

Termochimica : studio della variazione di entalpia nelle reazioni chimiche e nelle transizioni di fase

generalmente questi processi chimici avvengono con **scambio di calore** tra sistema e ambiente in condizioni di **P costante**

a P costante, il calore scambiato, q_p , e' uguale alla variazione di entalpia ΔH del processo

- **Reazione esotermica** : durante la reazione si sviluppa calore che viene ceduto all'ambiente

$$\Delta H_r < 0$$

- **Reazione endotermica** : durante la reazione il calore viene assorbito dal sistema (ceduto dall'ambiente)

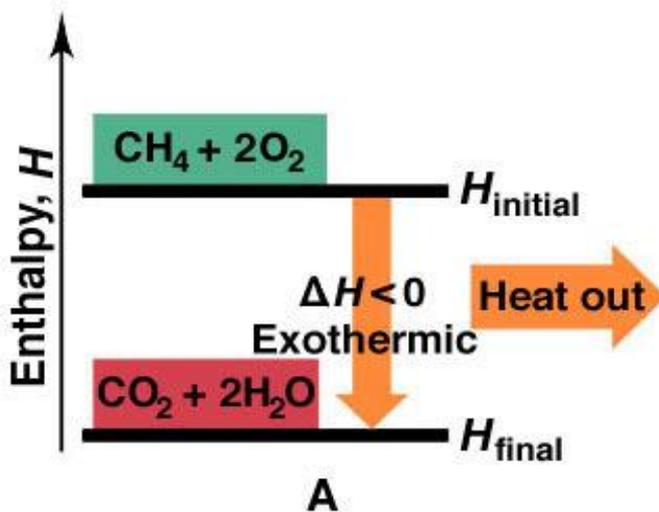
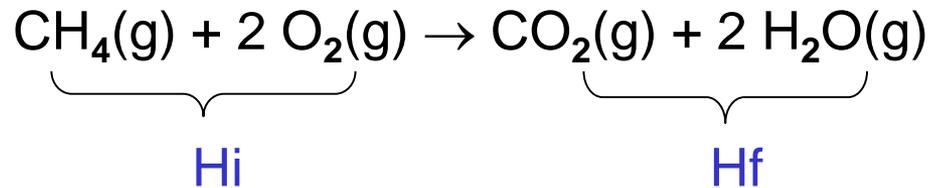
$$\Delta H_r > 0$$

Entalpia di reazione (ΔH_r)

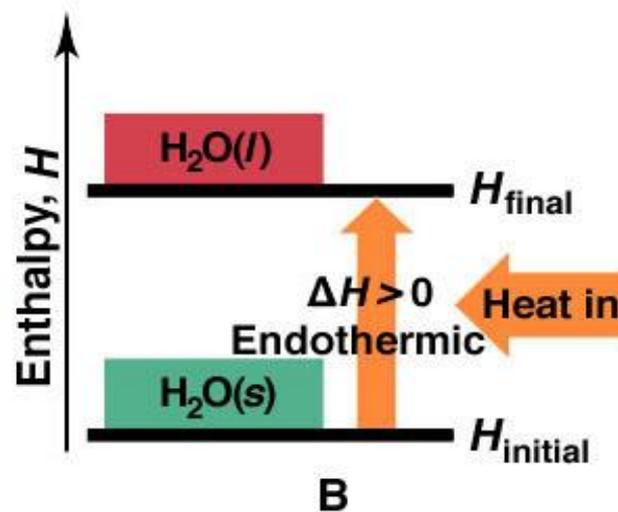
H è una funzione di stato

ΔH di reazione (ΔH_r) : $\Delta H_r = H_f$ (prodotti) – H_i (reagenti)

Ad es. per la reazione chimica

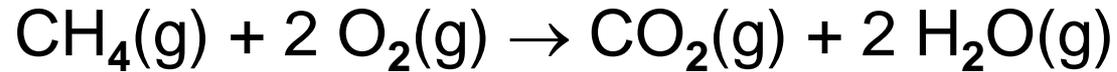


$\Delta H_r = H_f - H_i < 0$
reazione esotermica



$\Delta H_r = H_f - H_i > 0$
reazione endotermica

Per una reazione chimica



il ΔH dipende da :

- Temperatura della reazione
- Pressione di R e P
- Stato di aggregazione di R e P
- Quantità

Tutto deve essere specificato

In termochimica la reazione deve sempre essere scritta in forma di **equazione termochimica**

Equazione Termochimica : reazione chimica bilanciata in cui sono specificate **le fasi dei reagenti e dei prodotti** e il **valore di ΔH**



E' fondamentale specificare la fase in cui si trovano reagenti e prodotti



La trasformazione di H_2O da (g) a (l) è esotermica !



