

BLOC 7. Termodinàmica i Equilibri químic

BLOC 7.1 Principis de la Termodinàmica. Termoquímica

Treball, calor i energia interna

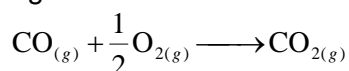
- 7.1.1** Calcula quin treball realitza un mol de gas ideal que ocupa 1 L en expandir-se fins a 3 L contra la pressió externa indicada en cadascun dels casos següents:
a) 0 atm (expansió contra el buit).
b) 1 atm.
- 7.1.2** Calcula quin treball desenvolupa un glaçó de gel de 10 g quan es fon a 1 atm de pressió i a 0 °C. En les condicions esmentades de pressió i temperatura, la densitat del gel és de 0.92 g cm⁻³ i la de l'aigua líquida és d'1.00 g cm⁻³.
- 7.1.3** En el cas anterior, calcula quina ha estat la variació d'energia interna del sistema. Se sap que el calor latent de fusió del gel és de 80 cal g⁻¹.

Llei de Hess

- 7.1.4** Calcula l'entalpia de formació estàndard, $\Delta H_{f,298}^0$, de la cianamida sòlida, CH₂N₂, si es coneixen les dades següents:

Procés	ΔH_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)
$C_{(grafit)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393.5
$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$	-285.9
$CH_2N_{2(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + N_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	-741.4

- 7.1.5** Calcula l'entalpia de la següent reacció:



a partir de les següents dades:

Procés	ΔH_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)
$C_{(grafit)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-393.51
$C_{(grafit)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	-110.54

- 7.1.6** Els propel·lents per aerosols gairebé sempre són clorofluorometans, com per exemple el freó-11 (CFCl₃) i el freó-12 (CF₂Cl₂). S'ha suggerit que l'ús continuat d'aquests materials destrueix la capa d'ozó estratosfèrica. En l'estratosfera els CFC absorbeixen energia d'alta radiació i produeixen àtoms de clor que tenen un efecte catalític en l'eliminació de l'ozó segons les següents reaccions:

Procés	ΔH_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)
$O_3 + Cl \rightarrow O_2 + ClO$	-30
$ClO + O \rightarrow O_2 + Cl$	-64

Calculeu ΔH per a la reacció total d'eliminació de l'ozó.

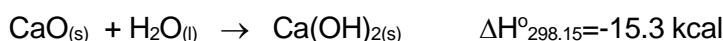
7.1.7 Calculeu ΔH per a la transformació del diamant en grafit coneixent les següents reaccions termoquímiques:

Procés	ΔH^0_{298} (cal mol ⁻¹)
$C_{(\text{diamant})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-94500
$C_{(\text{grafit})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	-94050

Entalpies de formació (Compte amb les unitats)

Podeu utilitzar les dades que trobareu a la **Taula 1** adjunta.

7.1.8 Calculeu l'entalpia de formació del $Ca(OH)_{2(s)}$ coneixent:



7.1.9 Calculeu $\Delta H^0_{f,298,15}$ pel $CH_2Cl_{2(g)}$ a partir de les següents dades:



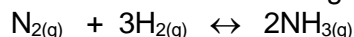
Entalpies d'enllaç

7.1.10 Calculeu els valors de les energies d'enllaç N=O (a partir del HNO), N-Cl (a partir del NOCl) i N-Br (a partir del BrNO) utilitzant les següents dades i les taules de les energies dels altres enllaços que trobareu a la **Taula 2**.

$$\Delta H^0_{f,298}(\text{HNO}) = 99.6 \text{ kJ/mol}; \Delta H^0_{f,298}(\text{ClNO}) = 51.7 \text{ kJ/mol}; \Delta H^0_{f,298}(\text{BrNO}) = 82.1 \text{ kJ/mol}$$

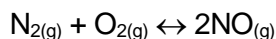
Energia lliure de Gibbs

7.1.11 La síntesi de l'amoniac té lloc segons la reacció:



- Calculeu ΔG a 25°C i 1 atm sabent que $\Delta G^0_f(\text{NH}_3) = -16.6 \text{ kJ/mol}$ i $\Delta G^0_f(\text{N}_2) = \Delta G^0_f(\text{H}_2) = 0$
- Aquesta reacció en aquestes condicions està desplaçada cap a productes? És a dir en l'equilibri hi ha més productes que reactius?
- Quin és el valor de ΔG de la reacció inversa?

