

Chimica Fisica: trasformazioni fisiche e chimiche

Emanuele Coccia

- Lo stato standard di una sostanza e' la sostanza pura a 1 bar
- Stato fisico necessariamente da specificare (acqua liquida, vapore, ghiaccio)
- La temperatura non e' usata nella definizione di stato standard
- I dati termodinamici si riferiscono di solito alla temperatura di 298,15 K (25 C⁰)
- Fase: stato uniforme della materia (più fasi possono esistere per lo stesso stato fisico (solido): zolfo, ghiaccio...)
- Transizione di fase: trasformazione della sostanza da una fase all'altra
- Solitamente, una transizione di fase e' caratterizzata da una variazione di entalpia

Vaporizzazione di un liquido (processo endotermico)

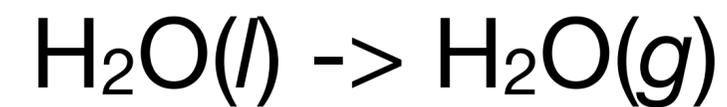


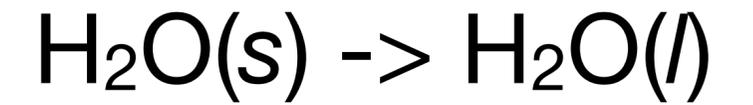
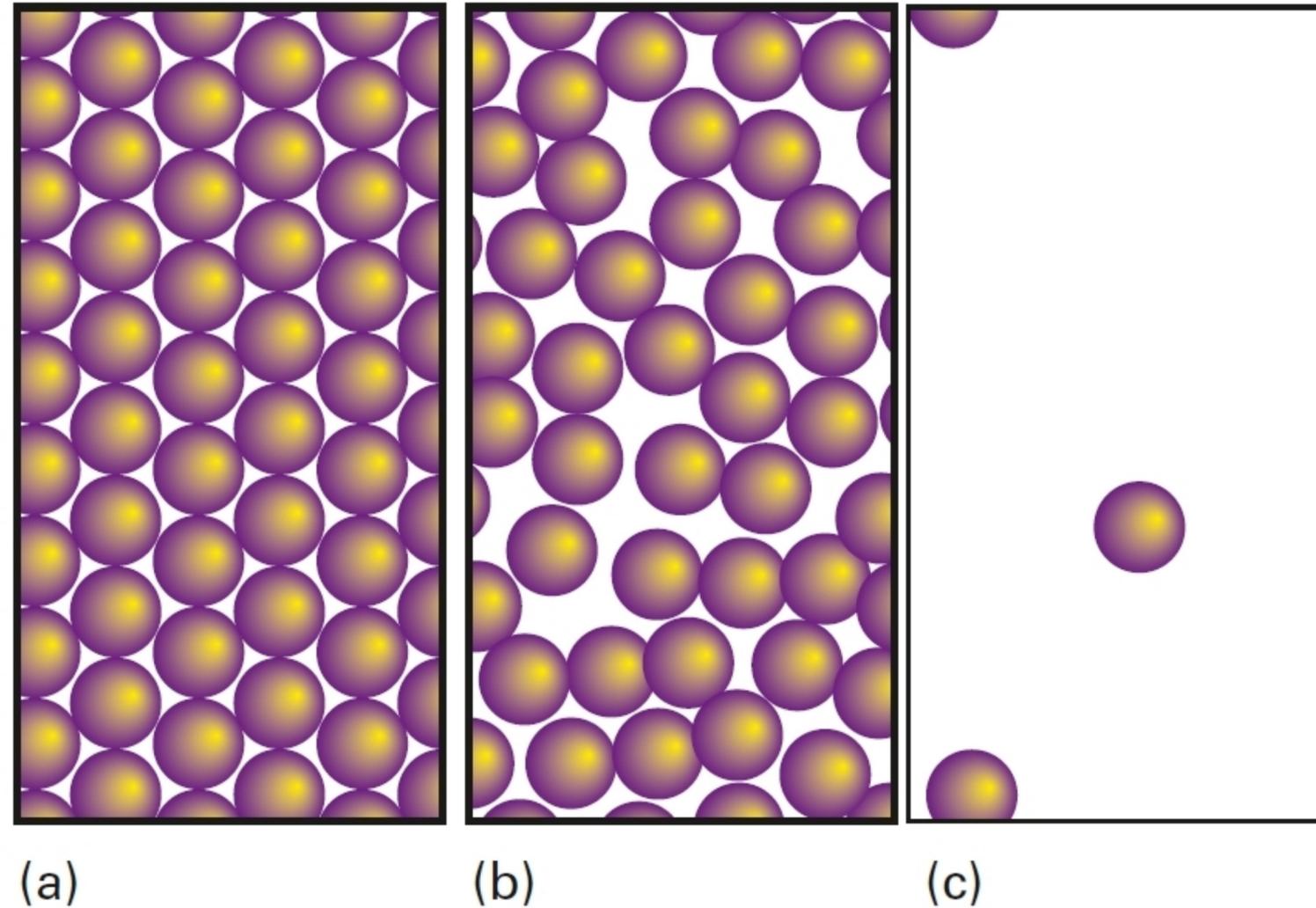
Tabella 2E.1