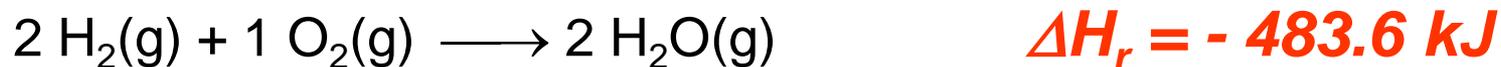
Ricordare che :

- ΔH dipende dalla fase di reagenti e prodotti



Ed inoltre che :

- ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza



L'equazione termochimica va bilanciata in modo da utilizzare i coefficienti stechiometrici minimi

Per uniformare i dati calorimetrici è conveniente considerare l'entalpia di reazione rispetto ad un insieme di **condizioni standard**

1. I valori tabulati delle entalpie di reazione fanno riferimento a un set di **condizioni standard di T e P**

- la **pressione standard** è **1 bar**.
- per la **temperatura** NON si è fissato uno standard [convenzionalmente si usa **25 °C** (298.15 K)]

2. **Stato standard di un composto chimico** in una data fase : forma stabile della sostanza pura alla pressione standard (1 bar) e ad una data T

- per un solido o un liquido puro lo stato standard corrisponde alla fase condensata stabile ad una pressione di 1 bar e alla temperatura considerata.
- per un gas lo stato standard coincide con un gas che si comporta idealmente e si trova alla pressione totale di 1 bar.
- lo stato standard per $O_2(g)$ a $P=1\text{bar}$ e $T=25\text{ °C}$ è O_2 gassoso
- lo stato standard dell'etanolo a **1 bar e 298 K** è *etanolo liquido puro*

3. L' entalpia standard di reazione , ΔH°_r , è la differenza delle entalpie molari standard dei prodotti e dei reagenti , ciascuno pesato per il suo coefficiente stechiometrico; convenzionalmente sono riferite alla T di 298.15K , per mole di sostanza

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu H_m^0(\text{prodotti}) - \sum \nu H_m^0(\text{reagenti})$$



$$\Delta_r H^0 = H_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 2H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - H_m^0(\text{CH}_4, \text{g}) - 2H_m^0(\text{O}_2, \text{g})$$

Se si brucia 1 mole di $\text{CH}_4(\text{g})$ in presenza di $\text{O}_2(\text{g})$ alla $P=1\text{bar}$ (e $T=298\text{ K}$) per formare 1 mole di $\text{CO}_2(\text{g})$ e 2moli di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $P 1\text{ bar}$ e alla stessa T , si sviluppano 890 kJ di calore.

NB. Le H assolute non si possono determinare. Si puo' invece determinare $\Delta_r H^0$ (misurare e calcolare)

NB L'entalpia standard di combustione è la variazione di entalpia standard per una reazione di **ossidazione completa** con **O₂(g)** di un composto organico, per dare **H₂O(l)** e **CO₂(g)**



$$\Delta_r H^\circ = -2220 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H^\circ = -890 \text{ kJ/mol}$$

Come si possono calcolare le entalpie di reazione $\Delta_r H^\circ$?

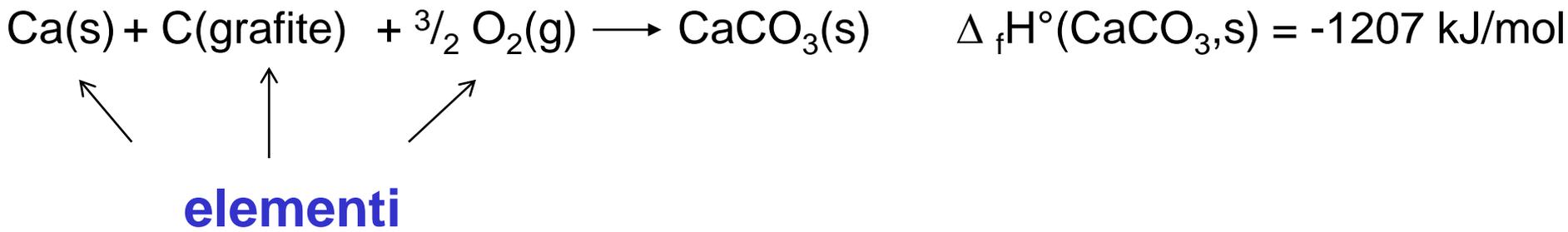
Attraverso le entalpie standard di formazione dei composti chimici.

Si definiscono:

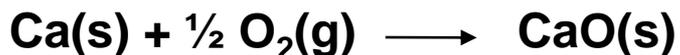
1. **Entalpia zero** : si definisce uguale a zero l'entalpia degli elementi nei loro **stati fisici piu' stabili** alla T data e alla **P standard** (stati di riferimento)

2. L' **Entalpia Standard di Formazione**, $\Delta_f H^\circ$, di un composto è la variazione di entalpia relativa alla **reazione di formazione di una mole** di composto a partire dai suoi **elementi** (componenti elementari) **nei loro stati di riferimento** (le cui entalpie sono = 0, come dal punto 1)

• esempio: reazione di formazione di $\text{CaCO}_3(\text{s})$



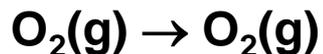
- **Entalpia standard di formazione**



$$\Delta_f H^\circ(\text{CaO,s}) = -636 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3,\text{g}) = -46.11 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$$



