

# Termochimica : studio della variazione di entalpia nelle reazioni chimiche

generalmente le reazioni chimiche avvengono con **scambio di calore** tra sistema e ambiente in condizioni di  $P$  costante

**a  $P$  costante, il calore di reazione ,  $q_p$ , e' uguale alla variazione di entalpia  $\Delta H$  della reazione**

***calore di reazione*** : calore scambiato nella trasformazione di reagenti ad una **certa  $T$  e  $P$**  in **prodotti, alla stessa  $T$  e  $P$ .**

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

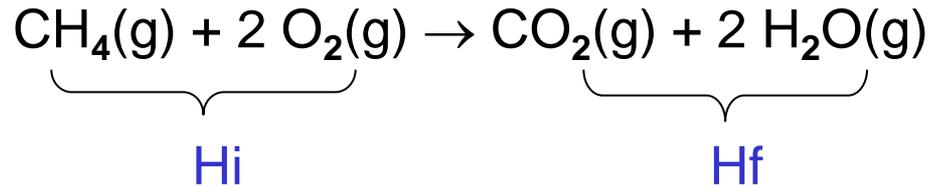
$$\Delta H < 0$$

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

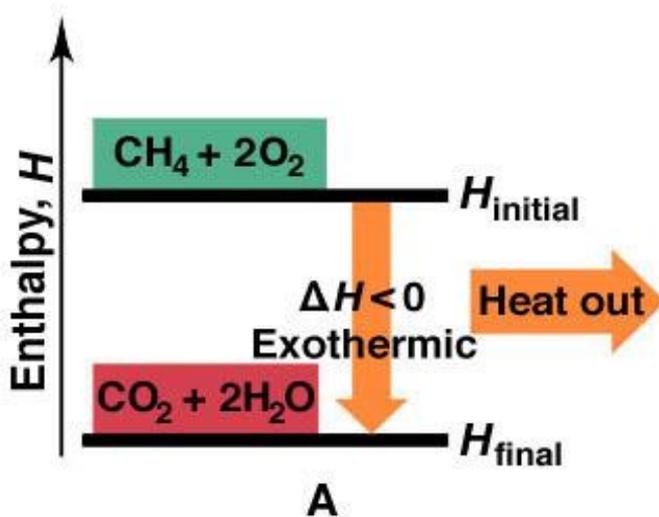
$$\Delta H > 0$$

# Entalpia di reazione ( $\Delta H_r$ )

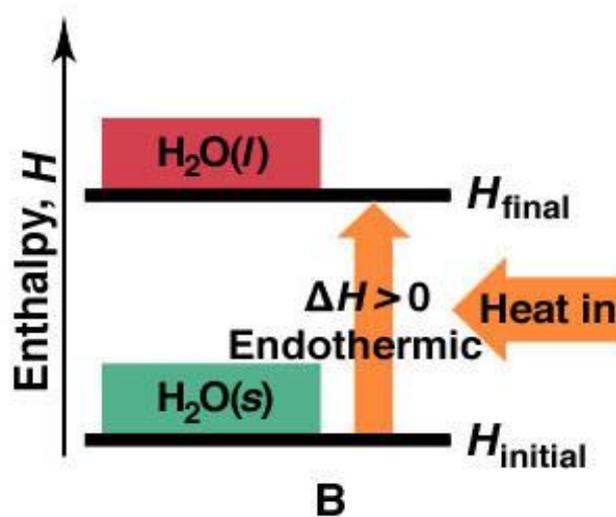
per la reazione chimica



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



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



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

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



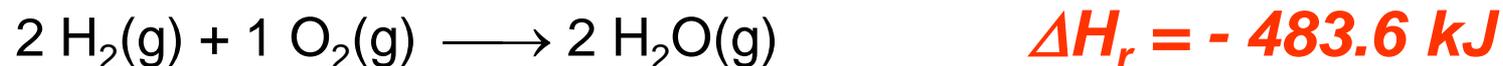
In termochimica la reazione deve sempre essere scritta in forma di equazione termochimica

