

Combustió

0.1 El motor de combustió interna

Un motor de combustió interna (IC) és un conjunt d'elements mecànics que permeten obtenir energia mecànica a partir de l'estat tèrmic d'un fluid de treball generat en el seu propi interior mitjançant un procés de combustió.

Els motors de combustió interna, ja siguin alternatius o de reacció, són les principals fonts d'energia en el transport terrestre, marítim i aeri gràcies a la seva elevada potència específica. Aquests motors només competeixen amb els motors elèctrics en algunes aplicacions del transport ferroviari i, de manera creixent, en vehicles elèctrics purs o en configuració híbrida[2].

En un motor de combustió interna s'introdueix aire i combustible. En els motors d'encesa per espurna, la mescla d'aire i combustible es preparava antigament en el carburador i es conduïa al cilindre. Ara es realitza per mitjà d'injectors, cosa que permet un estalvi de combustible i un millor aprofitament d'aquest. En els motors d'encesa per compressió (Diesel), la mescla es realitza directament dins del cilindre, on el combustible s'injecta després d'haver-hi introduït i comprimit l'aire. Cada cilindre del motor té una vàlvula d'admissió i una d'escapament, que s'obren i tanquen en el moment oportú per permetre l'entrada i sortida de gasos. Els motors típics tenen entre 3 i 12 cilindres, i la potència es pot augmentar afegint més cilindres.

La paret de la cambra de combustió està formada per una camisa de ferro o alumini, i està inserida en un bloc de ferro o acer.

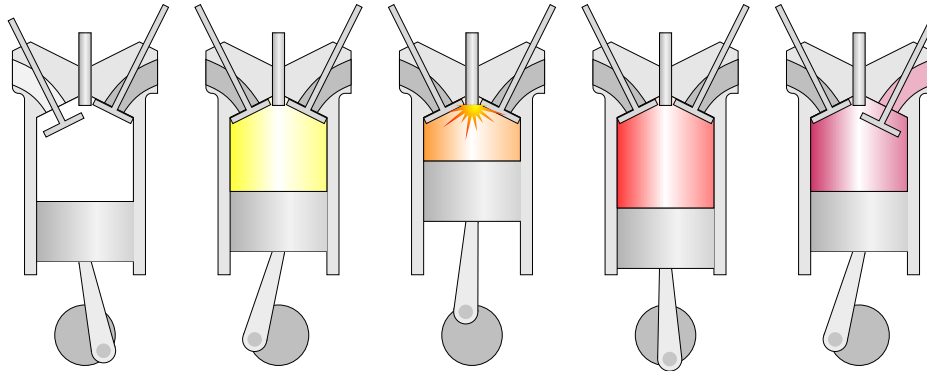
La mescla comprimida a la cambra de combustió es transforma, per efecte de la combustió, en vapor d'aigua (H_2O), diòxid de carboni (CO_2) i nitrogen (N_2). El nitrogen, un gas inert contingut a l'aire, no intervé en la combustió. El vapor d'aigua produït en la combustió es manté i es comporta com un gas permanent.

Entre els altres productes de la combustió es troben altres gasos com: monòxid de carboni (CO), hidrogen (H_2), metà (CH_4) i oxigen (O_2), quan la combustió és incompleta. La quantitat d'oxigen que participa en el procés depèn directament de l'excés d'aire introduït respecte al necessari per a la combustió.

En conseqüència, el fluid de treball està format inicialment per l'aire i el combustible i, després, pel conjunt de gasos produïts durant la combustió. Com és evident, la seva composició química varia durant el cicle de treball.

0.1.1 El motor de quatre temps

Un motor de quatre temps és aquell que necessita quatre recorreguts del pistó, dues voltes completes del cigonyal, per completar el seu cicle termodinàmic (veure animació a <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/engopt.html>).



- **Primer pas o admissió** En aquesta etapa, quan el pistó baixa des del Punt Mort superior (PMS o, en anglès, top dead center, TDC) al Punt Mort Inferior (PMI o, en anglès bottom dead center, BDC), permet que el nou combustible entri per la vàlvula d'injecció. Mentre s'obre aquesta vàlvula, la d'escapament es manté tancada.
- **Segon pas o compressió** Al final de l'execució anterior, el gas dins del cilindre es comprimeix per mitjà del moviment ascendent del pistó, de manera que la vàlvula d'injecció es tanca per la pressió.
- **Tercer pas o explosió/expansió** Després del temps de compressió, quan el pistó torna a la posició superior, s'obté la pressió màxima dins del cilindre. En el nostre cas, tenim un motor dièsel, per la qual cosa el combustible s'injecta polvoritzat i es crema per mitjà de la pressió i la temperatura dins del cilindre. Aleshores, l'expansió del gas fa que el pistó es mogui de nou cap avall; és en aquest moment quan es crea el treball de tot el procés. El treball d'expansió obtingut és aproximadament cinc vegades el treball de compressió necessari.
- **Quart pas o escapament** En aquest últim pas, el moviment superior del pistó fa que els gasos de combustió surtin a través de la vàlvula d'escapament. Quan el pistó està a la part superior, la vàlvula d'escapament es tanca i la injecció s'obre perquè tot el procés es torni a iniciar.