*Entalpie di transizione standard in corrispondenza della temperatura di transizione**

Sostanza	Punto di congelamento, T_f/K	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	Punto di ebollizione, T_b/K	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
Acqua, H_2O	273,15	6,01	373,2	40,7
Ammoniaca, NH_3	195,3	5,65	239,7	23,4
Argon, Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
Benzene, C_6H_6	278,7	9,87	353,3	30,8
Elio, He	3,5	0,02	4,22	0,08
Etanolo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	158,7	4,60	351,5	43,5
Mercurio, Hg	234,3	2,292	629,7	59,30
Metano, CH_4	90,7	0,94	111,7	8,2
Metanolo, CH_3OH	175,5	3,16	337,2	35,3
Propanone, CH_3COCH_3	177,8	5,72	329,4	29,1

*Per i valori a 298,15 K, utilizzare le informazioni nella *Sezione dati*. Le temperature di transizione sono a 1 atm, ma (salvo studi molto precisi) i valori a 1 bar differiscono in modo trascurabile.

Fusione (liquefazione) di un solido (processo endotermico)



$$\Delta_{fus}H^0 = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Figura 1 Quando un solido (a) fonde a liquido (b), le molecole si ritrovano a distanze l'una dall'altra solo leggermente maggiori, le interazioni intermolecolari sono quindi solo leggermente ridotte e vi è solo una piccola variazione di entalpia. Quando un liquido vaporizza (c), le molecole si ritrovano a distanze considerevolmente maggiori, le forze intermolecolari sono ridotte quasi a zero e la variazione di entalpia è molto maggiore.

- Condensazione e' l'opposto della vaporizzazione
- Congelamento e' l'opposto della fusione
- Nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, la variazione di entalpia del processo diretto e' l'opposto della variazione di entalpia del processo inverso