$\Delta_f H^\circ$ è sempre riferito alla formazione di *una mole* di prodotto

Nelle reazioni di formazione tutti i reagenti sono “elementi”, ossia hanno formalmente entalpia $H^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ$ delle reazioni di formazione si puo' considerare come l'entalpia dei composti prodotto

$\Delta_f H^\circ$ (assieme ad altri dati TD) sono tabulati per migliaia di sostanze

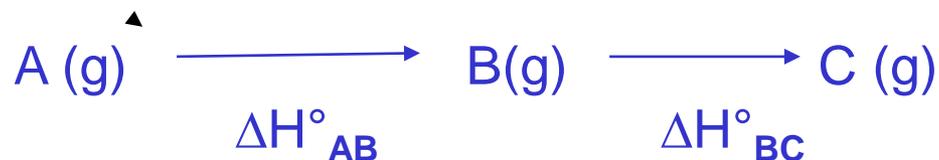
National Bureau of Standards
Tables of Chemical
Thermodynamics Properties

Table 100:K			POTASSIUM (Prepared 1979) — Continued				Table 100:K	
Substance Formula and Description	State	Molar mass g mol ⁻¹	0 K	298.15 K (25°C) and 0.1 MPa (1 bar)			S° J mol ⁻¹ K ⁻¹	C _p
			$\Delta_f H^\circ_0$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$H^\circ - H^\circ_0$		
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ mascovite	cr	398.3133	—	-5984.4	-5608.4	—	306.3	—
KZnF ₃	cr	161.4672	—	-1379.5	—	—	—	—
K ₂ ZnSO ₄	cr	335.6972	—	-2434.3	—	—	—	—
K ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	cr	371.7280	—	-3037.6	—	—	—	—
K ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	cr	443.7896	—	-4234.2	—	—	—	—
K ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6D ₂ O	cr	455.8628	—	-4284.4	—	—	—	—
KCl-ZnSO ₄	cr	235.9866	—	-1447.7	—	—	—	—
KBr-ZnSO ₄	cr	280.4426	—	-1402.9	—	—	—	—
KI-ZnSO ₄	cr	327.4380	—	-1332.2	—	—	—	—
K ₂ Zn(CN) ₄	cr	247.6456	—	-100.0	—	—	—	—
K ₂ Zn(CN) ₄	ai	247.6456	—	-162.3	-119.6	—	431.	—
K ₂ Zn(CNS) ₄	ai	375.9016	—	—	-350.1	—	—	—
KClCl ₃	cr	257.8610	—	-841.0	—	—	—	—
KClCl ₃	ai	257.8610	—	-813.4	-770.2	—	305.4	—
KCdCl ₃	cr	257.8610	—	-815.9	—	—	—	—
KCdCl ₃ ·H ₂ O	cr	275.8764	—	-1139.7	-1010.8	—	251.	—
KCl-3CdCl ₂ ·4H ₂ O	cr	696.5346	—	-2824.6	-2431.0	—	615.	—
K ₂ CdCl ₆	cr	481.5260	—	-2181.5	-2006.5	—	389.	—
KCdBr ₃	ai	391.2290	—	—	-690.8	—	—	—
KCdBr ₃ ·H ₂ O	cr	409.2444	—	-1012.9	-925.5	—	285.	—
KBr-3CdBr ₂ ·4H ₂ O	cr	1007.7266	—	-2530.9	-2234.9	—	695.	—
KCdI ₃	ai	532.2152	—	—	-542.7	—	—	—
KCdI ₃ ·H ₂ O	cr	550.2306	—	-830.1	-774.8	—	339.	—
K ₂ CdI ₄	ai	698.2216	—	-846.4	-882.4	—	531.	—
K ₂ CdI ₄ ·2H ₂ O	cr	734.2524	—	-1450.6	-1344.6	—	523.	—
K ₂ Cd(SO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O	cr	409.7503	—	-2816.04	—	—	—	—
K ₂ Cd(SO ₄) ₂ ·2CaSO ₄ ·5H ₂ O	cr	889.7274	—	-5752.2	—	—	—	—
K ₂ Hg	g	317.8960	—	61.	—	—	—	—
KHgCl ₃	cr	346.0510	—	-671.1	—	—	—	—
KHgCl ₃	ai	346.0510	—	-641.0	-592.4	—	314.	—
KHgCl ₃ ·H ₂ O	cr	346.0510	—	-643.1	—	—	—	—
KHgCl ₃ ·H ₂ O	cr	364.0664	—	-964.8	—	—	—	—
K ₂ HgCl ₄	cr	420.6060	—	-1113.8	—	—	—	—
K ₂ HgCl ₄	ai	420.6060	—	-1058.6	-1013.3	—	498.	—
K ₂ HgCl ₄	cr	420.6060	—	-1055.6	—	—	—	—
K ₂ HgCl ₄ ·H ₂ O	cr	438.6214	—	-1406.7	—	—	—	—
KHgBr ₃	cr	479.4190	—	-550.2	—	—	—	—
KHgBr ₃	ai	479.4190	—	-545.6	-542.7	—	360.	—
KHgBr ₃	ai	479.4190	—	-540.6	—	—	—	—
KHgBr ₃ ·H ₂ O	cr	497.4344	—	-850.6	—	—	—	—
K ₂ HgBr ₄	cr	598.4300	—	-963.6	—	—	—	—
K ₂ HgBr ₄	ai	598.4300	—	-935.5	-937.6	—	515.	—
K ₂ HgBr ₄	ai	598.4300	—	-925.1	—	—	—	—
K ₂ HgBr ₄	ai	598.4300	—	-926.3	—	—	—	—
KHgI ₃	cr	620.4052	—	-442.7	—	—	—	—
KHgI ₃	ai	620.4052	—	-405.0	-431.8	—	406.	—
KHgI ₃ ·H ₂ O	cr	638.4206	—	-728.0	—	—	—	—
K ₂ HgI ₄	cr	786.4116	—	-774.0	—	—	—	—
K ₂ HgI ₄	ai	786.4116	—	-739.7	-778.2	—	565.	—