El cigonyal completa dues voltes (720 graus) per cada cicle de quatre temps. Així, el motor de quatre temps necessita dues voltes completes del cigonyal per completar el seu cicle termodinàmic.

Molts dels comportaments del motor es poden descriure mitjançant els conceptes de les lleis dels gasos. Per exemple, segons la llei de Boyle, quan augmenta el volum de la cambra de combustió durant l'aspiració, la pressió disminueix i permet que l'aire entri al cilindre. Durant la compressió, el gas s'escalfa i augmenta la pressió. L'expansió dels gasos calents, descrita per la llei de Charles, és el mecanisme pel qual es captura l'energia de la combustió i es converteix en energia mecànica per impulsar el vehicle[3].

0.1.2 Fases del Cicle Otto ideal

La Figure 1 mostra els processos termodinàmics que es donen en el cicle Otto[6]:

1. 0-1 Aspiració (procés isocòric): La vàlvula d'admissió s'obre i s'aspira una càrrega d'aire i combustible a una pressió teòricament igual a l'atmosfèrica, provocant el descens del pistó. La vàlvula d'escapament roman tancada. L'injector de fuel genera un aerosol de combustible, en forma d'una fina boira de gotes minúscules, que es barreja amb l'aire aspirat.
2. 1-2 Compressió (procés adiabàtic): No existeix intercanvi de calor entre el gas i les parets del cilindre. La vàlvula d'admissió i la d'escapament estan tancades i el pistó comença a pujar, comprimint la mescla que es vaporitza.
3. 2-3 Combustió (procés isocòric): Ambdues vàlvules romanen tancades. Quan el pistó arriba a la part superior del seu recorregut, el gas comprimit s'inflama per l'espurna de la bugia. La combustió de tota la massa gasosa és instantània, per la qual cosa el volum no variarà i la pressió augmentarà ràpidament. Això és degut a que la reacció genera molts més mols de gas que els inicials, i la temperatura augmenta enormement degut a la reacció química.
4. 3-4 Expansió (procés adiabàtic): El gas inflammat empeny el pistó. Durant l'expansió, no hi ha intercanvi de calor i, en augmentar el volum, la pressió també augmenta.
5. 4-1 Escapament (procés isocòric) Quan el pistó es troba en l'extrem inferior del seu recorregut, la vàlvula d'admissió roman tancada i s'obre la d'escapament, disminuint ràpidament la pressió sense variar el volum interior. Després, mantenint la pressió igual a l'atmosfèrica, el volum disminueix.

0.1.3 Cicle Otto Real

El procés Otto real (Figura 1) s'allunya de forma significativa de l'ideal.

1. 0-1 Aspiració: La pressió del gas durant l'aspiració és inferior a la pressió atmosfèrica, per tant, el tancament de la vàlvula d'admissió es produeix després que el pistó arriba a l'extrem inferior de la seva carrera. Això

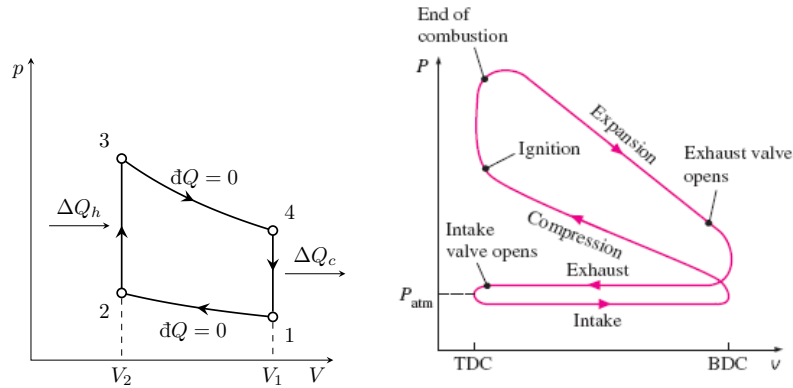


Figura 1: La termodinàmica del cicle d'Otto. A l'esquerra, la situació ideal, on els processos d'expansió i compressió són adiabàtics, mentre que els de combustió i escapament són isocòrics. A la dreta, un esquema del cicle real.

prolonga el període d'admissió i permet l'entrada de la màxima quantitat de mescla d'aire i combustible al cilindre.