$$\Delta_{diretto}H = - \Delta_{inverso}H$$

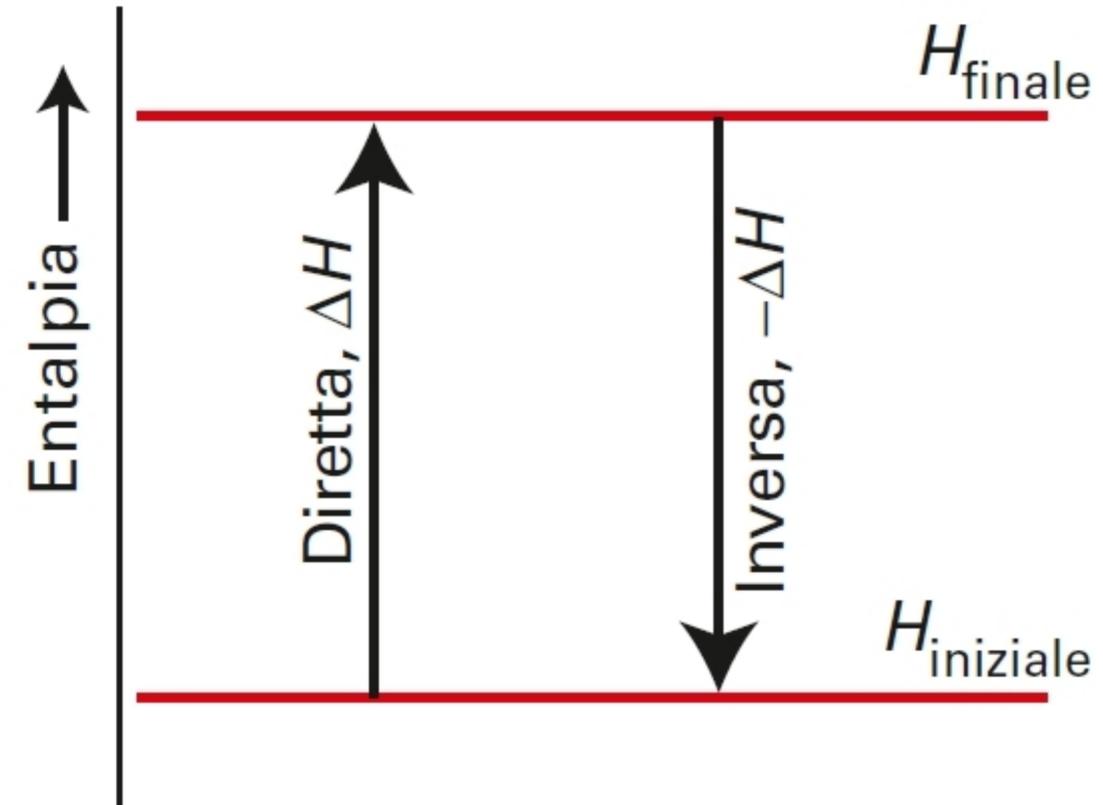


Figura 2 Un'implicazione del primo principio è che la variazione di entalpia che accompagna il processo inverso è l'opposto della variazione di entalpia del processo diretto.

La variazione complessiva di entalpia di un processo e' la somma delle variazioni di entalpia dei passaggi che compongono il processo (alla stessa temperatura)

Sublimazione: trasformazione diretta del solido in vapore (ghiaccio secco...)