Legge di Hess delle somme dei calori

H è una funzione di stato , quindi ΔH non dipende dal percorso per andare dallo stato 1 allo stato 2 : questo è espresso in termochimica dalla **legge di Hess** :

“ La variazione totale di entalpia di una reazione è uguale alla somma delle variazioni di entalpia delle reazioni nelle quali è possibile suddividere la reazione complessiva ”



$$\Delta H^\circ_{AB} = H^\circ(\text{B,g}) - H^\circ(\text{A,g})$$

$$\Delta H^\circ_{BC} = H^\circ(\text{C,g}) - H^\circ(\text{B,g})$$

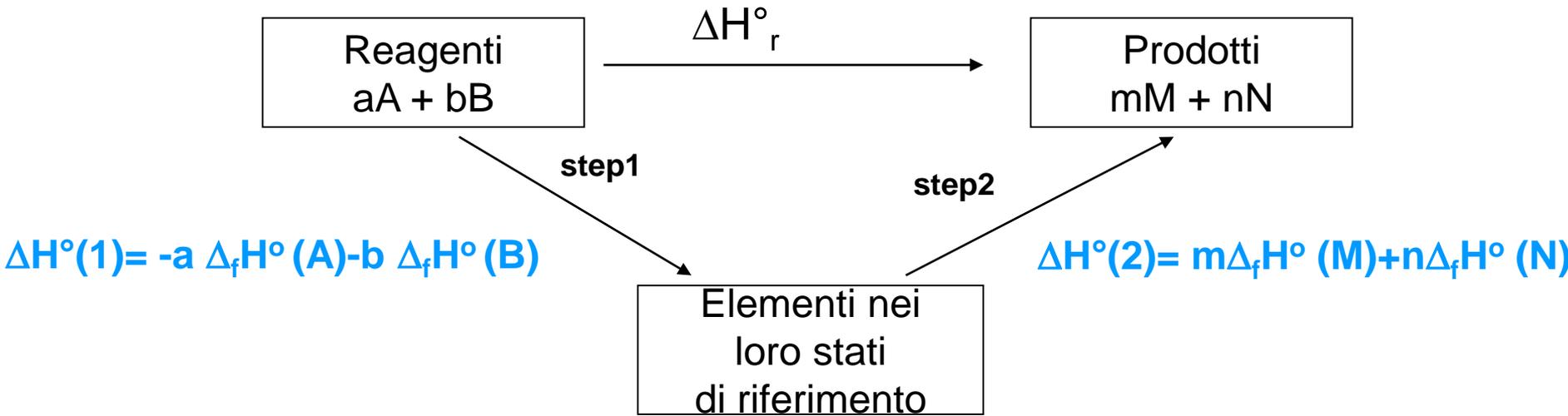
$$\Rightarrow \Delta H^\circ_{AC} = \Delta H^\circ_{AB} + \Delta H^\circ_{BC}$$

La legge di Hess è alla base dell'utilizzo dei dati termochimici

Legge di Hess per ricavare ΔH_r dai ΔH_f°



Si supponga di conoscere i ΔH_f° di R e P; il ΔH_r° si puo' ricavare scomponendo il processo in 2 step :



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) = -a \Delta_f H^\circ(A) - b \Delta_f H^\circ(B) + m \Delta_f H^\circ(M) + n \Delta_f H^\circ(N)$$

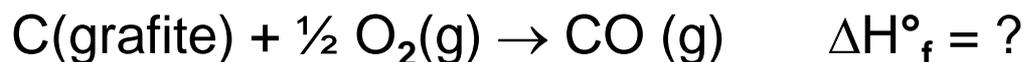
➡ l'entalpia di reazione si puo' trovare sottraendo le entalpie di formazione dei reagenti dalle entalpie di formazione dei prodotti

$$\Delta H_r^\circ = \sum v \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum v \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