2. 1-2 Compensió: El gas cedeix calor al cilindre, cosa que fa que es refredi i adquireixi menys pressió.
3. 2-3 Combustió: La combustió no és instantània i el volum de la mescla varia mentre es propaga la inflamació. Per obtenir un màxim treball, és essencial triar el moment adequat per a l'encesa. La xispa ha de saltar abans que el pistó hagi finalitzat la carrera de compressió, cosa que augmenta considerablement la pressió assolida després de la combustió i, per tant, el treball guanyat.
4. 3-4 Expansió: L'augment de temperatura dins del cilindre durant la combustió fa que, durant l'expansió, els gasos cedeixin calor al cilindre i es refredin, resultant en una pressió menor. Per tant, es tracta d'un procés no adiabàtic.
5. 4-1 Escapament: En realitat, l'escapament no es produeix instantàniament. Els gasos encara tenen una pressió superior a l'atmosfèrica en aquest període. Per això, la vàlvula d'escapament s'obre abans que el pistó arribi a l'extrem inferior del seu recorregut, permetent que la pressió del gas disminueixi a mesura que el pistó acaba la seva carrera descendent. Quan el pistó realitza la seva carrera ascendent, troba davant seu gasos ja gairebé totalment expandits. A més, la vàlvula d'admissió s'obre abans que el pistó arribi a l'extrem superior del seu recorregut, generant una certa depressió en el cilindre que afavoreix una aspiració més enèrgica.

0.1.4 Cicle Diesel

El motor Diesel és un motor de combustió interna basat en el cicle Otto, però amb la diferència que el combustible s'injecta després de la compressió de l'aire.

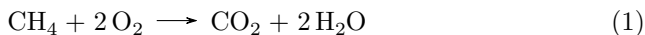
Durant l'aspiració, entra només aire en el cilindre. En la compressió, l'aire s'escalfa i, quan el pistó arriba al punt mort superior, s'injecta el dièsel. Un motor diesel presenta uns factors de compressió molt més elevats que un motor Otto, i per tant, la temperatura de l'aire comprimit és molt més alta. Això permet que el dièsel s'encengui per la pressió i la temperatura de l'aire comprimit, sense necessitat d'una espurna. Finalment, l'escapament funciona de manera similar al motor d'encesa per espurna.

Aquest motor permet una major eficiència tèrmica i té avantatges econòmics en diverses aplicacions. Tot i això, presenta dificultats tècniques en sistemes d'injecció i combustió. Per garantir una combustió neta i eficient, el procés es realitza en mil·lisegons. Els motors Diesel usen ratios combustible/aire molt més baixos, amb la qual cosa la combustió és més completa.

0.2 Reaccions de combustió

Per definició, una reacció de combustió és qualsevol reacció entre un material i un oxidant [típicament $O_2(g)$] que allibera energia en forma de calor. Les reaccions químiques alteren els tipus d'enllaços i les posicions relatives dels àtoms dins de les molècules. Els materials inicials s'anomenen reactius, i els materials finals després de la reordenació s'anomenen productes. En una reacció de combustió, el material inicial no oxidant s'anomena combustible i pot ser una varietat de compostos químics[3].

Normalment, la combustió es presenta en química general i orgànica com la reacció dels combustibles hidrocarbonats amb l'oxigen per produir diòxid de carboni i aigua:



No obstant això, els combustibles orgànics contenen més elements que només carboni i hidrogen, i produeixen altres gasos a banda del diòxid de carboni i l'aigua. Els motors de combustió interna també generen combustibles hidrocarbonats no cremats i els anomenats NO_x tèrmics, gasos amb la fórmula NO_x que es formen quan el nitrogen atmosfèric es torna molt calent i reacciona amb l'oxigen atmosfèric. Aquests gasos contribueixen a les emissions dels motors i es redueixen mitjançant tecnologies d'emissions que es tractaran més endavant.

0.2.1 Destil·lació del petroli

La majoria de motors de combustió interna de gasolina i dièsel estan dissenyats per utilitzar fraccions específiques d'hidrocarburs obtingudes del petroli cru. El petroli és una barreja complexa de compostos orgànics provinents de la descomposició de microorganismes marins enterrats. Només els components més lleugers i volàtils són adequats com a combustible per a vehicles[3].

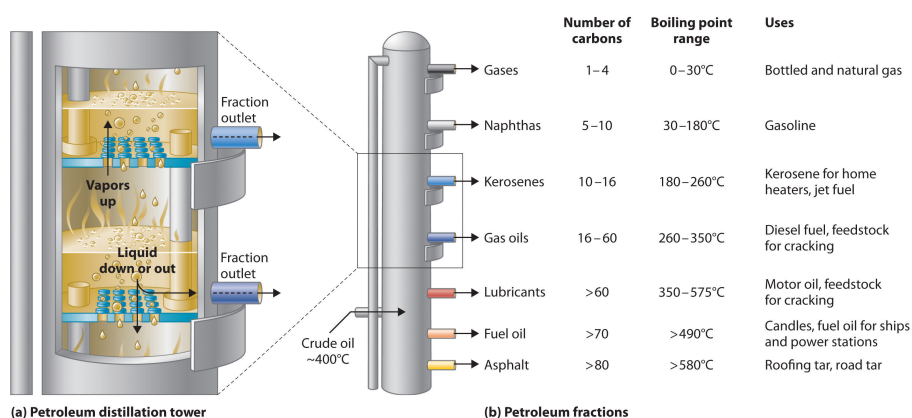


Figura 2: Destil·lació fraccionada del petroli[1].