7.1.12 Les molècules de N_2 i O_2 constitueixen el 99% de l'aire no contaminat. Avalueu ΔG^0 per a la següent reacció:



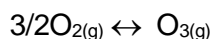
Aquesta reacció en condicions estàndard està desplaçada cap a productes?

$$\text{Dades: } \Delta G^0_f(\text{NO}) = 86.57 \text{ kJ/mol}; \Delta G^0_f(\text{N}_2) = 0; \Delta G^0_f(\text{O}_2) = 0$$

Energia lliure de Gibbs i l'estat d'equilibri

7.1.13 Calculeu la temperatura a la qual cap de les formes de l'estany (la cúbica i tetragonal) està termodinàmicament afavorida: $\text{Sn}_{(\text{cúbic})} \leftrightarrow \text{Sn}_{(\text{tetragonal})}$ $\Delta H^0 = 2.1$ kJ/mol i $\Delta S^0 = 7.2$ J/mol K. Suposeu que tant ΔH^0 com ΔS^0 es mantenen constants amb la temperatura.

7.1.14 L' $\text{O}_{3(\text{g})}$ es pot formar a partir de l' O_2 segons la reacció:



La variació d'energia lliure estàndard és 39.1 kcal/mol a 298 K. Quina és la constant d'equilibri per a aquesta reacció a 298K?

7.1.15 Calculeu la variació d'energia lliure estàndard per a la reacció $2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{g})}$, si se sap que la constant d'equilibri de la reacció a 227°C és de 6.45×10^5 . La reacció està desplaçada cap a productes o cap a reactius?

7.1.16 Per la reacció entre gasos ideals $\text{PCl}_{5(\text{g})} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ se sap que $\Delta G^0_{298} = 37.2$ kcal/mol. Calculeu per aquesta reacció el valor de K_p a 298 K.

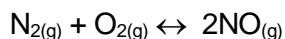
BLOC 7.2 Equilibri Químic

Nota: Podeu suposar que la pressió estàndard és de 1 atm.

Constant d'equilibri

7.2.1 La K_c per a la reacció $2\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{g})}$ és 4.5 a 600°C. En un matràs d'un litre es col·loca una quantitat de SO_3 a la temperatura de 600°C; a l'equilibri la quantitat d' O_2 en el matràs és de 1 mol. Quin és la quantitat inicial de SO_3 ?

7.2.2 A 2000 K la constant de formació del NO a partir dels seus elements segons l'equació:



és $4 \cdot 10^4$. Si es determina que la pressió del NO a l'equilibri és 0.2 atm i que la pressió del N_2 és igual a la del O_2 , determineu les pressions parcials de N_2 i O_2 a l'equilibri.

7.2.3 L'amoníac es descompon a 600K segons la reacció $\text{NH}_{3(\text{g})} \leftrightarrow 1/2 \text{N}_{2(\text{g})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{g})}$ on $K_c = 0.395$. Si tenim un recipient de 1 litre a 600 K on injectem 2.65 g de NH_3 . Quines seran les concentracions de totes les espècies a l'equilibri?

7.2.4 Per a la reacció $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$ $K_p=3.18$ a 1000 K. Tenim un recipient que només conté SO_2 , SO_3 i O_2 en equilibri a 1000 K. A l'equilibri la pressió total és 5.5 atm i hi ha 3.90 g de O_2 . Quines seran les pressions parcials de SO_2 i SO_3 si el volum total és de 10 litres?

7.2.5 La producció de NO mitjançant la reacció de N_2 i O_2 en un motor de combustió és una font important de contaminació. A 1000 °C té una $K_p=4.8 \cdot 10^{-7}$. Si les pressions parcials de N_2 i O_2 en un cilindre una vegada el motor està en marxa són 33.6 atm i 4.0 atm, respectivament, i la mescla té una temperatura de 1000 °C, calculeu la pressió parcial de NO a la barreja quan s'hagi assolit l'equilibri ($\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(g)}$).

Relació entre K_p , K_c , i K_x

7.2.6 En la síntesi de l'amoníac a 500 °C i 120 atm de pressió total s'ha obtingut, a l'equilibri, una barreja formada per: 20% de NH_3 , 20% de N_2 i 60% d' H_2 , en volum. Calculeu la constant d'equilibri de la reacció (K_p i K_c).



Recordeu que el % en volum es directament proporcional al % en mols (és a dir, a la fracció molar multiplicada per 100) sempre que el procés es porti a terme a pressió constant, que és el cas d'aquest problema.

7.2.7 Es permet que una mostra de $\text{SO}_3(g)$ es descompongui en SO_2 i O_2 a 900 K
(a) Escriviu la reacció igualada per a la formació d'un mol de O_2
(b) A l'equilibri es troben les concentracions següents: $[\text{SO}_3]=0.262 \text{ mol/l}$, $[\text{O}_2]=0.0162 \text{ mol/l}$ i $[\text{SO}_2]=0.0324 \text{ mol/l}$, quin és el valor de K_c ?
(c) Trobeu el valor de K_p a 900 K

7.2.8 Per a la reacció $\frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_{(g)}$ a 1600 K i 1 atm, el grau de dissociació del clor és 0.071. Calcula les tres constants d'equilibri, sempre suposant comportament ideal.