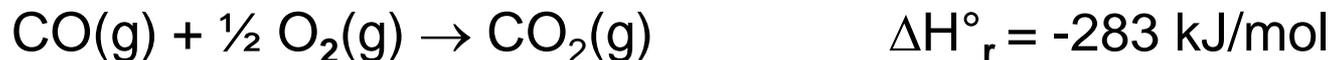
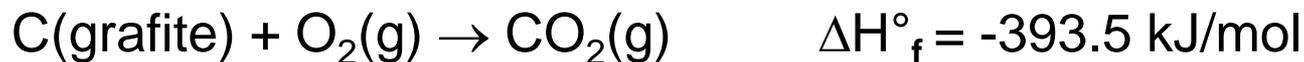
Utilizzo dei dati termochimici - esempi

(applicazione della legge di Hess)

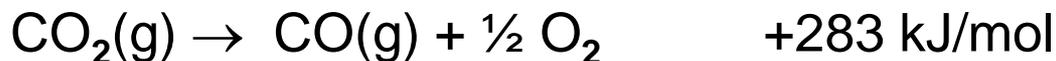
- $\Delta H_r = \sum v \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum v \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$
- Ricavare ΔH_f da ΔH_r



si possono misurare :

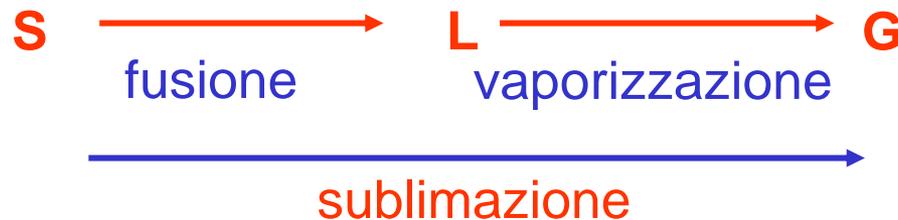


Possiamo combinare questi dati per ottenere ΔH_f° di CO



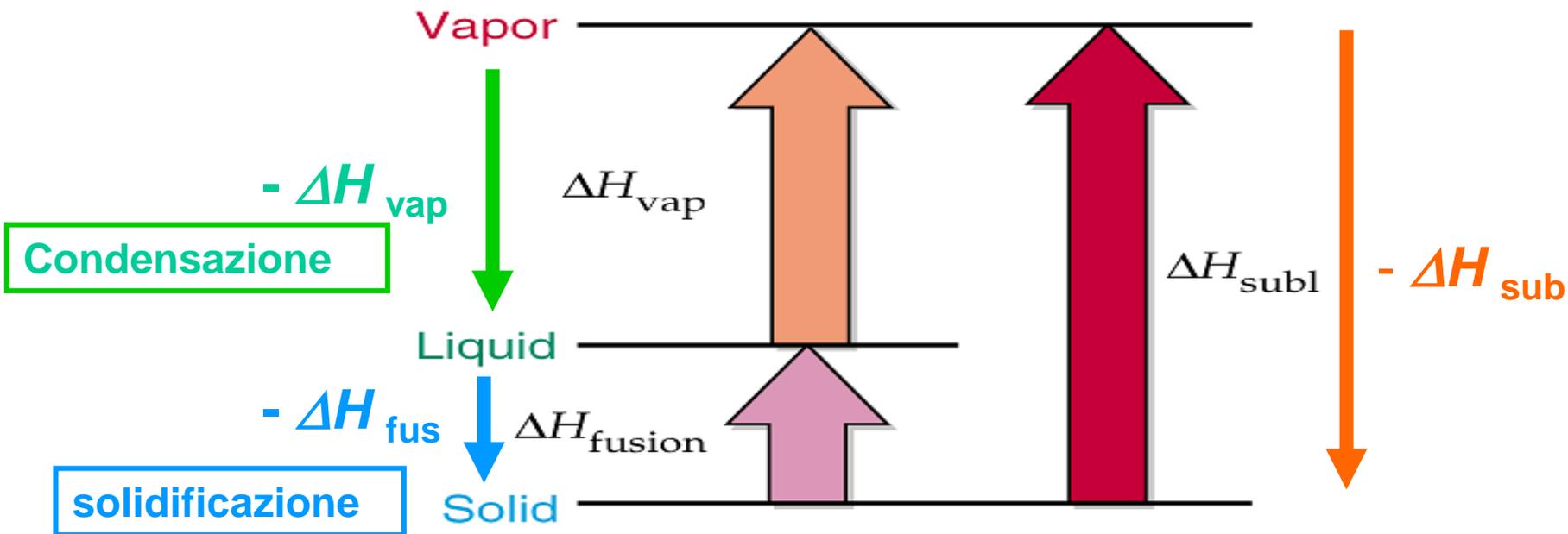
Entalpia delle transizioni di fase

- **fase** : parte della materia fisicamente e chimicamente omogenea
La fase di un sistema e' in contatto con altre parti del sistema ma separata da esse da superfici ben definite
- **transizione di fase** : passaggio **spontaneo** da una fase ad un'altra a valori **ben definiti di P e T**