Aquests components se separen del petroli mitjançant destil·lació, un procés on el líquid s'escalfa fins a bullir, i els vapors es refreden i es condensen en un recipient. En la destil·lació industrial, això es fa en una torre de destil·lació, un cilindre metàl·lic on els diferents components del petroli es condensen a diferents alçades segons el seu punt d'ebullició. Els compostos més lleugers surten per la part superior com a vapor, mentre que els més pesats es condensen més avall (Figura 2).

El dièsel es destil·la entre 200°C i 350°C i conté hidrocarburs amb entre 8 i 21 àtoms de carboni. La gasolina, més volàtil, conté alcans lineals (parafines), alcans cíclics (naftalens) i alquens (olefines) de 4 a 12 carbonis i es destil·la a temperatures més baixes, pel fet de ser més volàtil. Tant la gasolina com el dièsel inclouen additius químics per millorar la seva estabilitat i resistència a la compressió. Aquests additius solen ser substàncies orgàniques contenir nitrogen, fòsfor i oxigen, i també compostos aromàtics (anells de carboni amb enllaços híbrids).

Per simplificar, l'anàlisi de la combustió es centrarà en la gasolina i un dels seus principals components, l'octà, tot i que el mateix principi s'aplica a altres combustibles.

0.2.2 L'índex d'octà

Què significa el número d'octà de la benzina o per què alguns cotxes necessiten gasolina premium? El número d'octà mesura la resistència del combustible a la ignició espontània quan es comprimeix.

L'octà, o n-octà, és un hidrocarbur de la família dels alquans amb fórmula molecular C_8H_{18} . És un líquid incolor, inodor i inflamable. És un component important de la gasolina, ja que té una estructura lineal que li permet tenir una alta resistència a la detonació. Això fa que sigui un combustible ideal per a motors d'alta compressió.

En un motor de combustió interna, el combustible ha de cremar quan s'encén la bugia. Si la compressió fa que es detoni abans d'horaes poden danyar components com vàlvules i pistons. Això es coneix com a picat de biela o preignició.

El número d'octà es determina en un laboratori, cremant el combustible en un motor amb ràtio de compressió variable fins que es detecta el picat. A partir d'això, es compara amb una barreja de isooctà i heptà amb la mateixa resistència a la detonació. El número d'octà indica el percentatge d'isooctà en aquesta barreja equivalent. Per exemple, un combustible amb un número d'octà de 90 té la mateixa resistència a la preignició que una barreja del 90% d'isooctà i 10% d'heptà (veure Taula 1).

És important saber que aquest número no indica la quantitat real d'octà en la benzina. Hi ha altres compostos amb més resistència a la detonació que poden donar valors superiors a 100. En resum, com més alta sigui la ràtio de compressió del motor, més alt ha de ser el número d'octà per evitar problemes de preignició.

Molts compostos actuals tenen un índex d'octà superior a 100, cosa que els fa millors combustibles que l'isooctà pur. A més, s'han desenvolupat agents anticolp, també anomenats potenciadors d'octà. Durant molts anys, un dels més utilitzats va ser el tetraetilplom ($(C_2H_5)_4Pb$), que a una concentració d'aproximadament 11.36 g L^{-1} augmentava l'índex d'octà en 10-15 punts. No obstant això, des de 1975, els compostos de plom han estat progressivament eliminats com a additius de la gasolina a causa de la seva elevada toxicitat.

Per substituir-los, es van desenvolupar altres potenciadors com el metil terc-butil èter (MTBE), que té un índex d'octà elevat i causa poca corrosió al motor i al sistema de combustible. Tanmateix, les fuites de gasolina amb MTBE des de dipòsits subterranis han contaminat aigües subterranies en algunes zones, fet que ha portat a restriccions o prohibicions del seu ús. Com a alternativa, s'està promovent l'ús d'etanol, que es pot obtenir de fonts renovables com el blat de moro, la canya de sucre o les gramínies.

0.3 Termodinàmica de la combustió

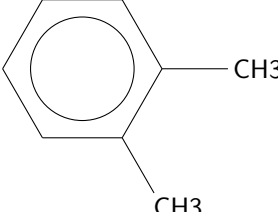
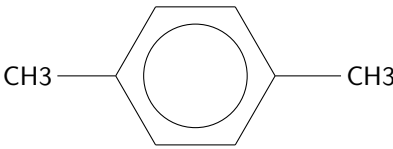
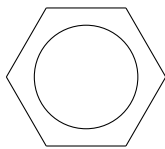
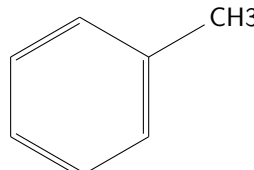
Les reaccions químiques poden ser, a nivell del calor que intercanvien amb l'entorn:

exotèrmiques si desprenen calor i, per tant, l'energia dels productes és més baixa que la dels reactius; o bé

endotèrmiques si l'absorbeixen i els productes acaben tenint més energia que els reactius.

