II- TERMODINAMIKA KIMIKOA

1. **Lana**
2. **Barne-energia aldaketa**
3. **Erreakzio-entalpia**
4. **Hess-en legea**
5. **Entalpia eta beroa**
6. **Lotura-energia.**
7. **Erreakzioaren entropia**
8. **Energia askea**

Oharra: adibideak zein ariketak egiteko behar diren datuen balioak "Datu termodinamiko" fitxategian kontsultatu

emman ta zabal zazu
Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

1. Lana

1 Adibidea: Gas ideal baten mol bat 352,2 K eta 1,013·105 Pa-tik, 290,5 K eta 3,039·105 Pa-ra aldatzen da. Determinatu sistemak egiten duen lana, bideak hauek direlarik:

a. Bolumena konstante mantenduz, berotu egiten da bukaerako presioa lortu arte, gero hoztu egiten da, presioa konstante mantenduz, bukaerako egoera lortu arte.

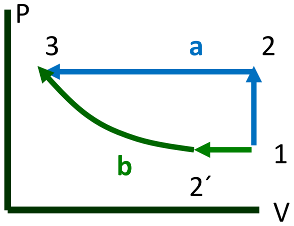
b. Prozesu isobaro baten bidez, gasa hoztu egiten da bukaerako tenperatura lortu arte, gero isotermikoki bukaerako egoera lortu arte konprimatu egiten da.

Suposatu prozesu guztiak itzulgarriak direla.

$$w = \int -P \cdot dV$$

Eta gasen ekuazio orokorretik:

$$P\cdot V = n\cdot R\cdot T$$



a.

1. 1 mol
$T_1=352{,}2$ K
$P_1=1{,}013\cdot10^5\ N\cdot m^{-2}$
$V_1=28{,}91$ L

$\xrightarrow{w_1}$

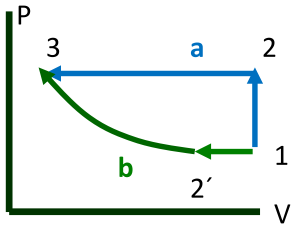
2. 1 mol
$T_2=1056{,}6$ K
$P_2=3{,}039\cdot10^5\ N\cdot m^{-2}$
$V_2=V_1=28{,}91$ L

$\xrightarrow{w_2}$

3. 1 mol
$T_3=290{,}5$ K
$P_3=P_2=3{,}039\cdot10^5\ N\cdot m^{-2}$
$V_3=7{,}97$ L

$$w=w_1+w_2 \quad \left.\begin{array}{l} w_1=0 \\ w_2=-P_{ext}\cdot\Delta V \end{array}\right\} w= w_2=-3{,}039\cdot10^5\cdot(7{,}97-28{,}91)\cdot10^{-3}=6{,}36\ kJ$$

1 Adibidea



b

1. 1 mol
T_1=352,2 K
P_1=1,013·10^5 N·m^{-2}
V_1=28,91 L

$\xrightarrow{w_1}$

2. 1 mol
T_2=290,5 K
P_2=P_1=1,013·10^5 N·m^{-2}
V_2=23,84 L

$\xrightarrow{w_2}$

3. 1 mol
T_3=T_2=290,5 K
P_3=3,039·10^5 N·m^{-2}
V_3=7,97 L

$$w = w_1 + w_2 \quad \begin{cases} w_1 = -P \cdot \Delta V = -1{,}013 \cdot 10^5 \cdot (23{,}84 - 28{,}91) \cdot 10^{-3} = 513{,}59\,\mathrm{J} \\ w_2 = \int -\dfrac{nRT}{V} \cdot dV \xrightarrow{T=kte} = \text{-}nRT \ln \dfrac{V_3}{V_2} = \text{-}1{,}00 \cdot 8{,}314 \cdot 290{,}5 \cdot \ln \dfrac{7{,}97}{23{,}84} = 2646{,}3\,\mathrm{J} \end{cases}$$

$$w = 513{,}4 + 2646{,}3 = 3160\,\mathrm{J} = 3{,}16\,\mathrm{kJ}$$

2. Barne-energia aldaketa

2 Adibidea: Neutralizazio erreakzioaren barne energiaren aldaketa kalkulatuko dugu.

- Aurretik, bolumen konstantean kalorimetroaren bero-ahalmena neurtzen da: 2,01 kJ askatzean kalorimetroaren tenperatura 3,87 °C igotzen da.
- Ondoren 0,20 M den HNO_3-zko 45 mL disoluzio bat sartzen da eta horren gainean 0,18 M den NaOH disoluzio batetik 50 mL. Tenperatura 1,03 °C igotzen da. Zein da neutralizazio-erreakzioaren barne-energiaren aldaketa?