Le transizioni di fase da S a L e da L a G richiedono energia per vincere le forze intermolecolari

Entalpia delle transizioni di fase : ΔH_{trs}



$$\Delta H_{\text{trs}} = H_f - H_i$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = H_{\text{vapore}} - H_{\text{liq}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{liq}} - H_{\text{sol}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = H_{\text{vapore}} - H_{\text{sol}} > 0$$

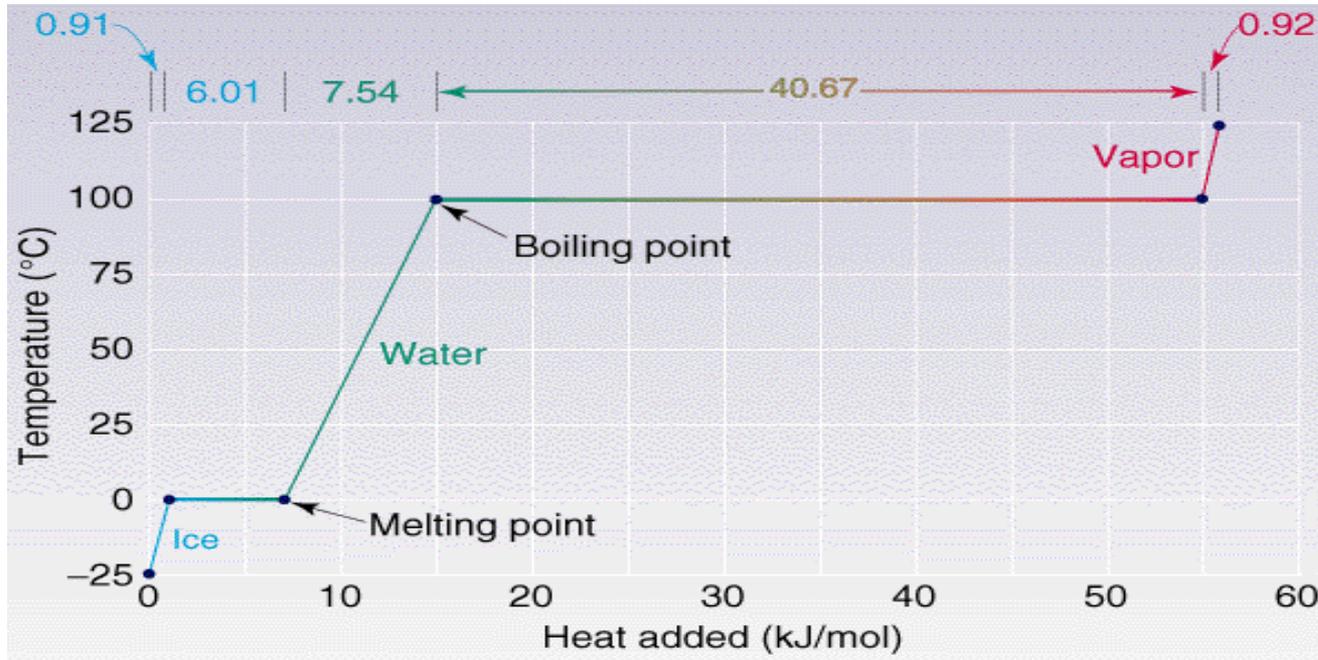
NB

$$\Delta_{\text{subl}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$$

$$\Delta H_{\text{processo inverso}} = -\Delta H_{\text{processo diretto}}$$

Profilo di calore (P = costante)

Illustra la variazione di T di una sostanza riscaldata a ritmo costante e a P costante



Durante un cambiamento di fase, la **temperatura rimane costante**; il calore assorbito (per mole di sostanza) nella transizione di fase (ad una certa T e P) è detto **calore latente**

Es. Se al ghiaccio a 0°C e a P=1atm viene ceduto del calore, il ghiaccio fonde (S→L) senza variazione di T finché tutta la sostanza non è fusa. L'entalpia (calore latente) di fusione del ghiaccio (aT=0°, P=1atm) è

$$\Delta_{fus}H = 6.01 \text{ kJ/mole}$$

La transizione di fase viene rappresentata come ***un'equazione chimica***



La Temperatura e il ΔH_{trs} della transizione di fase dipendono dalla P esercitata sul sistema.

