà	-103.7
CO _{2(g)}	-393.5	C ₄ H _{10(g)} butà	-124.6
HCl _(g)	-92.3	C ₂ H _{4(g)} etilè	52.2
NO _(g)	90.4	C ₃ H _{6(g)} propè	20.4
H ₂ O _(l)	-285.8	C ₄ H _{8(g)} 1-butè	1.2
H ₂ O _(g)	-241.6	C ₂ H _{2(g)} etí	226.5
H ₂ S _(g)	-20.1	CH ₃ OH _(l) metanol	-238.3
SO _{2(g)}	-296.9	C ₂ H ₅ OH _(l) etanol	-277.6
SO _{3(g)}	-394.8	CH ₃ COOH _(l) àc. acètic	-487.0
NH _{3(g)}	-46.2	C ₆ H _{6(l)} benzè	48.9
NO _{2(g)}	33.8	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)} α-D-glucosa	-1274.4
NaCl _(s)	-411.0	C ₁₂ H ₂₂ O _{11(s)} sacarosa	-2221.6
KCl _(s)	-436.3		

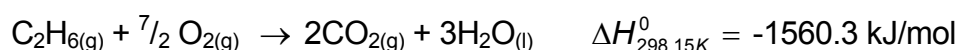
Taula d'entalpies estàndard de formació d'algunes substàncies a 298.15 K

3.6. Manipulacions algèbriques de les reaccions termoquímiques

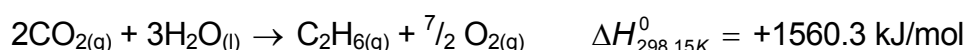
3.6.1. Llei de Lavoisier-Laplace (1780)

El valor de l'entalpia o de l'energia interna estàndard d'una reacció química a una determinada temperatura T és igual, però de signe oposat, al que acompanya la seva reacció inversa.

Així doncs, en relació a la reacció donada més amunt, tenim



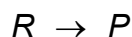
i, per tant,



Aquesta llei, juntament amb la de Hess (veure més endavant), permeten tractar les equacions termodinàmiques com equacions matemàtiques additives.

La demostració de la llei de Lavoisier-Laplace és immediata:

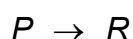
Atès que per la reacció genèrica



l'entalpia estàndard de formació es calcula com

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum_i \nu_i H_{i,T}^0,$$

en considerar la reacció inversa,



les entalpies de formació de reactius i productes no canvien, mentre que sí que ho fan els signes dels coeficients estequiomètrics

$$\Delta H_{r,T}^0' = \sum_i \nu_i' H_{i,T}^0 = \sum_i (-\nu_i) H_{i,T}^0 = -\Delta H_{r,T}^0.$$

La llei de Lavoisier-Laplace es pot generalitzar fàcilment:

Llei de Lavoisier-Laplace generalitzada:

En multiplicar una reacció termoquímica per un factor numèric (positiu o negatiu), l'entalpia de reacció de la nova reacció resultant es fa igual

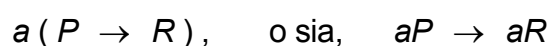
a la inicial però multiplicada pel mateix factor numèric.

La demostració és immediata si es fa en els mateixos termes en que s'ha desenvolupat més amunt:

Considerem la reacció termoquímica genèrica



En multiplicar-la per una constant, la nova reacció resultant és:



i la nova entalpia de reacció és

$$\Delta H_{r,T}^0 ' = \sum_i a \nu_i ' H_{i,T}^0 = a \sum_i \nu_i H_{i,T}^0 = a \Delta H_{r,T}^0 .$$

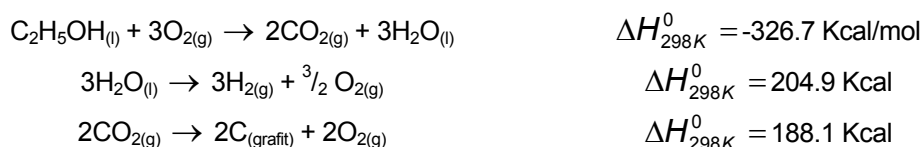
3.6.2. La Llei de Hess (1840)

L'entalpia i l'energia interna són funcions d'estat. Aquesta és la raó per la qual el valor de l'entalpia o l'energia interna d'una reacció química a una temperatura T és el mateix si la reacció es produeix en una sola etapa o en diverses.