En moltes ocasions mirem d'obtenir treball a partir de la calor produïda en una reacció, com succeeix, per exemple, en un procés de combustió o en les reaccions electroquímiques que fan funcionar motors de combustió o elèctrics. La calor generada per la combustió d'una quantitat de combustible s'anomena calor de combustió, i es mesura en J mol^{-1} . Aquesta quantitat varia segons el combustible i la seva composició.

Taula 1: Taula de compostos amb les seves fórmules condensades i índex d'octà (Adaptada de [1]).

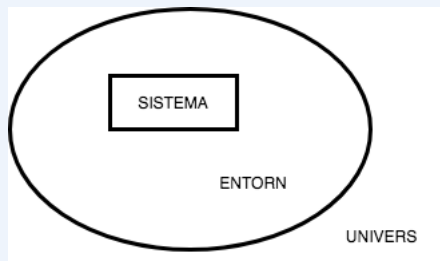
Nom	Fórmula	Índex	Nom	Fórmula	Índex
n-heptà	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	0	o-xilè		107
n-hexà	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	25	etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	108
n-pentà	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	62	t-butil alcohol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	113
isooctà	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100	p-xilè		116
benzè		106	metil terc-butil èter	$\text{H}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	116
metanol	CH_3OH	107	toluè		118

La termodinàmica estudia les relacions entre energia, calor i treball. En aquest capítol treballarem al voltant de la termoquímica, la termodinàmica associada a les reaccions químiques, no només a la combustió

Sistemes, estats i funcions d'estat

Anomenem *sistema* a aquella part de l'*univers* que volem tractar en algun càlcul o experiment. Per exemple, un sistema pot ser un cilindre en un motor de

combustió o bé una bateria elèctrica.



L'estat del sistema es caracteritza per unes determinades *variables d'estat* (P, V, T, E, H, \dots), magnituds físiques macroscòpiques mesurables. La termodinàmica estudia els *estats d'equilibri* dels sistemes, en els quals les variables d'estat són idèntiques en totes les seves parts i invariables en el temps:

1. En els *canvis d'estat* d'un sistema, les variables d'estat només depenen de l'estat inicial i final, i no del camí utilitzat. Així, per exemple, el treball w no és funció d'estat, mentre que l'energia E sí que ho és.
2. En fixar els valors d'algunes d'elles, una equació d'estat determina automàticament el valor de les altres. Així, per exemple, en un gas ideal, si coneixem P, V i T , podem determinar E, H, S , etc.

Els canvis d'estat poden ser

reversibles quan les funcions d'estat varien de manera infinitesimal, mantenint el sistema constantment en l'equilibri (l'expansió d'un gas contra una pressió que difereix només dP de la pressió interna, per exemple);

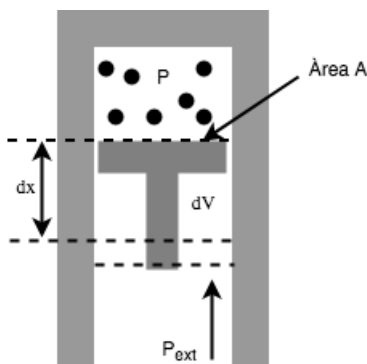
irreversibles en qualsevol altre situació (un procés de combustió, l'expansió d'un gas contra el buit, etc).

0.3.1 Treball

El treball realitzat per una força en desplaçar un cos entre dues posicions es calcula segons:

$$w = \int_{x_1}^{x_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

Tenint en compte que $P = \frac{F}{A}$, és fàcil veure que, en el cas d'un pistó que exerceixi una pressió externa sobre un gas



tenim

$$dw = -F_{ext}dx = -P_{ext}Adx = -P_{ext}dV$$

i, per tant,

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV$$

EXEMPLE 1. Treball en una expansió isobàrica

Considerem un gas ideal que s'expandeix isobàricament (a pressió constant) des d'un volum inicial V_1 fins a un volum final V_2 . El treball realitzat pel gas durant aquesta expansió es pot calcular com:

$$w = -P_{ext}\Delta V = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

On P_{ext} és la pressió externa constant. Si la pressió està en Pa i el volum en m^3 , el treball es mesura en J.

Per exemple, si un gas s'expandeix des de $1 m^3$ fins a $2 m^3$ a una pressió constant de 100 kPa, el treball realitzat pel gas és:

$$w = -100 \text{ kPa} \times (2 m^3 - 1 m^3) = -100 \text{ kPa} \times 1 m^3 = -100 \text{ kJ}$$

El signe negatiu indica que el treball és realitzat pel sistema (el gas) sobre l'entorn.