$$\Delta_{sub}H^0 = \Delta_{fus}H^0 + \Delta_{vap}H^0$$

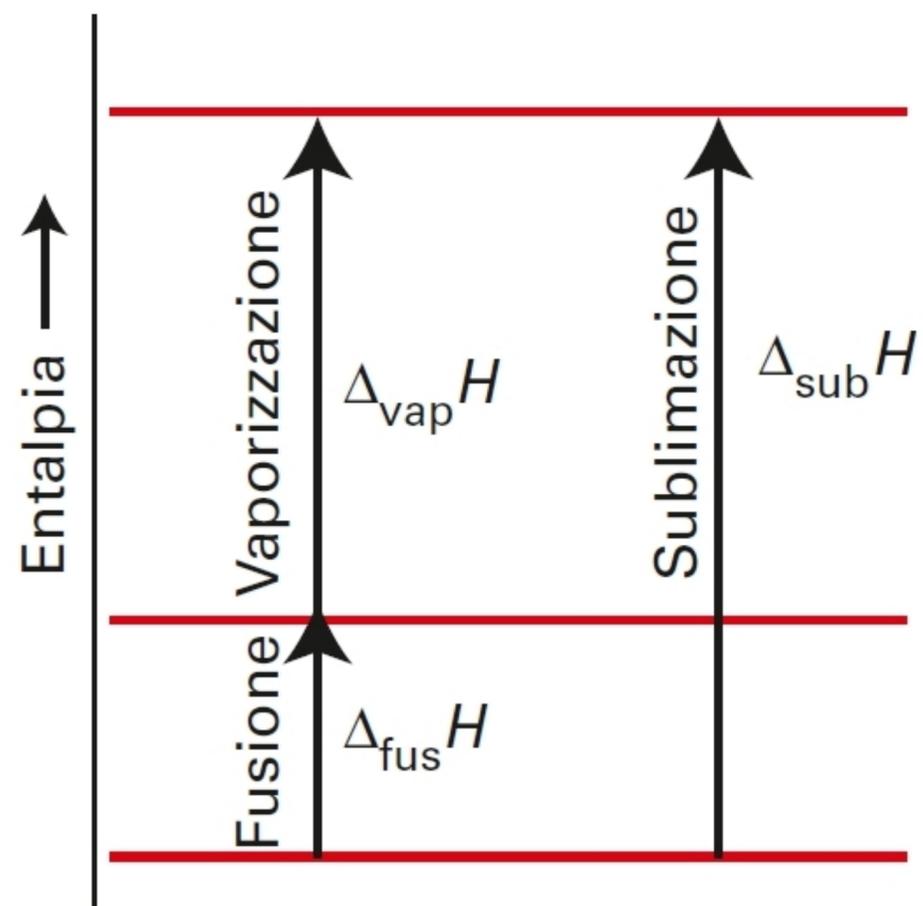


Figura 3 L'entalpia di sublimazione a una determinata temperatura è la somma delle entalpie di fusione e vaporizzazione a quella temperatura. Un'altra implicazione del primo principio è che la variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia degli ipotetici passaggi in cui il processo può essere suddiviso.

Trasformazioni chimiche: entalpia di legame (>0)



$$\Delta H^0 = N \text{ kJ/mol}$$

Tabella 2F.1

Alcune entalpie di legame, a 298,15 K, $\Delta H(AB)/(kJ \text{ mol}^{-1})$

Molecole biatomiche

H—H	436	O=O	497	F—F	155	H—F	565
		N≡N	945	Cl—Cl	242	H—Cl	431
		O—H	428	Br—Br	193	H—Br	366
		C≡O	1074	I—I	151	H—I	299

Trasformazioni chimiche: entalpia di combustione (<0)

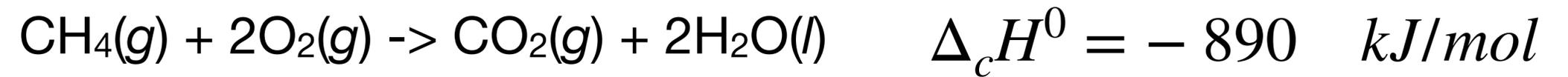


Tabella 2F.3

Entalpie di combustione standard a 298,15 K

Sostanza	$\Delta_c H^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, C ₆ H ₆ (l)	-3268
Carbonio, C(s, grafite)	-394
Etanolo, C ₂ H ₅ OH(l)	-1368
Etino, C ₂ H ₂ (g)	-1300
Glucosio, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808
Idrogeno, H ₂ (g)	-286
Isoottano*, C ₈ H ₁₈ (l)	-5461
Metano, CH ₄ (g)	-890
Metanolo, CH ₃ OH(l)	-726
Metilbenzene, C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	-3910
Monossido di carbonio, CO(g)	-283
Ottano, C ₈ H ₁₈ (l)	-5471
Propano, C ₃ H ₈ (g)	-2220
Saccarosio, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5645
Urea, CO (NH ₂) ₂ (s)	-632