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



## Ricordare che :

- $\Delta H$  è proporzionale alla quantità di sostanza



- $\Delta H$  dipende dalla fase di reagenti e prodotti



In una trasformazione chimica il  $\Delta H_r$  dipende da  $T$ ,  $P$  e dallo **stato fisico** di reagenti e prodotti. Tutto deve essere **specificato!**

Per uniformare i dati calorimetrici è conveniente considerare il calore di reazione rispetto ad un insieme di **condizioni standard**

1. I valori tabulati delle entalpie 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 ad una data T e alla pressione standard (1 bar)

- per un solido o un liquido puro lo stato standard corrisponde alla fase condensata stabile sotto una pressione totale di 1 bar 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  $1\text{ bar}$  e  $298\text{ K}$  è *etanolo liquido puro*

**3. L' entalpia standard di reazione ,  $\Delta H^\circ_r$  , 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  $\text{CO}_2(\text{g})$  2 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.  $\Delta_r H^0$  si puo' misurare**

**NB L'entalpia standard di combustione** è la variazione di entalpia standard per una reazione di **ossidazione completa** con **O<sub>2</sub>(g)** di un composto organico, per dare **H<sub>2</sub>O(l)** e **CO<sub>2</sub>(g)**



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

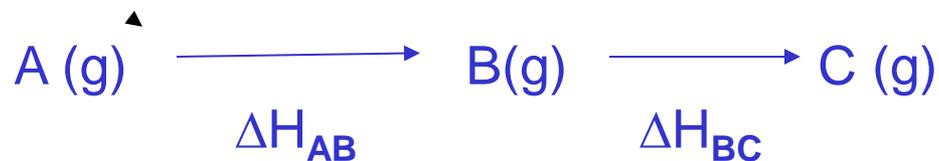


$$\Delta_r H^\circ = -890 \text{ kJ/mol}$$

## Legge di Hess delle somme dei calori

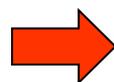
**H è una funzione di stato** , quindi  $\Delta H$  non dipende dal percorso per andare dallo stato 1 allo stato 2 : questo è espresso in termochimica dalla **legge di Hess**:

*“ 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 ”*



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

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

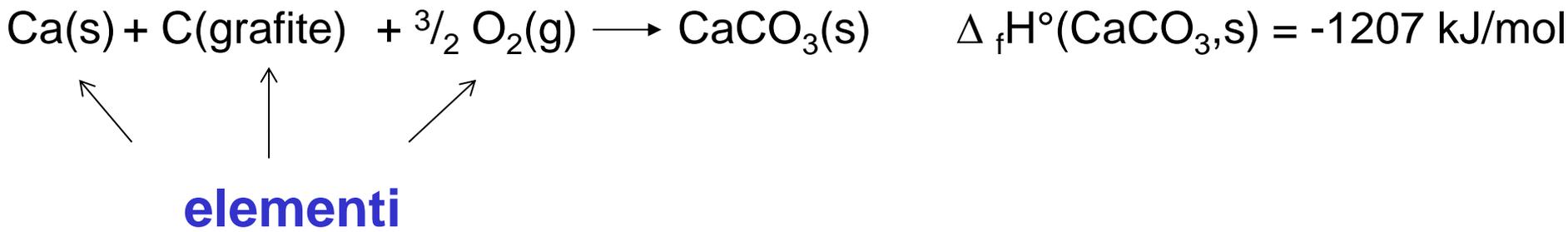
  $\Delta H_{AC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC}$