0.3.2 Calor

La calor q és una magnitud macroscòpica que representa l'efecte d'infinitud de treballs microscòpics deguts als moviments de les partícules d'un sistema. Com el treball, no és una funció d'estat, ja que depèn del camí que utilitzem per transferir-lo. La calor es medeix en calories o Joules.¹

¹Definim com calor la quantitat de calor necessària per escalfar 1 gr d'aigua 1°C . Per tant, la capacitat calorífica de l'aigua és $C_p = 1 \text{ cal g}^{-1}^\circ\text{C}^{-1}$. En realitat, això només és

La quantitat de calor necessària per incrementar la temperatura un determinat valor d'1 mol de substància és

$$q = nC_m\Delta T$$

Si aquesta expressió la usem per explicar un procés infinitesimal obtenim

$$C_m = \frac{1}{n} \frac{dq}{dT}$$

I com que la capacitat calorífica es pot obtenir a $V = \text{cnt}$ o a $P = \text{cnt}$, podem calcular

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT$$

i

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT$$

EXEMPLE 2. Calor en un procés isocòric

Considerem ara un gas ideal que s'escalfa isocòricament (a volum constant) des d'una temperatura inicial T_1 fins a una temperatura final T_2 . La calor transferida al gas durant aquest procés es pot calcular com:

$$q_v = nC_{v,m}\Delta T = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

On n és el nombre de mols de gas, $C_{v,m}$ és la capacitat calorífica molar a volum constant, i ΔT és el canvi de temperatura. Si la capacitat calorífica està en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ i la temperatura en K, la calor es mesura en J.

0.3.3 Primera llei de la termodinàmica

La primera llei de la termodinàmica estableix que l'energia no es pot crear ni destruir, sinó que es pot transformar d'una forma a una altra. Això es pot expressar com:

$$\Delta U = q + w \quad (2)$$

on ΔU és la variació d'**energia interna**, q és la calor transferida al sistema i w és el treball realitzat sobre el sistema. U és una **funció d'estat**, ja que el

cert per a una temperatura donada, ja que la capacitat calorífica depèn lleugerament de la temperatura de partida. En el cas de l'aigua, la calor es defineix per al pas de 14.5°C a 15.5°C . La quantitat de treball necessària per produir aquesta calor es va determinar per Mayer y Joule el s. XIX com $1 \text{ cal} = 4.1860 \text{ J}$. En química usem més sovint les Capacitats calorífiques molars, C_m , que indiquen la quantitat de calor necessària per escalfar un mol d'una substància 1°C .

seu increment ΔU depèn només de l'estat inicial i final, no del camí seguit per arribar-hi. És per això que l'escrivim en majúscules, a diferència de la calor i el treball, que són funcions de camí.

Imaginem una reacció que es dona a pressió constant. En aquest cas, la calor transferida al sistema és la calor de combustió, i el treball realitzat és el treball de compressió. Així, la primera llei de la termodinàmica es pot reescriure com:

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad (3)$$

on P és la pressió i ΔV és el canvi de volum. En forma integral, si la pressió no fos constant, això es pot expressar com:

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (4)$$

Si la reacció estudiada fos a volum constant, és a dir, en un recipient tancat, el treball de compressió seria zero i la primera llei es reduiria a:

$$\Delta U = q_v \quad (5)$$

Per tant, per mesurar la calor de combustió d'un combustible, es pot utilitzar un calorímetre a volum constant, on tota l'energia alliberada per la reacció es converteix en calor. Les reaccions que desprenen calor s'anomenen **exotèrmiques**, mentre que les que l'absorbeixen s'anomenen **endotèrmiques**. Si el sistema absorbeix calor, la variació d'energia interna serà positiva, i si la despren, serà negativa.

Normalment, però, les reaccions químiques succeeixen a pressió constant, i per tant, la calor de combustió es mesura a pressió constant. Això es pot fer amb un calorímetre a pressió constant, on la calor de combustió es converteix en treball de compressió. En aquest cas, ens convé més usar una altra funció d'estat, l'**entalpia**, que es defineix com:

$$H = U + PV \quad (6)$$

i la calor de combustió es pot expressar com:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = q + w + \Delta(PV) \quad (7)$$

cal notar que a pressió constant, $w = -P\Delta V$, i $\Delta(PV) = P\Delta V$. Per tant,

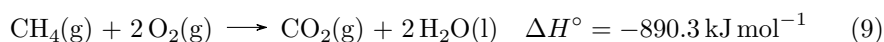
$$\Delta H = q_p \quad (8)$$

Novament, per a un procés exotèrmic a pressió constant, la variació d'entalpia serà negativa, ja que el sistema allibera calor. Això és el que succeeix en una reacció de combustió.

Cal notar que ΔH i ΔU són funcions d'estat, però no són iguals, ja que H inclou el treball de compressió. No obstant això, en processos en solució, el treball de compressió és negligible i $\Delta U \approx \Delta H$.

0.3.4 Increment d'entalpia estàndard

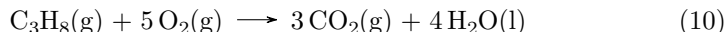
L'increment d'entalpia estàndard d'una reacció, ΔH° , és la variació d'entalpia que es produeix quan els reactius en els seus estats estàndard es converteixen en productes en els seus estats estàndard. Els estats estàndard es defineixen a una pressió d'1 bar i una temperatura específica, generalment 298.15 K (25°C). Aquesta magnitud és molt útil per calcular la calor alliberada o absorbida en una reacció química, ja que permet comparar diferents reaccions en condicions similars. Per exemple, l'increment d'entalpia estàndard de la combustió del metà és:



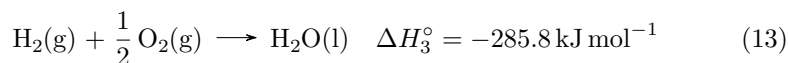
Aquesta equació indica que la combustió d'un mol de metà allibera 890.3 kJ d'energia en forma de calor. Els valors d'increment d'entalpia estàndard per a moltes reaccions es poden trobar en taules termodinàmiques[4] (algunes estan recollides en la taula de paràmetres termodinàmics del curs).