Misurare le entalpie di combustione a volume o pressione costante

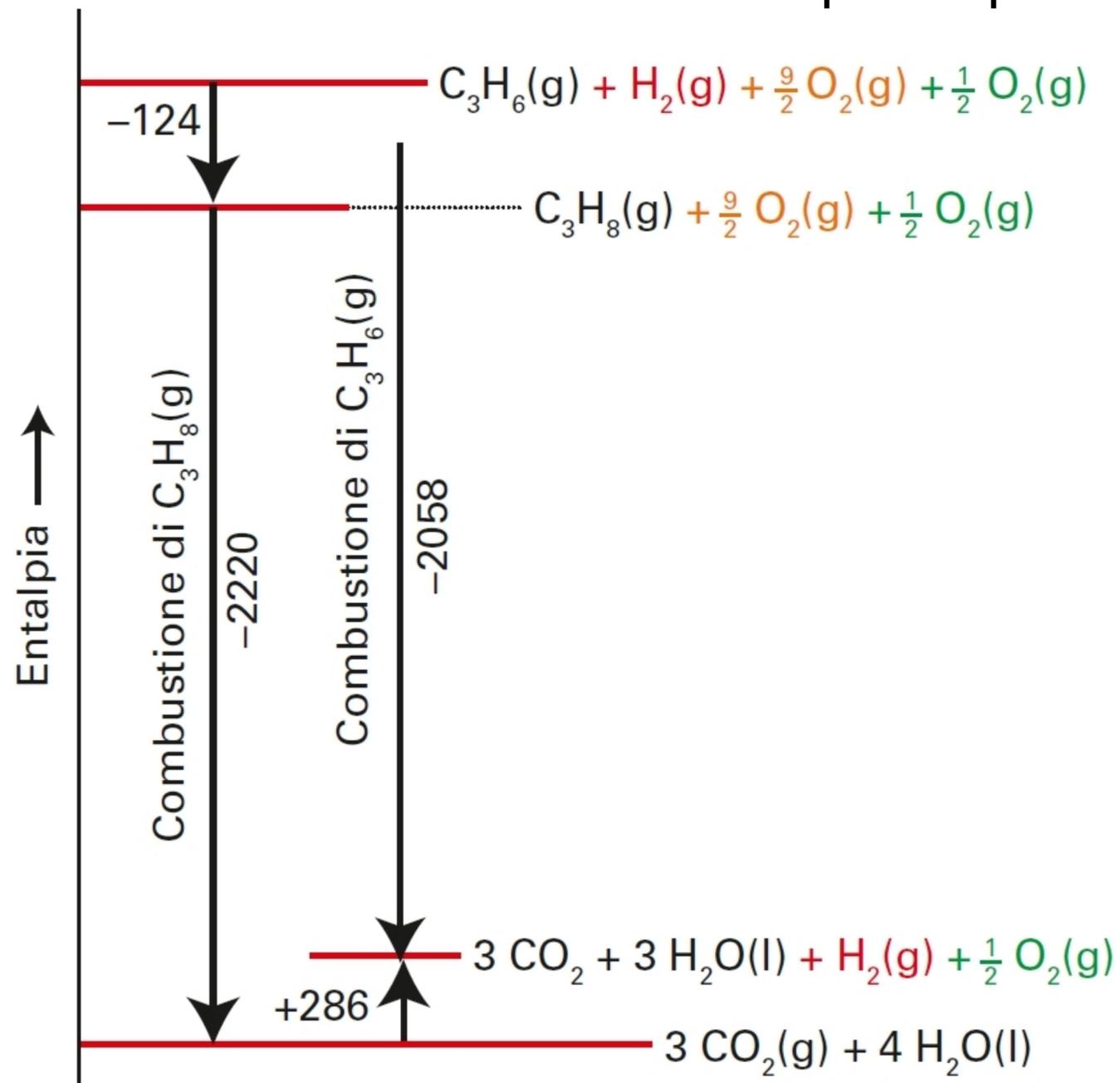
$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta \nu_{gas} RT \quad \rightarrow \quad \text{gas ideali}$$

Secondo termine trascurabile per le fasi condensate

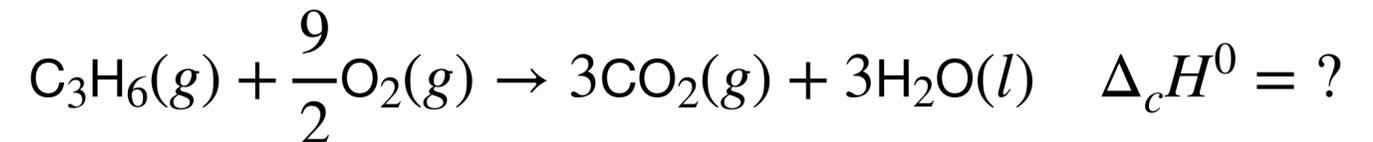
Trasformazioni chimiche: legge di Hess

$$\Delta_r H_m^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} H_{pr,m}^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} H_{re,m}^0$$