Generalmente si considera la P atmosferica (1 atm)

Poichè le transizioni di fase avvengono a T ben precise per ogni sostanza, il ΔH_{trs} della transizione di fase è riportato ***alla temperatura alla quale la transizione di fase avviene a P=1atm***

Quando si sommano tra loro le entalpie di transizione di fase queste devono essere considerate alla **stessa temperatura** (ΔH dipende da T)



Questo vale per il ΔH di qualsiasi reazione : si possono combinare tra loro solo ΔH riferiti **alla stessa T**

Dipendenza di ΔH da T

L'effetto di T su ΔH si può predire se si conoscono le capacità termiche di reagenti e prodotti

$$\text{infatti : } (dH)_p = C_p dT$$

Per una **sostanza pura** la variazione dell'entalpia con la Temperatura è dato da:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



Se ΔT non è troppo grande , C_p si può considerare cost. con T

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Dipendenza di ΔH da T

➤ transizione di fase

L'aumento dell'entalpia molare di una sostanza pura con la T è data da:

$$dH = C_{P,m} dT$$



capacità termica molare a P cost

Nelle transizioni di fase il ΔH è generalmente riportato alla T alla quale la transizione di fase avviene

Es. : per H_2O $\Delta H_{\text{vap}} (373 \text{ K}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta H_{\text{fus}} (273 \text{ K}) = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Come si può allora calcolare ΔH_{sub} a 273 K ?

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{P,m} dT$$

$$\Delta C_{P,m} = C_{P,m}(\text{fase finale}) - C_{P,m}(\text{fase iniziale})$$

➤ generica reazione : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

sia nota $\Delta_r H$ a $T=T_1$.

Vogliamo conoscere $\Delta_r H$ a $T=T_2$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

$$\Delta C_P = \sum \nu C_{P,m}(\text{prodotti}) - \sum \nu C_{P,m}(\text{reagenti})$$

equazione di Kirchhoff della termochimica

Calorimetria

Sperimentalmente i calori di reazione vengono determinati utilizzando i **CALORIMETRI ADIABATICI**

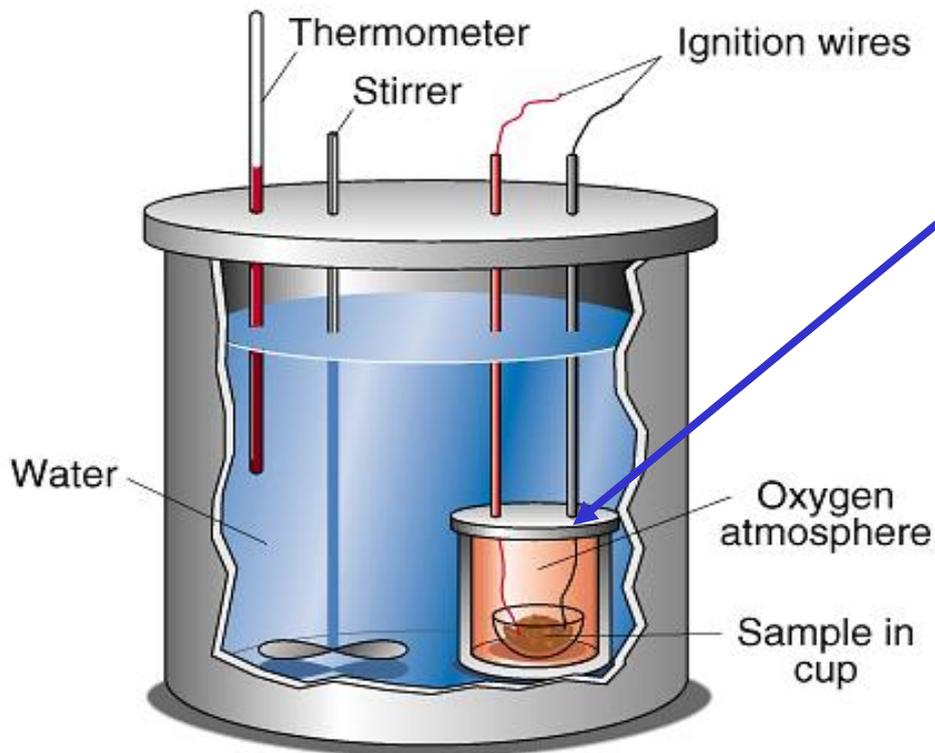
la reazione avviene in un contenitore immerso in una quantità nota di H₂O e circondato da uno **schermo adiabatico**.

⇒ il **calore non è disperso** ed è **scambiato tra il sistema (miscela di reazione) e l'ambiente (bagno di acqua)**

Il calore assorbito o ceduto durante la reazione produce una variazione della T del bagno (ΔT)

$$\Delta T = \frac{Q(\text{bagno})}{C(\text{bagno})} = -\frac{Q(\text{reaz})}{C(\text{bagno})} \begin{cases} \Delta T = -\frac{\Delta H(\text{reazione})}{C_p(\text{bagno})} \\ \Delta T = -\frac{\Delta U(\text{reazione})}{C_v(\text{bagno})} \end{cases}$$

Calorimetro adiabatico a volume costante e misura di ΔU (BOMBA CALORIMETRICA)



Il robusto recipiente centrale, "bomba", e' in grado di resistere a pressioni elevate e di non alterare il proprio volume.
La bomba viene caricata con O_2 a circa 30 atm