0.3.5 Llei de Hess

La llei de Hess estableix que el canvi d'entalpia d'una reacció química és independent del camí seguit per arribar als productes finals, depenent només dels estats inicial i final. Això permet calcular l'entalpia de reaccions complexes a partir de reaccions més senzilles. Per exemple, considerem la combustió del propà (C_3H_8):



Podem descompondre aquesta reacció en passos més simples basats en les entalpies de formació (veure taula de paràmetres termodinàmics):



L'entalpia total de la reacció de combustió es pot calcular sumant les entalpies dels passos individuals:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + 3\Delta H_2^\circ + 4\Delta H_3^\circ \quad (14)$$

Substituint els valors:

$$\Delta H^\circ = 104.7 + 3(-393.5) + 4(-285.8) = 104.7 - 1180.5 - 1143.2 = -2219 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (15)$$

Així, la llei de Hess ens permet determinar l'entalpia de reaccions complexes utilitzant dades d'entalpia de reaccions més simples.

L'entalpia estàndard de formació, ΔH_f° és la variació d'entalpia que es produeix quan un mol d'una substància es forma a partir dels seus elements en els seus estats estàndard. L'entalpia d'una reacció es pot calcular a partir de les entalpies de formació estàndard dels reactius i productes utilitzant la següent fórmula:

$$\Delta H_{\text{reacció}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactius}) \quad (16)$$

0.3.6 Capacitat calorífica

Com hem vist més amunt, la capacitat calorífica es pot expressar com:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (17)$$

La capacitat calorífica a pressió constant es denota com C_p i a volum constant com C_v . La diferència entre ambdues és el treball de compressió, i es pot expressar, en el cas dels gasos, com:

$$C_p - C_v = R \quad (18)$$

En el cas de líquids i sòlids, les dues capacitats calorífiques són pràcticament iguals, ja que el treball de compressió és negligible. En el cas dels gasos, la capacitat calorífica a pressió constant és lleugerament més gran que a volum constant, ja que el treball de compressió és positiu.

Relació entre la capacitat calorífica a pressió constant i a volum constant

Per deduir aquesta relació, considerem la primera llei de la termodinàmica:

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

A volum constant, el treball de compressió és zero ($\Delta V = 0$), i per tant:

$$\Delta U = q_v = C_v \Delta T$$

A pressió constant, la calor afegida al sistema es descompon en l'increment d'energia interna i el treball de compressió:

$$q_p = \Delta U + P\Delta V = C_p \Delta T$$

Utilitzant l'equació d'estat dels gasos ideals, $P\Delta V = nR\Delta T$, i per a $n = 1$ podem escriure:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R\Delta T$$

i, per tant:

$$C_p - C_v = R$$

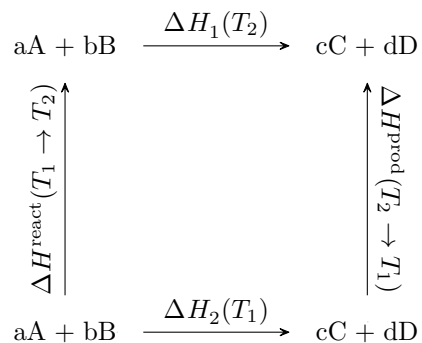
La capacitat calorífica es pot expressar en forma diferencial com:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial q_v}{\partial T} \right)_V \quad (19)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial q_p}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

0.3.7 Dependència de l'entalpia amb la temperatura

L'entalpia d'una substància depèn de la temperatura. Imaginem que volem calcular l'entalpia d'una reacció a una temperatura T_2 a partir de l'entalpia a una temperatura T_1 . Com que l'entalpia és una funció d'estat, podem calcular la variació d'entalpia entre T_1 i T_2 seguint aquest camí:



Podem obtenir la variació d'entalpia com (recordem que la variació d'entalpia és precisament la variació de calor a pressió constant):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{productes}) dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reactius}) dT. \quad (21)$$

Si definim la diferència de calor específica:

$$\Delta C_p = C_p(\text{productes}) - C_p(\text{reactius}), \quad (22)$$

les integrals es poden combinar en:

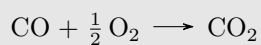
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (23)$$

En el cas que ΔC_p sigui constant, la integral es resol com:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (24)$$

EXEMPLE 3. Càlcul de l'entalpia a una altra temperatura

Per exemple, donada la reacció:



amb $\Delta H_{298} = -67.640 \text{ cal}$, calculem ΔH° a 398 K. De la Taula 2, tenim:

$$C_p(\text{CO}) = 6.97 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 7.05 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 8.96 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Substituïm a la fórmula 24:

$$\Delta C_p = 8.96 - 6.97 - \frac{7.05}{2} = -1.53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{398} &= \Delta H_{298} - \Delta C_p(398 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &= -67.640 \text{ cal} - (-1.53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 100 \text{ K}) \\ &= -67.793 \text{ cal} = -283.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Taula 2: Capacitats calorífiques ($\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) de diverses substàncies a 298 K i a pressió constant[5].