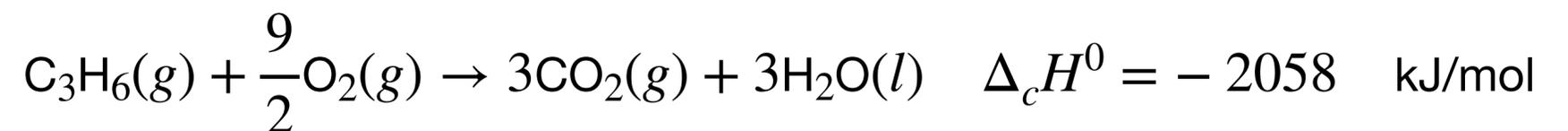
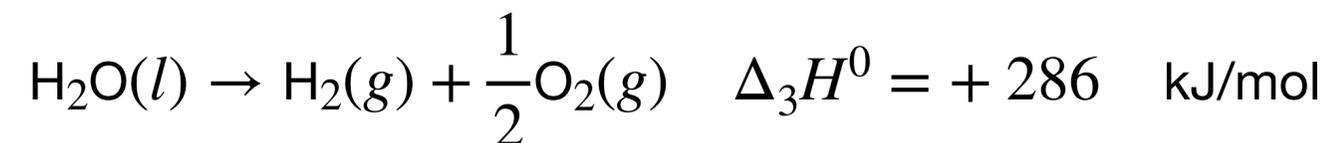
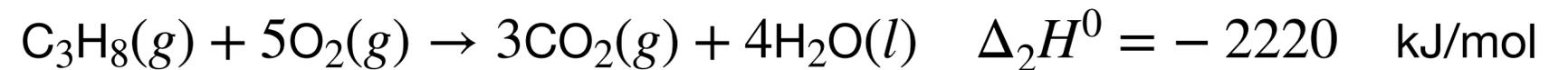
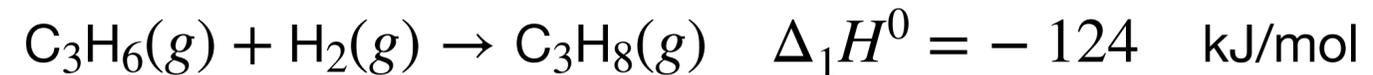
Legge di Hess: l'entalpia di reazione standard e' uguale alla somma delle entalpie di reazione standard nelle quali il processo complessivo pu` essere scomposto



Calcolo dell'entalpia standard di combustione di C_3H_6



sapendo che



$$\Delta_c H^0 = \Delta_1 H^0 + \Delta_2 H^0 + \Delta_3 H^0 = -2058 \text{ kJ/mol}$$

Trasformazioni chimiche: entalpia di formazione standard

Le entalpie assolute sono sconosciute

L'entalpia di formazione standard di una sostanza, $\Delta_f H^0$, e' l'entalpia standard, per mole di sostanza, relativa alla sua formazione dai suoi elementi negli stati di riferimento