1. Kalorimetroaren bero-ahalmena kalkulatu

$$q_{kalo} = C_{kalo} \cdot \Delta T \qquad C_{kalo} = \frac{q_{kalo}}{\Delta T} \qquad C_{kalo} = \frac{2.01\,kJ}{3{,}87\ {}^{o}C} = 0{,}519\,\frac{kJ}{{}^{o}C}$$

2. Erreakzioak eragindako tenperatura aldaketatik beroa kalkulatu: $HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

V konstantea denez: $\Delta U = q_V = q_{erre}$ mol baterako: $\Delta U = \dfrac{q_{erre}}{n}$

$$q_{kalo} = -q_{erre} \qquad q_{erre} = -C_{kalo} \cdot \Delta T \qquad q_{erre} = -0{,}519\,\frac{kJ}{{}^{o}C} \times 1{,}03\ {}^{o}C = -0{,}535\,kJ$$

$$n = M \cdot V \begin{cases} n(HNO_3) = 0{,}20\ M \cdot 45 \cdot 10^{-3}\ L = 9 \cdot 10^{-3}\ mol \\ n(NaOH) = 0{,}18\ M \cdot 50 \cdot 10^{-3}\ L = 9 \cdot 10^{-3}\ mol \end{cases} \text{biak berdin}$$

$$\Delta U = \frac{-0{,}535\ kJ}{9 \cdot 10^{-3}\ mol} = -59{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

3. Erreakzio-entalpia

3 Adibidea: Bero-ahalmena 216 J/°C duen presio konstantean kalorimetro batean 0.231 g fosforoak kloroarekin erreakzionatzen dutenean fosforo trikloruro emateko, kalorimetroaren tenperatura 11,06 °C igo da. Idatzi erreakzioaren ekuazio termokimika.

Prozedura

$$\Delta H = \frac{q_P}{n} = \frac{q_r}{n}$$

$$q_r = -q_{kalo}$$

$$q_{kalo} = C_{kalo} \cdot \Delta T$$

$$q_{kalo} = 216\ \mathrm{J/^\circ C} \times 11{,}06\ ^\circ\mathrm{C} = 2{,}39\ \mathrm{kJ}$$

$$q_r = -2{,}39\ \mathrm{kJ}$$

$$n = \frac{m}{M_m}$$

$$n = \frac{0{,}231\ \mathrm{g}}{30{,}97\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}$$

$$n = 7{,}46 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

Emaitza

$$\Delta_r H = \frac{-2{,}39\ \mathrm{kJ}}{7{,}46 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$$

$$\Delta_r H = -320{,}27\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$P(s) + 3/2\ Cl_2(g) \rightarrow PCl_3\ (g) + 3\ H_2O\ (l) \quad \Delta_r H = -320{,}27\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

4. Hess-en legea

4 Adibidea: Kalkulatu glukosaren fermentazioa etanola emateko erreakzioaren entalpia, bi konposatuen errekuntza-beroetatik.

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$$

a. $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\Delta H = -2813\ \text{kJ mol}^{-1}$

b. $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\Delta H = -1368\ \text{kJ mol}^{-1}$

Glukosa erreaktibo: a

Etanol produktu: -bx2

$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\Delta H = -2813\text{kJ/mol}$

$4CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2C_2H_5OH(l) + 6O_2(g)$ $\Delta H = -2x(-1368)\ \text{kJ/mol}$

$C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$ $\Delta H = -77\ \text{kJ/mol}$

5. Entalpia eta beroa

5 Adibidea: 1 mol hidrazinaren errekuntzan 25 °C-tan dagoen 3000 g urak zurgatzen du. Zein da uraren bukaerako tenperatura?

$N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$

Erreakzioa

$\Delta_f H°(N_2,g)$	$N_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g)$	$\Delta\ H° = 0$ kJ
$\Delta_f H°(H_2O,l)x2$	$[H_2\ (g) + 1/2O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)]x2$	$\Delta H° = -285{,}83x2$ kJ
$-\ \Delta_f H°(N_2H_4,l)$	$N_2H_4\ (l) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2\ (g)$	$\Delta H° = -50{,}63$ kJ
$-\ \Delta_f H°(O_2,g)$	$O_2\ (g) \rightarrow O_2\ (g)$	$\Delta H° = 0$ kJ
	$N_2H_4\ (l) + O_2\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + 2H_2O\ (l)$	$\Delta H° = -622{,}29 kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produktuak}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{erreaktiboak})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(N_2,g) + 2\Delta_f H^\circ(H_2O,l) - \Delta_f H^\circ(N_2H_4,l) - \Delta_f H^\circ(O_2,g)$$

$\Delta_r H° = 0 + 2\cdot(-285{,}83) - (50{,}63) - 2\cdot 0\ kJ\cdot mol^{-1}$ $\Delta_r H° = -622{,}29 kJ\cdot mol^{-1}$