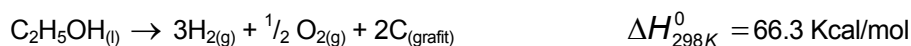
Les diverses etapes considerades tant poden ser reals com fictícies. Això permet calcular entalpies de reacció de noves reaccions que ni tan sols esdevenen en el reactor. L'exemple més conegut de reaccions químiques d'aquest tipus és el cicle de Born-Haber que s'estableix (de forma fictícia) en plantejar el balanç energètic d'una reacció d'obtenció d'un sòlid salí cristal·lí.

Així, les lleis de Lavoisier-Laplace i de Hess són una aplicació directa del primer principi de la termodinàmica.

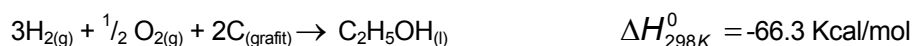
Per exemple, sumant les tres reaccions



obtenim,



o bé aplicant la llei de Lavoisier-Laplace,



Les mateixes operacions algebraïques realitzades sobre les reaccions, s'han de fer sobre les seves entalpies.

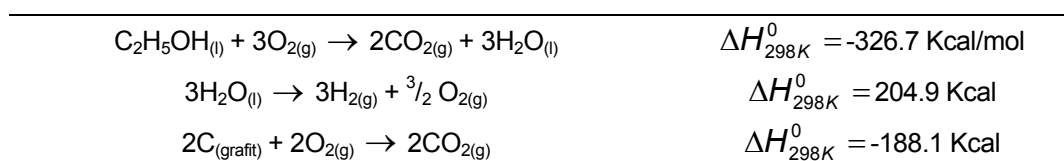


Germain Henri Hess (1802 - 1850)

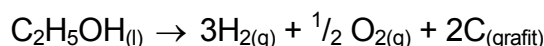
3.6.3. Resolució generalitzada d'un problema d'aplicació de la llei de Hess

Generalment aquest tipus de problemes es resolen per tanteig. A continuació, però, es mostra com se solucionen de forma sistemàtica emprant un sistema d'equacions lineals. El procediment que es descriurà és el que s'hauria de seguir sempre per trobar de quina manera cal combinar les equacions termoquímiques que disposem com a dades.

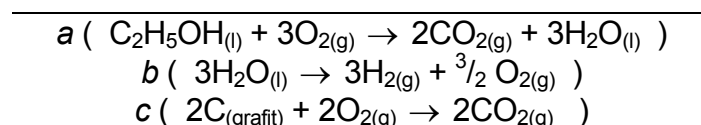
Suposem que es disposa de les dades termoquímiques que segueixen:



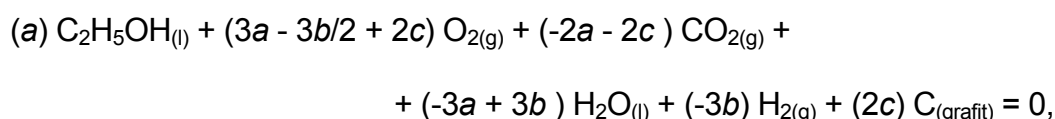
i que a partir d'elles es vol calcular quina és l'entalpia estàndard de la reacció



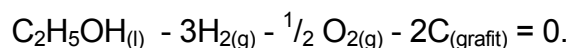
Segons la llei de Hess, sabem que hem de combinar les dades emprant coeficients numèrics. Si multipliquem les tres reaccions químiques pels coeficients a , b i c obtenim



i la seva suma ordenada és igual a



la qual cal comparar amb la reacció que es vol obtenir i que ara reescrivim com



En fer aquestes manipulacions, sempre cal considerar que els reactius i productes de les reaccions tenen coeficients estequiomètrics de signe diferent.