7.2.9 Les pressions parcials dels compostos CO , Br_2 i COBr_2 (oxobromur de carboni) gasosos en l'equilibri $\text{CO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)} \leftrightarrow \text{COBr}_{2(g)}$ són, respectivament, 0.222 atm, 0.124 atm i 0.086 atm a 35°C. Calcula les constants d'equilibri K_p i K_c . Considera que la pressió de l'estat estàndard és $P^0=1 \text{ atm}$.

Factors que afecten l'equilibri: Principi de Le Châtelier

7.2.10 La urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, substància utilitzada com a adob, és molt soluble en aigua (119 g en 100 g d'aigua a 25°C). Sabent que aquesta dissolució és un procés endotèrmic, com variarà la solubilitat de la urea amb la temperatura?

7.2.11 La reacció global del procés fotosintètic pot escriure's com:



Prevegeu si queda afavorida la producció de glucosa:

- a) Si augmenta la pressió total
- b) Si augmenta la temperatura ambient
- c) Si augmenta la concentració de CO_2 atmosfèric
- d) Si augmenta l'aigua de la planta
- e) Si s'afegeix un enzim adequat

7.2.12 Per a la reacció següent: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -2.273 \cdot 10^4 \text{ cal}$, indiqueu l'efecte que produiran els següents canvis en la posició d'equilibri

- a) Addició d' O_2
- b) Disminució del volum del sistema
- c) Addició de $\text{N}_2(\text{g})$ al sistema, sense variar el volum
- d) Addició de SO_3
- e) Augment de la temperatura

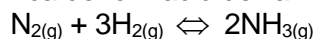
7.2.13 Pel equilibri següent:



Indicar quin seria l'efecte sobre l'equilibri de les accions següents:

- a) Addició d' H_2O
- b) Eliminació de part del H_2
- c) Augment de la temperatura
- d) Augment de la pressió
- e) Afegir un catalitzador

7.2.14 Considera la reacció química de formació de l'amoníac:

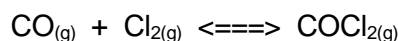


la qual presenta una constant d'equilibri $K_p = 6.7600 \cdot 10^5$ a 298K. En un recipient proveït d'un èmbol, i que inicialment té la capacitat d'un litre, s'aboquen 1 mol de N_2 i 3 mols de H_2 . Es deixa evolucionar el sistema fins assolir l'equilibri. Calcula la concentració dels reactius i productes en les tres situacions que segueixen:

- a) quan el sistema ha assolit l'equilibri.
- b) quan el volum del sistema es dobla.
- c) si es recupera el volum inicial del sistema però llavors s'hi afegeixen 2 mols de gas amoníac.

Comenta els teus resultats en relació al principi de Le Châtelier.

7.2.15 Per la reacció:



s'arriba a l'equilibri quan les concentracions de reactius i productes són iguals a 2.0 M pel CO i el Cl_2 i a 20.0 M pel COCl_2 . Calcular la nova composició de l'equilibri quan al sistema inicial:

- a) s'hi afegeix 1 mol/L de Cl_2 .
- b) quan el seu volum es fa el doble que l'inicial.

Dependència amb la temperatura (equació de Vant'Hoff).

7.2.16 Per la reacció: $\text{BaSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ $\Delta H = 5800 \text{ cal}$
Aquesta sal, es més o menys soluble quan augmenta la temperatura?
A 25°C el Kps (la constant d'equilibri expressada en concentracions) és $1.1 \cdot 10^{-10}$.
Quin és el seu valor a 90°C , si ΔH és constant en aquest interval?

5.2.17 En la reacció:



a) Quina és la Kp d'aquesta reacció a 25°C i a 125°C ?

b) S'ha fet alguna aproximació en aquest càlcul?

Dades: $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$; $R = 8.3145 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

Taules addicionals de dades

Les dades d'alguns problemes es troben en aquestes taules.

Taula 1 - Entalpies estàndard de formació d'alguns compostos a 298.15K

Substàncies	$\Delta H_{f,298.15}^0$ (kJ mol ⁻¹)	Substàncies	$\Delta H_{f,298.15}^0$ (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	CaCO _{3(s)}	-1206.9
O _{3(g)}	143.0	CaO _(s)	-635.09

Taula 2 - Entalpies estàndard d'enllaç a 298.15K

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
Br-Br	192		