# Come si possono tabulare le entalpie standard per poter calcolare i $\Delta_r H^\circ$ ?

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  $\text{CaCO}_3(\text{s})$



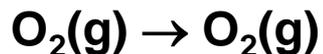
- **Entalpia standard di formazione**



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



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



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



$\Delta_f H^\circ$  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

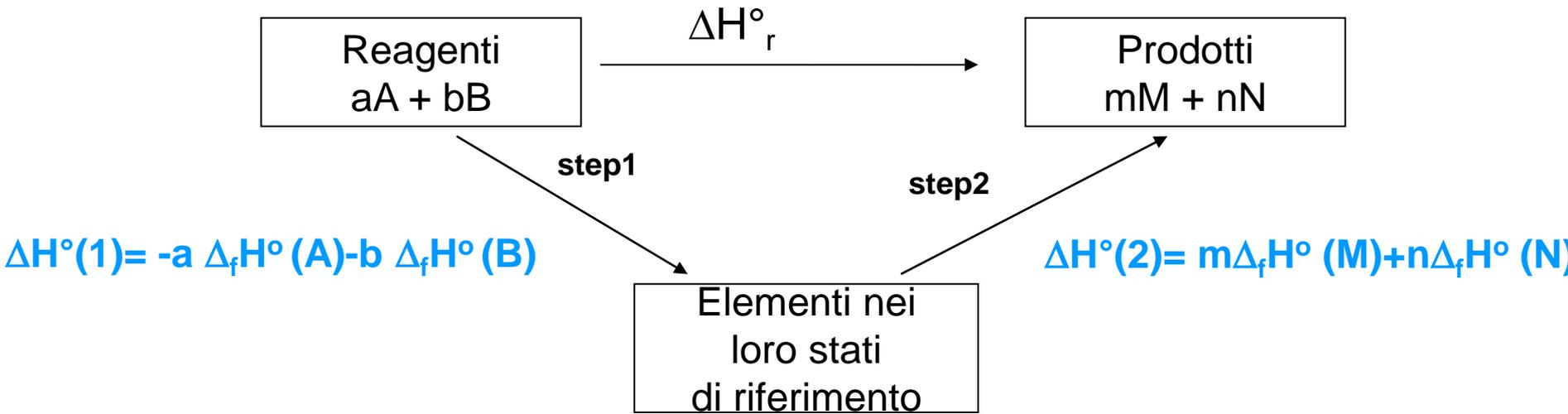
National Bureau of Standards  
Tables of Chemical  
Thermodynamics Properties

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

**Legge di Hess per ricavare  $\Delta H_r$  dai  $\Delta H_f^\circ$**



$\Delta H_r$  si pu' ricavare scomponendo il processo in 2 step :



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

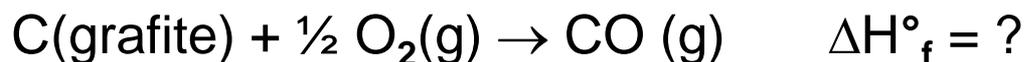
➡ l'entalpia di reazione si puo' trovare sottraendo le entalpie di formazione dei reagenti dalle entalpie di formazione dei prodotti

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

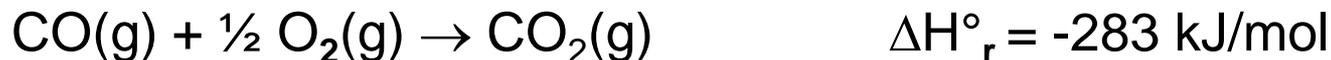
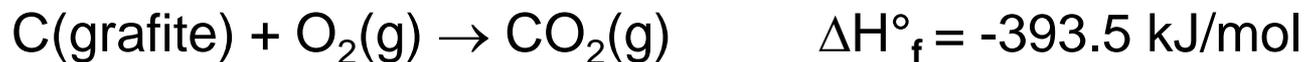
## Utilizzo dei dati termochimici - esempi

(applicazione della legge di Hess)

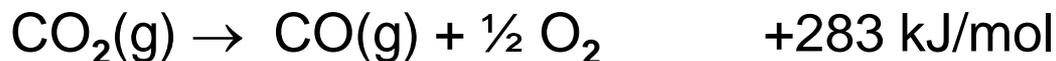
- $\Delta H_r = \sum v \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum v \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$
- Ricavare  $\Delta H_f$  da  $\Delta H_r$



si possono misurare :