Per comparació terme a terme de les dues reaccions, en sorgeix el sistema d'equacions lineals que segueix:

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : a = 1 \\ \text{O}_{2(\text{g})} : 3a - \frac{3}{2}b + 2c = \frac{-1}{2} \\ \text{CO}_{2(\text{g})} : -2a - 2c = 0 \\ \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} : -3a + 3b = 0 \\ \text{H}_{2(\text{g})} : -3b = -3 \\ \text{C}_{(\text{grafit})} : 2c = -2 \end{array} \right\}$$

on s'ha indicat quina equació origina cada espècie química. La solució d'aquest sistema d'equacions és

$$a = 1 ; b = 1 ; c = -1.$$

Aquests coeficients ens indiquen com cal combinar les reaccions de l'enunciat. La llei de Hess ens diu que aquests mateixos coeficients cal aplicar-los a les respectives entalpies per obtenir la variació d'entalpia de la reacció problema:

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = a(-326.7) + b(204.9) + c(-188.1) \text{ Kcal}$$

o sia,

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = 1(-326.7) + 1(204.9) + (-1)(-188.1) \text{ Kcal}$$

i la variació d'entalpia de la reacció problema és igual a

$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = 66.3 \text{ Kcal.}$$

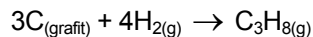
La solució del sistema d'equacions també ens permet veure si hi ha reaccions de la taula de dades que sobren (ho sabrem si el seu coeficient és nul) o si amb les dades aportades el problema és irresoluble (cas en el que el sistema d'equacions és incompatible, la qual cosa indicaria que falten dades o que en elles hi ha incoherències).

De fet, els químics estem acostumats a igualar les reaccions químiques mitjançant procediments de prova i assaig. La forma més general que disposem per igualar qualsevol tipus de reacció química (reaccions termoquímiques, àcid-base, redox, de combustió, ...) també passa per la resolució d'un sistema d'equacions. En aquest cas les incògnites són els coeficients estequiòmètrics.

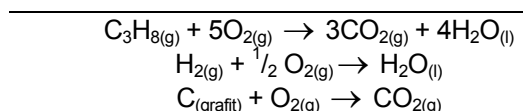
Per finalitzar amb aquesta secció, considerem l'exercici següent:

Pregunta:

És possible obtenir la reacció

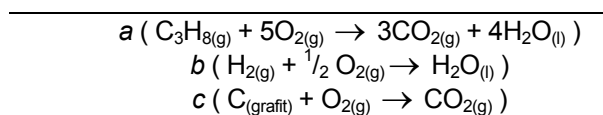


per combinació de les reaccions següents?

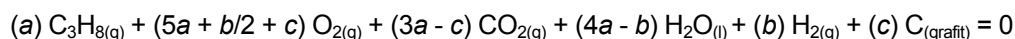


Resposta:

Multiplicant les tres reaccions pels coeficients a , b i c en queda



és a dir,



Per comparació amb l'equació problema, el sistema d'equacions lineals a resoldre és

$$\left. \begin{array}{l} C_3H_{8(g)} : a = -1 \\ O_{2(g)} : 5a + \frac{b}{2} + c = 0 \\ CO_{2(g)} : 3a - c = 0 \\ H_2O_{(l)} : 4a - b = 0 \\ H_{2(g)} : b = 4 \\ C_{(\text{grafit})} : c = 3 \end{array} \right\}$$

La solució prové directament de la primera i les dues darreres equacions:

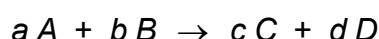
$$a = -1, b = 4 \text{ i } c = 3.$$

Les altres tres equacions se satisfan amb aquests mateixos valors i això garanteix que no hi ha cap incompatibilitat a les dades de l'enunciat. Així, la resposta a la pregunta és que sí.