Il calore prodotto dalla reazione di COMBUSTIONE (esotermica) produce un aumento di T dell'acqua che viene misurato

Conoscendo la capacita' termica del calorimetro (C_v) e misurando ΔT si puo' ricavare q_v per la reazione considerata

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

Calorimetro adiabatico a pressione costante

Questo strumento è anche detto calorimetro isobarico e misura il ΔH

Il calore scambiato modifica la T dell'H₂O del calorimetro

$$\Delta T = -\frac{\Delta H(\text{reazione})}{C_p(\text{bagno})}$$

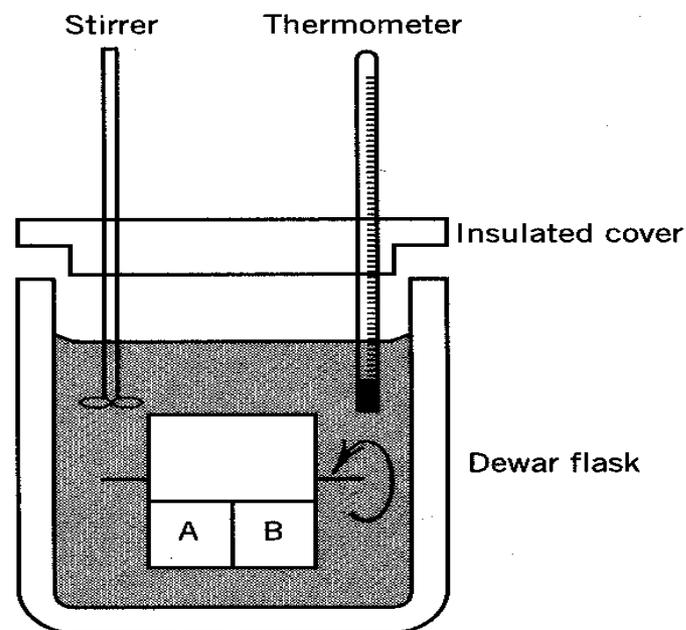
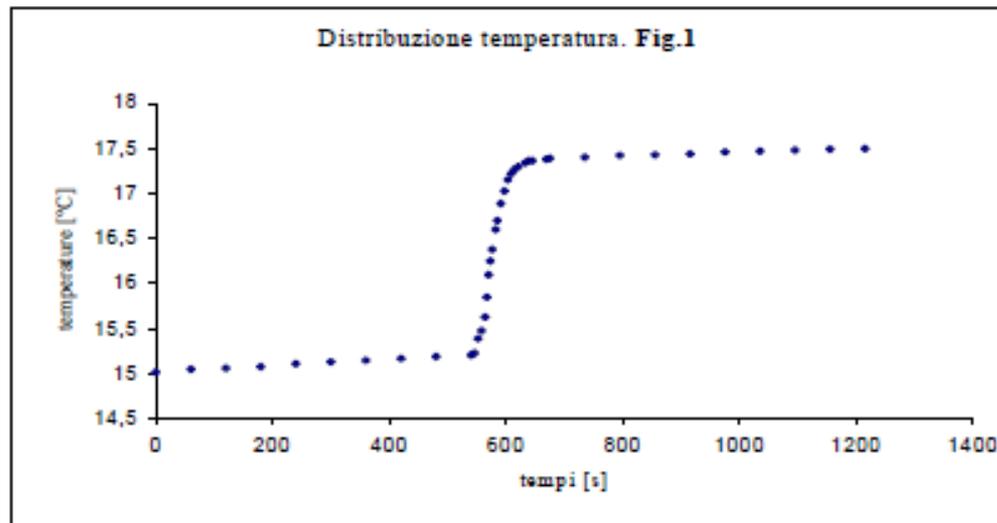


Figure 2.19 Adiabatic calorimeter operated at constant pressure. A reaction between solutions A and B is initiated by rotating the reaction vessel around the axis indicated.

Per determinare sperimentalmente l'intervallo ΔT viene costruito un **termogramma** in cui si riporta la T misurata ad intervalli regolati di tempo



Tutti gli esperimenti di calorimetria vengono condotti in due stadi

I stadio : si determina la capacità termica del calorimetro facendo avvenire una reazione con ΔU (o ΔH) noto (generalmente la reazione di combustione di acido benzoico (C_6H_5COOH) (TARATURA)



Si ricava così la **capacità termica del calorimetro C_V**

II stadio : si determina ΔU (o ΔH) incognito

$$q_V = C_V(T_f - T_i)$$

Ricordiamo la relazione tra ΔH e ΔU

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \Delta U + P\Delta V + V\Delta P\end{aligned}$$

- ΔV per un processo che coinvolge **liquidi o solidi** e' di solito piccolo. Quindi in prima approssimazione

$$\Delta H \approx \Delta U + V_i \Delta P$$

- Se si considerano invece sostanze in fase gas

allora $\Delta(PV) = \Delta(nRT)$ e $\Delta H = \Delta U + \Delta n(g) RT$