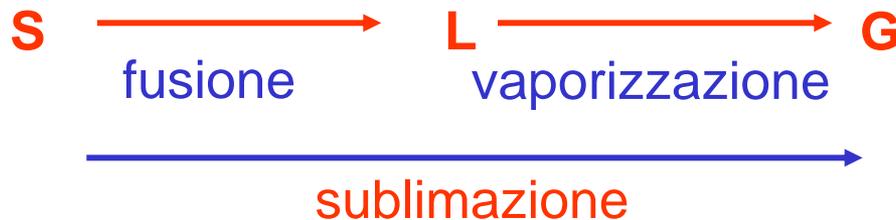


Possiamo combinare questi dati per ottenere  $\Delta H_f^\circ$  di CO



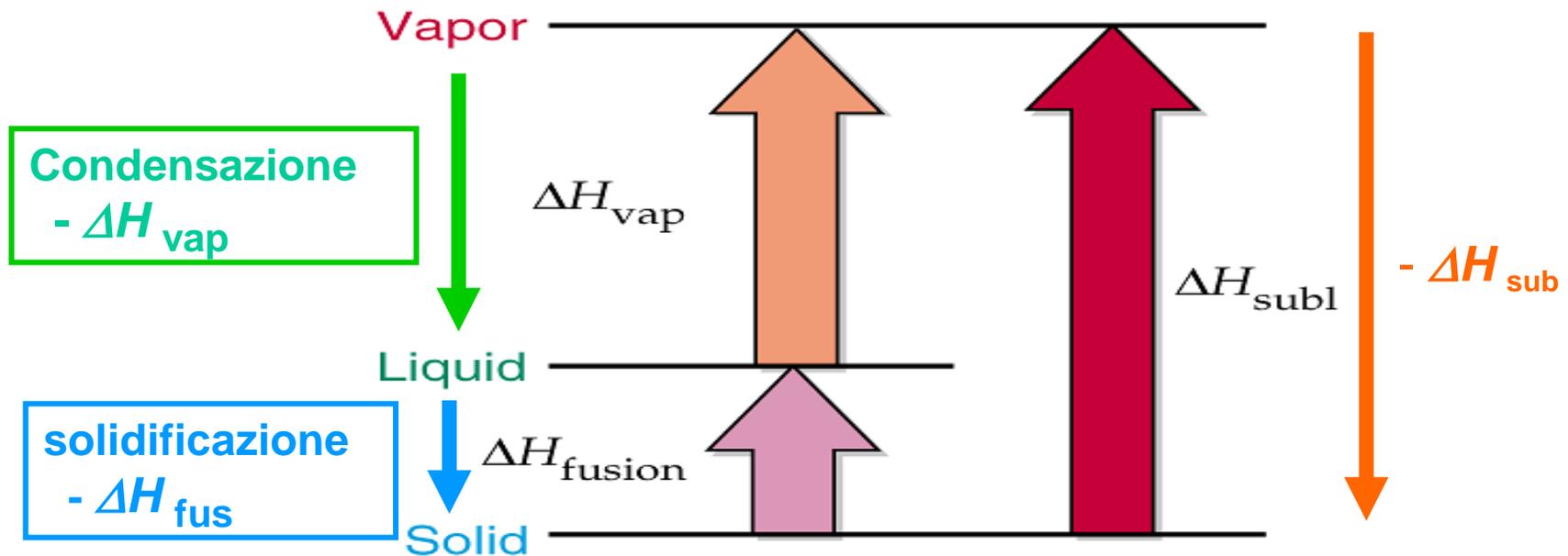
# Entalpia delle transizioni di fase

- **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 : $\Delta H_{\text{trs}}$