3.7. Dependència de la calor de reacció amb la temperatura: l'equació de Kirchhoff

Hem comentat a la introducció del tema que la mesura de les entalpies de reacció s'han de fer en condicions isotermes. A vegades, la pròpia reacció química provoca l'escalfament o refredament del sistema. És per aquesta i altres raons que cal disposar d'un procediment per poder reportar variacions d'entalpies a una temperatura arbitrària coneixent-ne la variació a una altra temperatura.

Suposem que hem mesurat l'entalpia estàndard, ΔH_T^0 , d'una reacció del tipus



a una determinada temperatura T i volem conèixer el seu valor a una altra temperatura. Sabem que podem obtenir aquesta entalpia a partir de les entalpies estàndard molars de reactius i productes:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i H_{i,T}^0$$

Derivant respecte a T s'obté:

$$\frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{i,T}^0}{dT}$$

on hem emprat derivades totals perquè els increments d'entalpia amb què tractem només depenen de la temperatura, atès que es treballa a pressió constant. És a dir, hem considerat que es compleixen les relacions

$$d\Delta H_T^0 = \left(\frac{\partial H_T^0}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H_T^0}{\partial P} \right)_T \underbrace{dP}_0 = \left(\frac{\partial H_T^0}{\partial T} \right)_P dT = C_p dT \quad (\text{a } P \text{ constant})$$

Tenint en compte que la calor molar d'una substància i en l'estat estàndard és

$$\bar{c}_{p,i}^0 = \frac{dH_{i,T}^0}{dT}$$

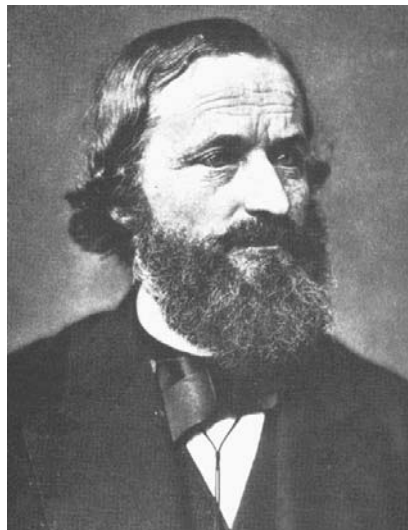
obtenim l'equació de Kirchhoff:

$$\frac{d(\Delta H_T^0)}{dT} = \sum_i \nu_i \bar{c}_{p,i}^0 = \Delta C_p^0$$

la qual ens diu que:

Llei de Kirchhoff:
El canvi de la calor de reacció amb la temperatura a pressió

constant és igual a la variació de la capacitat calorífica que acompanya el procés.



Gustav Robert Kirchhoff
(Koenigsberg, Alemanya 1824 – Berlin, 1887)

Si integrem entre dos límits de temperatura (i a la pressió estàndard), T_1 i T_2 , s'obté

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT.$$

En el cas que l'increment ΔC_p^0 no depengui de la temperatura (en alguns casos C_p és igual a $3/2R$ o $7/2R$, tal com passa en una reacció entre gasos ideals) es pot escriure simplement:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p^0 (T_2 - T_1)$$

Si es vol tenir en compte el canvi de pressió, tot mantenint la temperatura constant, és evident que caldrà addicionar a l'entalpia original el valor

$$\Delta H_T^{P_2} = \Delta H_T^0 + \int_{P_1=P^0}^{P_2} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T dP.$$

L'equació completa que té en compte tant el canvi de pressió com el de temperatura és, per exemple,

$$\Delta H_{T_2}^{P_2} = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^{P_1=P^0} dT + \int_{P_1=P^0}^{P_2} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_{T=T_2} dP .$$

3.8. Reaccions notables en termoquímica

A continuació es llisten algunes reaccions termoquímiques que tenen nom propi a la literatura termoquímica. Aquestes reaccions ens permeten definir tipus específics d'entalpies o energies internes. Molts experiments es basen en trobar les variacions d'energia interna o d'entalpia que porten associades. Les variacions d'entalpia de moltes altres reaccions es calculen a partir de les obtingudes per aquestes.