Ura

$$q_{H_2O} = -q_{erre} \qquad q_{H_2O} = C\cdot m\cdot(T_2 - T_1)$$

$$622{,}29\cdot 10^3\ J = 4{,}184\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}\cdot 3000\ g\cdot(T_2 - 298{,}15)$$

$$T_2 = 347{,}7\ K = 74{,}6\ ^\circ C$$

6. Lotura-energia.

6 Adibidea: Lotura-energia erabiliz kalkulatu erreakzio honen entalpia-aldaketa:

$Cl_2(g) + 2HI(g) \rightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$

Cl-Cl lotura bat apurtu	$D(Cl-Cl) = 242\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
H-I lotura bi apurtu	$D(H-I) = 299\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
I-I lotura bat sortu	$D(I-I) = 151\ kJ{\cdot}mol^{-1}$
Cl-H lotura bi sortu	$D(Cl-H) = 431\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

$$\Delta_r H = \Delta H_{apurtu} - \Delta H_{sortu}$$

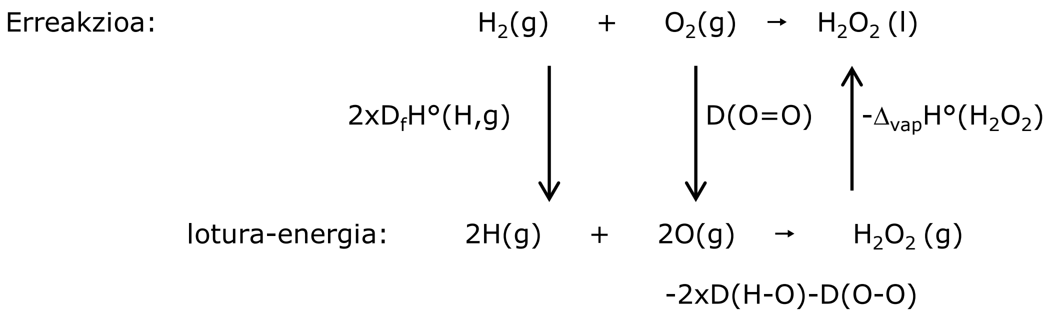
$$\Delta_r H = 242 + 2x299 - 151 - (2 \times 431)\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_r H = -173\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

6. Lotura-energia.

7 Adibidea: Kalkulatu ur oxigenatuaren formazio-entalpia

Datuak: D(O=O), D(O-O), D(H-O), $\Delta_f H°(H,g)$ eta $\Delta_{vap} H°(H_2O_2)$= 50 kJ/mol



Erreakzioa: $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2\,(l)$

$2xD_f H°(H,g)$ D(O=O) $-\Delta_{vap} H°(H_2O_2)$

lotura-energia: $2H(g) + 2O(g) \rightarrow H_2O_2\,(g)$

-2xD(H-O)-D(O-O)

$$\Delta_f H^\circ(H_2O_2,l) = 2x\Delta_f H^\circ(H,g) + D(O=O) - 2\times D(H-O) - D(O-O) - \Delta_{vap} H^\circ(H_2O)$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O_2,l) = 2x217{,}97 + 498 - 2\times 463 - 146 - 50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O_2,l) = -188\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Tauletan agertzen den datua -187,78 da; lotura-energien balioak guztiz zehatzak ez direlako.

7. Erreakzioaren entropia

8 Adibidea: Kalkulatu erreakzio honen entropia aldaketa: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Printzipioz gas kantitatea gutxitu → $\Delta_r S° < 0$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(C_2H_6, g) - S^\circ(H_2, g) - S^\circ(C_2H_4, g)$$

$$\Delta_r S^\circ = 229{,}60 \ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 130{,}684 \ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 219{,}56 \ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -120{,}64 \ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pentsa daitekeen moduan

8. Energia askea

9 Adibidea: Kalkulatu erreakzio-energia askea $CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

- Konposatuen formazio-energia askeetatik

$$\Delta_r G^\circ = 2\times\Delta_f G^\circ(H_2O,l) + \Delta_f G^\circ(CO_2,g) - \Delta_f G^\circ(CH_3OH,l) - 3/2\times\Delta_f G^\circ(O_2,g)$$

$$\Delta_r G^\circ = (2\times(-237{,}13) + (\text{-}394{,}36) - (-166{,}27) - 3/2\times 0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -702{,}35\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Metanolaren errekuntza espontaneoa da

- Erreakzio-entalpia eta entropiatik

$\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = 2\times\Delta_f H^\circ(H_2O,l) + \Delta_f H^\circ(CO_2,g) - \Delta_f H^\circ(CH_3OH,g) - 3/2\times\Delta_f H^\circ(O_2,g)$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\times(-285{,}83) + (-393{,}51) - (-238{,}86) - 3/2\times 0)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -726{,}31\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = 2\times S^\circ(H_2O,l) + S^\circ(CO_2,g) - S^\circ(CH_3OH,g) - 3/2\times S(O_2,g)$$

$$\Delta_r S^\circ = (2\times 69{,}91 + 213{,}74 - 126{,}8 - 3/2\times 205{,}138)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -80{,}947\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ(298\ \text{K})$

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

$$\Delta_r G^\circ = -726{,}31 - 298\cdot(-80{,}947\cdot 10^{-3})\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -702{,}19\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$