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

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

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

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

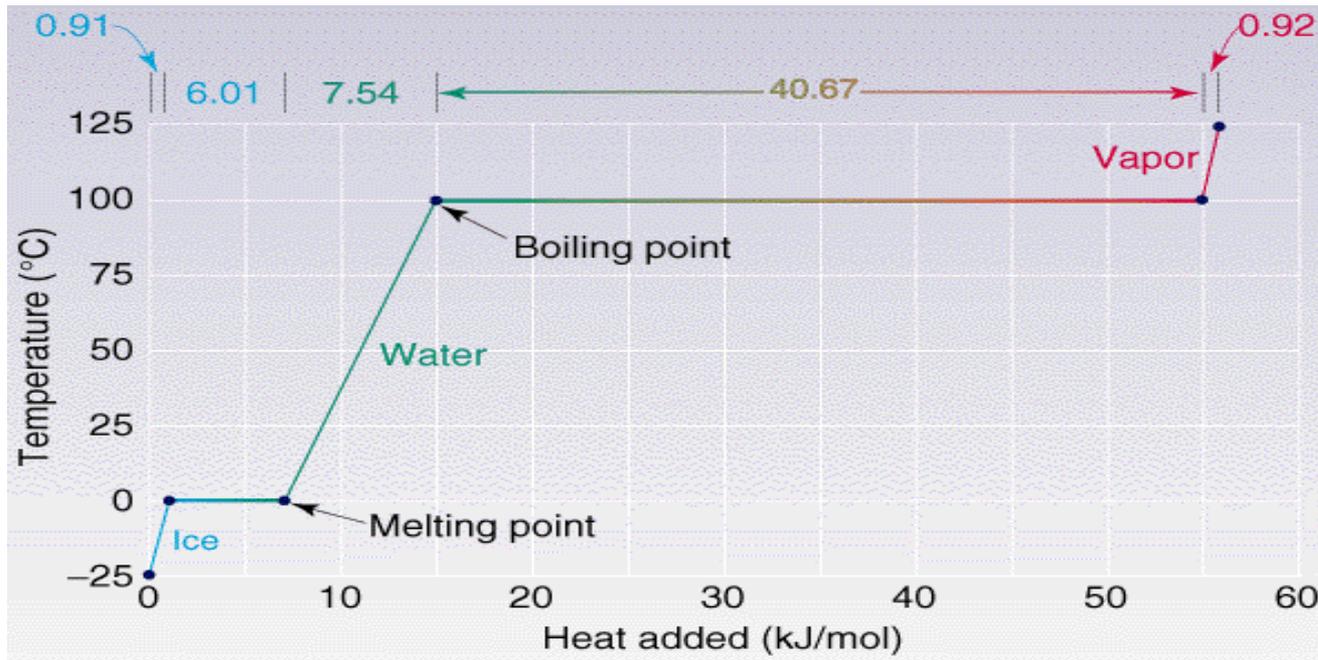
NB

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

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

# Profilo di calore (P = costante)

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 cambiamento della Temperatura del sistema.

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  $\Delta H_{\text{trs}}$  della transizione di fase dipendono dalla P esercitata sul sistema.

Generalmente si considera la P atmosferica (1 atm)

Poichè in genere le transizioni di fase avvengono a T ben precise per ogni sostanza, il  $\Delta H_{\text{trs}}$  della transizione di fase è riportato ***alla temperatura alla quale la transizione di fase avviene e a P=1atm***

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



Questo vale per il  $\Delta H$  di qualsiasi reazione : si possono sommare (sottrarre) solo  $\Delta H$  ri  $\Delta H$  feriti alla stessa T

# Variazione di $\Delta H$ con T

L'effetto di T su  $\Delta H$  si può predire se si conoscono le capacità termiche di reagenti e prodotti

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

Per una **sostanza pura** l'aumento dell'entalpia con l'aumento di T è dato da:

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



Se  $\Delta T$  non è troppo grande,  $C_p$  si può considerare cost. con T

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

# Variazione di $\Delta H$ con 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  $\Delta H$  è generalmente riportato alla T alla quale la transizione di fase avviene**

Es. : per H<sub>2</sub>O       $\Delta H_{\text{vap}} (373 \text{ K}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$

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

Come si può allora calcolare  $\Delta H_{\text{sub}}$  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 Kirchoff della termochimica

# Calorimetria

Sperimentalmente i calori di reazione vengono determinati utilizzando i CALORIMETRI ADIABATICI