Destaquem les

- Reaccions de formació.
- Reaccions de combustió.
- Reaccions de dissolució.
- Reaccions de canvi de fase.
- Reaccions de formació o ruptura d'enllaços (aquestes les estudiem a part a la secció que segueix).

3.8.1. Entalpies o calors de combustió

Les reaccions de combustió són exotèrmiques, ràpides i completes. Experimentalment, l'entalpia estàndard de combustió es determina amb l'ajut de les bombes calorimètriques. Aquestes dades són especialment útils per fet que a partir d'aquestes entalpies es poden determinar les entalpies dels altres tipus de reaccions a partir de l'ús de la llei de Hess.

3.8.2. Calor de dissolució

La dissolució d'un gas, líquid o un sòlid en un dissolvent pot ésser un procés endotèrmic o exotèrmic, segons si l'energia necessària per vèncer les interaccions moleculars o intermoleculars sigui més gran o més petita que la calor **de solvatació**⁵. La calor **de dissolució** normal, ΔH_s^0 , és la variació d'entalpia que acompanya la dissolució d'1 mol de solut a 1 atm i a 25 °C en una gran quantitat de dissolvent. Si el dissolvent és l'aigua, a aquest calor l'anomenem **calor d'hidratació**. Per exemple, disposem dels valors següents:

$$\Delta H_s^0(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 6.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_s^0(\text{NaOH}) = -10.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_s^0(\text{HCl}) = -17.4 \text{ kcal/mol}$$

També es pot parlar del **calor de dilució**, que és la variació d'entalpia que acompanya

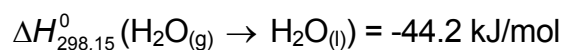
⁵ La calor bescanviada en transferir 1 mol del gas a 1 atm de pressió a una gran quantitat de dissolvent a 1 atm.

a la dilució d'una solució. Normalment es reporta el valor associat al procés de passar de concentració unitat (molaritat o molalitat, generalment) a dilució infinita.

3.8.3. Calor de canvi de fase

Canvis com la fusió del gel, l'evaporació del benzè o la transformació del grafit en diamant, s'anomenen **canvis d'estat d'agregació** o **canvis de fase**. El canvi de fase no constitueix, generalment, una reacció química. Es tracta d'un procés físic. Durant el canvi de fase l'aportació de calor no suposa un canvi de temperatura del sistema sinó que tota la calor involucrada en el procés s'inverteix en provocar el canvi de fase. A aquesta calor se l'anomena **calor de canvi de fase**.

Per exemple, pel que respecta a la fusió de l'aigua és té que



3.9. Càlcul aproximat de les entalpies de reacció. Entalpies d'enllaç

En aquest apartat veurem que es poden definir les anomenades entalpies mitjanes d'enllaç, les quals permeten trobar fàcilment *valors aproximats* de les entalpies d'altres reaccions.

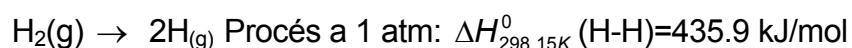
Se sap que compostos diferents amb el mateix tipus d'enllaços (per exemple els isòmers orgànics) tenen valors d'entalpies de combustió o formació molt semblants. Això fa pensar en poder definir entalpies mitjanes (i, per tant, aproximades) d'enllaç.

Una reacció química es pot considerar un procés en el que unes substàncies, els reactius, trenquen alguns dels seus enllaços químics i en formen d'altres, a fi d'obtenir unes substàncies diferents anomenades productes. Per trencar un enllaç cal aportar energia al sistema molecular, mentre que en formar-se es desprèn. És per això que a cada enllaç químic entre dos àtoms *A* i *B* presents en una molècula s'hi ha associat una energia positiva anomenada **entalpia d'enllaç**. Aquesta es correspon amb la calor que acompanya al trencament d'1 mol del mateix tipus d'enllaç a la pressió estàndard i a 298.15 K. Se suposa que aquesta calor és igual però de signe contrari a la que es desprèn en formar-se el mateix tipus d'enllaç.