Substància	Fórmula	C_p	Substància	Fórmula	C_p
Monòxid de carboni	CO	6.97	Metà	CH ₄	8.53
Oxigen	O ₂	7.05	Nitrogen	N ₂	6.97
Diòxid de carboni	CO ₂	8.96	Hidrogen	H ₂	6.88
Aigua (vapor)	H ₂ O(g)	8.02	Etanol	C ₂ H ₅ OH	26.9
Propà	C ₃ H ₈	17.6	Butà	C ₄ H ₁₀	23.5

0.4 Exercicis

Exercici 1 (Reacció de combustió de l'octà). Determina la reacció de combustió de l'octà en presència d'aire.

Exercici 2 (Combustió del benzè). Si 8,20 g de C_6H_6 (benzè) es combinen amb oxigen en una reacció de combustió, quants grams de H_2O es produiran?

Exercici 3 (Fòrmula empírica d'un compost petroquímic). Després de la combustió amb excés d'oxigen, 12,501 g d'un compost petroquímic van produir 38,196 g de diòxid de carboni i 18,752 g d'aigua. Una anàlisi prèvia va determinar que el compost no conté oxigen. Estableix la seva fórmula empírica.

Exercici 4 (Formula empírica d'un compost $C_xH_yN_z$). Durant l'anàlisi per combustió d'un compost desconegut que conté només carboni, hidrogen i nitrogen, es van mesurar 12,923 g de diòxid de carboni (CO_2) i 6,608 g d'aigua (H_2O). El tractament del nitrogen amb gas H_2 va donar com a resultat 2,501 g d'amoníac (NH_3). La combustió completa de 11,014 g del compost va necessitar 10,573 g d'oxigen (O_2). Quina és la fórmula empírica del compost?

Exercici 5 (Fonent gel). Calcula l'increment d'energia i d'entalpia en fondre 1 mol de gel. Els volums molars del gel i l'aigua són 0.0196 L/mol i 0.0180 L/mol, respectivament. La calor de fusió de l'aigua és $\Delta H_f = 6.01$ kJ/mol.

Exercici 6 (Combustió del grafit). Càlcul de ΔU per a la combustió del grafit a CO (gas) en condicions estàndard (298 K i 1 atm), si l'entalpia de combustió del grafit a CO (ΔH): -110.5 kJ mol $^{-1}$. El grafit té un volum molar de 0.0053 L mol $^{-1}$.

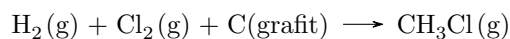
Exercici 7 (Calor normal de reacció). Calcula la calor normal de la reacció $Fe_2O_{3(s)} + 3 H_{2(g)} \longleftrightarrow 2 Fe_{(s)} + 3 H_2O_{(aq)}$

Exercici 8 (Entalpia de reacció). Tenint en compte aquestes energies d'enllaç:

	$E_b / \text{kJ mol}^{-1}$
C-O al monòxid de carboni	+1077
C-O al diòxid de carboni	+805
O-H	+464
H-H	+436

Calcula l'entalpia de la reacció: $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$

Exercici 9 (Entalpia de reacció). Fent servir les dades de la Taula 3, estima l'energia alliberada a pressió constant en la reacció:



si la calor de vaporització del grafit a àtoms de carboni és de $170.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Taula 3: Energies d'enllaç en kcal mol^{-1} [5]

Enllaç	D	Enllaç	D
C-H	98.7	C-C	82.6
C-F	≈ 110	C=C	145.8
C-Cl	80	C \equiv C	199.6
C-Br	69	C-O	85
C-I	55	C=O	178
C-N	80	O-H	110.6

Bibliografia

- [1] *3.8: Gasoline - A Deeper Look*. en. Maig de 2015. URL: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)/03%3A_Organic_Compounds-_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.08%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/03%3A_Organic_Compounds-_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.08%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look) (cons. 16-02-2025).
- [2] Antonio Rovira de Antonio i Marta Muñoz Domínguez. *Motores de combustión interna*. es. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015. ISBN: 978-84-362-7086-0.
- [3] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. *Understanding Chemistry through Cars*. en. CRC Press, nov. de 2014. ISBN: 978-1-4665-7184-6. DOI: 10.1201/b17581. URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
- [4] David R Lide et al. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. en. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [5] Bruce H. Mahan. *QUIMICA Curso Universitario*. Español. 1977.
- [6] Mercedes Yolanda Rafael Morales i Andrés Hernández Guzmán. “Caracterización de un motor de combustión interna con dos tipos de combustible”. es. A: ().