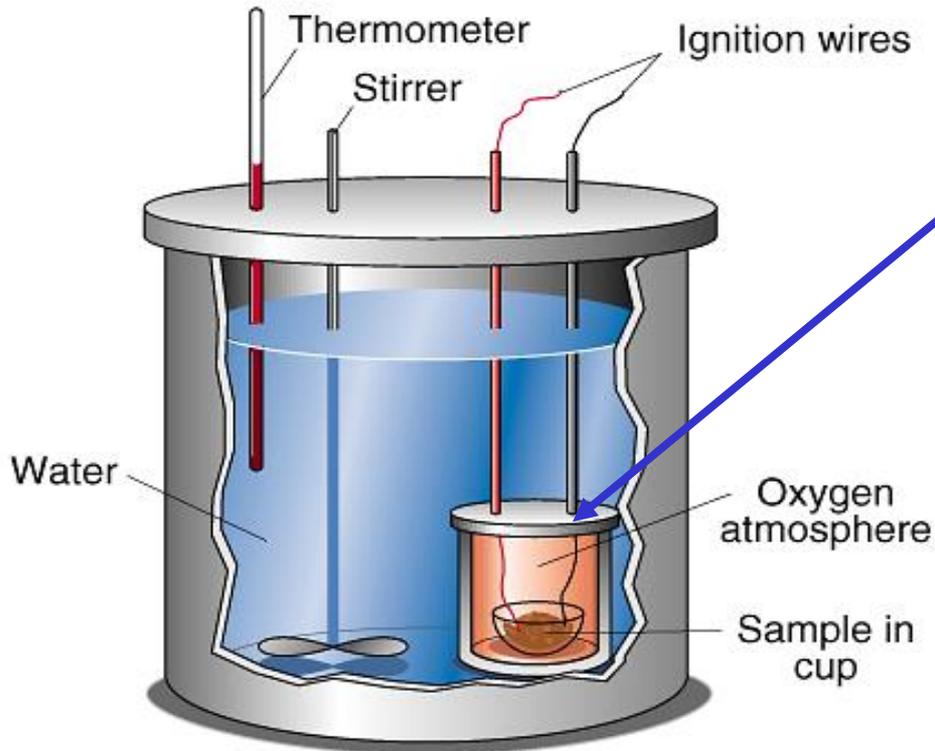
la reazione avviene in un contenitore immerso in una quantità nota di H<sub>2</sub>O e circondato da uno **schermo adiabatico**.

⇒ 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 ( $\Delta T$ )

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

# calorimetro a volume costante e misura di $\Delta U$ (BOMBA CALORIMETRICA)



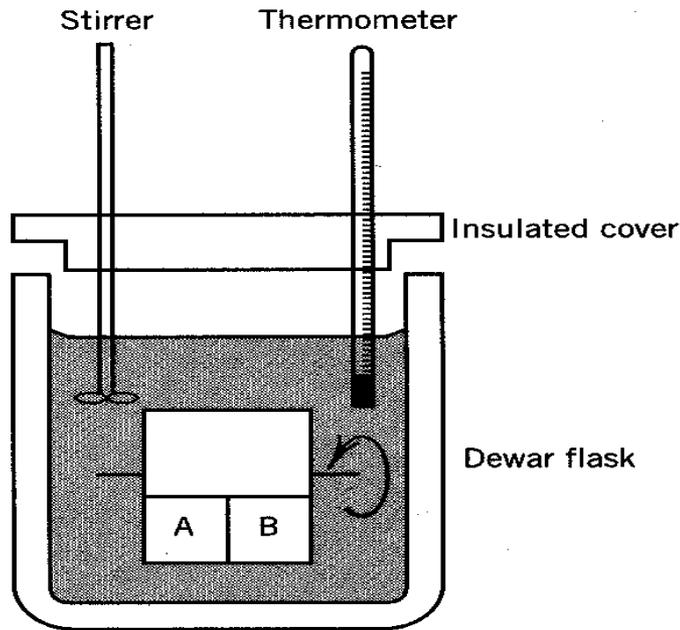
Il robusto recipiente centrale, “bomba”, e' in grado di resistere a pressioni elevate e di non alterare il proprio volume.  
La bomba viene caricata con  $O_2$  a circa 30 atm

**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  $\Delta T$  si puo' ricavare  $q_v$  per la reazione considerata

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

# Calorimetro a pressione costante e misura di $\Delta H$



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

**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.

Il calorimetro a  $P$  costante è anche detto “calorimetro delle mescolanze”.

## Ricordiamo la relazione tra $\Delta H$ e $\Delta U$

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

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

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

$\Rightarrow$  **a P costante**       $\Delta H \approx \Delta U + V_i \Delta P$

- Se si considerano invece sostanze in fase gas

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