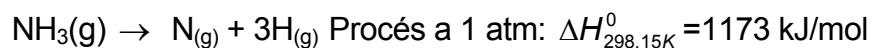
Per una molècula diatòmica *AB*, l'entalpia d'enllaç, $\Delta H_{298.15K}^0(A-B)$, es correspon amb l'entalpia estàndard de la reacció de dissociació:



Per exemple:



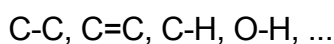
Pel cas de les molècules poliatòmiques del tipus AB_n , es poden definir diferents entalpies d'enllaç, en funció de si es trenca un primer enllaç A-B, o un segon, ... A vegades es considera el valor mitjà de l'entalpia dels *n* enllaços A-B individuals. Per exemple, podem considerar el cas de l'amoniac:



la qual cosa permet definir:

$$\Delta H_{298.15K}^0(N-H) = 1173/3 \text{ kJ/mol} = 391 \text{ kJ/mol} \text{ com a } \textit{valor mitjà} \text{ per l'NH}_3.$$

Les entalpies d'enllaç varien en funció del compost químic que es té en consideració. És per aquest motiu, i per raons de caire pràctic, que, en base a les dades de molts compostos químics, es poden obtenir valors mitjans d'entalpies per a diferents tipus d'enllaç:



Aquestes entalpies d'enllaç mitjanes s'utilitzen per estimar les entalpies estàndard de reacció. Si es considera que tota reacció química es pot descomposar en dues parts:

- a) Trencament d'enllaços
- b) Formació dels nous

Es pot aplicar la llei de Hess:

$$\Delta H_{298.15K}^0 = \sum \Delta H_{298.15K}^0 (\text{enllaços trencats}) - \sum \Delta H_{298.15K}^0 (\text{enllaços formats})$$

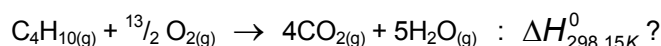
Enllaç	$\Delta H_{298.15}^0$ (kJ mol ⁻¹)	Enllaç	$\Delta H_{298.15}^0$ (kJ mol ⁻¹)
H-H	436	C-H	413
C-C	313	N-H	391
C=C	615	O-H	463
C≡C	812	F-H	563
O-O	139	Cl-H	432
O=O	495	Br-H	366
N-N	161	I-H	299
N=N	418	C-O	351
N≡N	946	C=O	711
Cl-Cl	243	C-N	292

Taula d'entalpies d'enllaç i entalpies mitjanes d'enllaç a 298.15 K i en fase gas

Com a exemple d'aplicació, podem considerar el dos problemes complementaris següents:

1. Per definició, les entalpies d'enllaç de què disposem (veure la taula de dades de més amunt) estan calculades en fase gas. En el supòsit que l'aigua, a 298.15 K i 1 atm de pressió, es trobés en fase gas, obtenir un valor *aproximat* a l'entalpia de combustió del butà en les mateixes condicions.

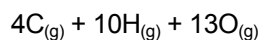
La reacció proposada és



on suposem que l'aigua es troba en fase gas. Per aquesta reacció hipotètica podem comptabilitzar els

Enllaços trencats:	3 C-C	i els	Enllaços formats:	8 C=O
	10 C-H			10 O-H
	$\frac{13}{2}$ O=O			

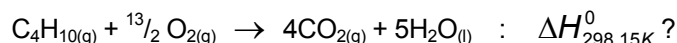
Passant per un estadi termodinàmic intermedi fictici, el qual podem considerar gràcies a la llei de Hess:



El resultat obtingut és de

$$\Delta H_{298.15\text{K}}^0 / \text{kJ mol}^{-1} = 3(313) + 10(413) + \frac{13}{2}(495) - 8(711) - 10(463) = -2032$$

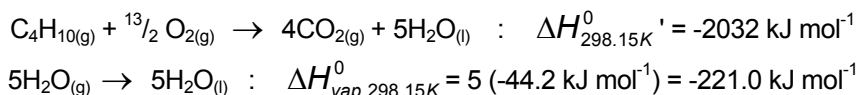
2. Calcular un valor *aproximat* a l'entalpia de combustió del butà a 298.15 K i 1 atm de pressió:



A l'exercici anterior ja s'ha comentat que, en realitat, a la reacció de combustió es formen 5 mols d'aigua líquida i no en fase gas. Això és així perquè l'entalpia de combustió està definida a la pressió estàndard i a 298.15K i en aquestes condicions l'aigua es troba en fase líquida. Aquest efecte s'ha de tenir en compte. Segons les dades que figuren a la taula d'entalpies de formació donada més amunt, en el procés de passar d'1 mol d'aigua en fase gas a 1 mol d'aigua líquida a 298.15K es desprenen 44.2 kJ/mol:

$$[-285.8 - (-241.6)] \text{ kJ/mol} = -44.2 \text{ kJ/mol}$$

Juntament amb el resultat del problema anterior, podem aplicar la llei de Hess: la reacció de combustió és la suma de les dues reaccions que segueixen:



Així, l'entalpia estàndard de combustió del butà serà la seva suma, que és igual a

$$\Delta H_{298.15\text{K}}^0 = -2032 - 221 \text{ kJ/mol} = -2253 \text{ kJ/mol}$$

L'entalpia de formació correcta és de -2878.4 kJ/mol i hem comès un error del 21.7%, el qual és considerable.

3.10. Tècniques experimentals

Els bescanvis de calor, diferència d'entalpia o energia lliure, es mesuren en un **calorímetre**. La determinació consisteix en (veure diagrama donat a classe):

- 1) Determinar amb cura el canvi (de temperatura) produït en el calorímetre en donar-se una determinada reacció química.
- 2) Mesurar l'energia elèctrica necessària per produir exactament el mateix canvi en el calorímetre.

Es fa servir energia elèctrica perquè es pot controlar amb molta precisió (actualment de més d'un 0.02 per cent):

Si es coneixen: La diferència de potencial V , la resistència R i el temps t ,
 Llavors, $V=IR$ i $E=V^2t/R$.

Per a moltes reaccions es fan servir calorímetres de volum constant (les anomenades bombes calorimètriques) i en aquest cas, atès que no es fa treball exterior, la calor és directament igual a la variació d'energia interna:

$$\text{A } V \text{ constant : } \Delta U = q_V$$

i llavors es té

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV).$$

Si en el procés termodinàmic no hi participa cap gas, es compleix que

$$\Delta(PV) \approx 0$$

i quan algun hi intervé fem:

$$\Delta(PV) = RT\Delta n,$$

atès que es sol considerar que el seu comportament és ideal.

El calorímetre també es pot fer servir per determinar la capacitat calorífica d'una substància mitjançant mesures de l'energia elèctrica aportada i l'augment de temperatura resultant:

$$Q = \frac{V^2 t}{R} = C' \Delta T + C_v \Delta T$$

on C' és la **capacitat calorífica del calorímetre**.

En aquest tipus d'experiments, les substàncies reaccionants han d'ésser pures.

En els termòmetres de resistència s'utilitza com a magnitud termomètrica la resistència elèctrica dels metalls, la qual varia segona la llei $R=Ae^{B/T}$ on A i B són aproximadament

constants amb la temperatura. Es fa servir un pont de Wheatstone de branques iguals i alimentat amb poc potencial (uns 1.5V) per tal que les intensitats que circulin siguin petites i no escalfin el sensor.

Si l'experiment es fa en una bomba de calor i la pressió és elevada, l'equació

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

no es pot aplicar a un gas real. Llavors cal recórrer a relacions més generals del tipus

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{P^0}^P \left\{ \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right\} dP,$$

on, en aquest cas, l'entalpia observada permet trobar l'estàndard.