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} \Delta_f H^0$$

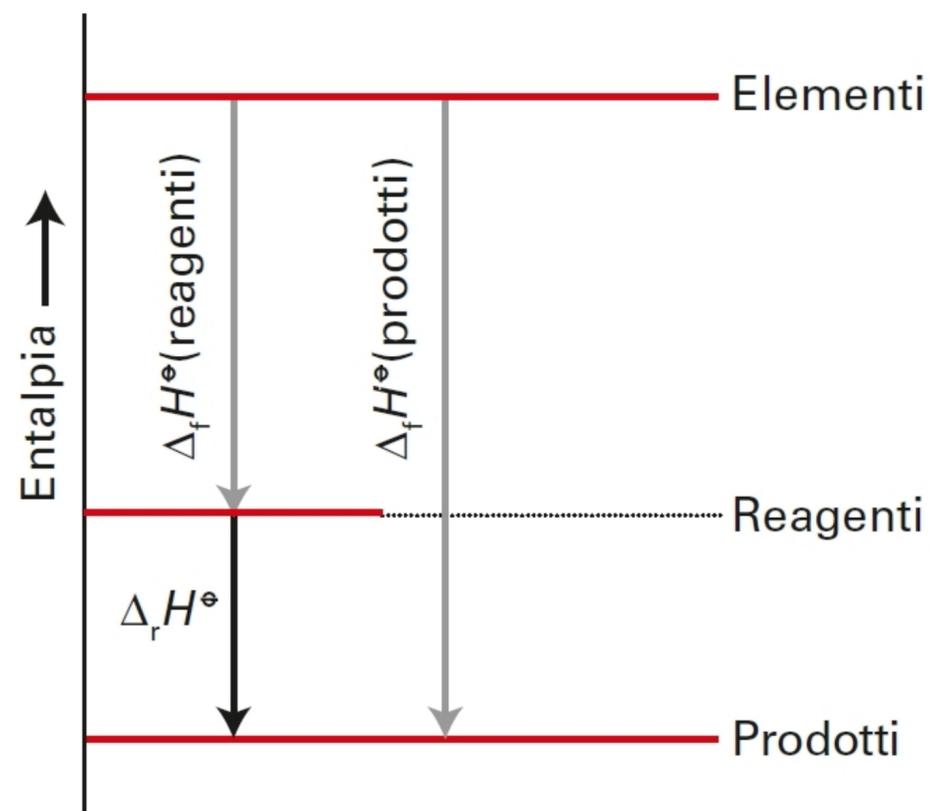


Figura 3 Un'entalpia di reazione può essere espressa come la differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e dei reagenti.

Tabella 2F.4

Stati di riferimento per alcuni elementi

Elemento	Stato di riferimento*
Arsenico	Arsenico grigio
Azoto	Gas
Bromo	Liquido
Carbonio	Grafite
Fosforo	Fosforo bianco
Idrogeno	Gas
Iodio	Solido
Mercurio	Liquido
Ossigeno	Gas
Stagno	Stagno bianco, stagno α
Zolfo	Zolfo rombico

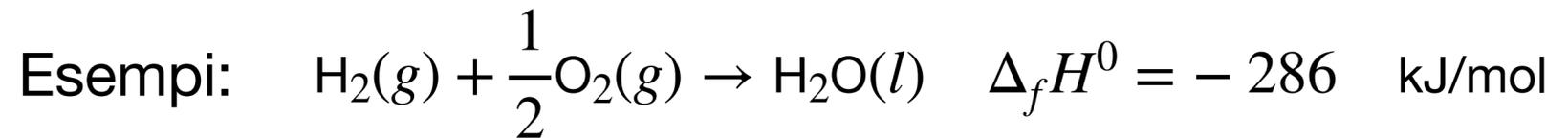
*A 298,15 K e 1 bar.

Trasformazioni chimiche: entalpia di formazione standard

Tabella 2F.5

Entalpie di formazione standard a 298,15 K*

Sostanza	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Composti inorganici</i>	
Acido cloridrico, HCl(g)	-92,31
Acido fluoridrico, HF(g)	-271,1
Acido nitrico, HNO ₃ (l)	-174,10
Acido solfidrico, H ₂ S(g)	-20,63
Acido solforico, H ₂ SO ₄ (l)	-813,99
Acqua, H ₂ O(l)	-285,83
H ₂ O(g)	-241,82
Ammoniaca, NH ₃ (g)	-46,11
Anidride carbonica, CO ₂ (g)	-393,51
Cloruro di sodio, NaCl(s)	-411,15
Diossido di azoto, NO ₂ (g)	+33,18
Diossido di zolfo, SO ₂ (g)	-296,83
Disolfuro di carbonio, CS ₂ (l)	+89,70
Monossido di azoto, NO(g)	+90,25
Monossido di carbonio, CO(g)	-110,53
Monossido di diazoto, N ₂ O(g)	+82,05
Nitrato di ammonio, NH ₄ NO ₃ (s)	-365,56
Tetrossido di diazoto, N ₂ O ₄ (g)	+9,16
Triossido di zolfo, SO ₃ (g)	-395,72



Composti organici

Benzene, C ₆ H ₆ (l)	+49,0
Etano, C ₂ H ₆ (g)	-84,68
Etanolo, C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69
Etene, C ₂ H ₄ (g)	+52,26
Etino, C ₂ H ₂ (g)	+226,73
Glucosio, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
Metano, CH ₄ (g)	-74,81
Metanolo, CH ₃ OH(l)	-238,86
Saccarosio, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2222

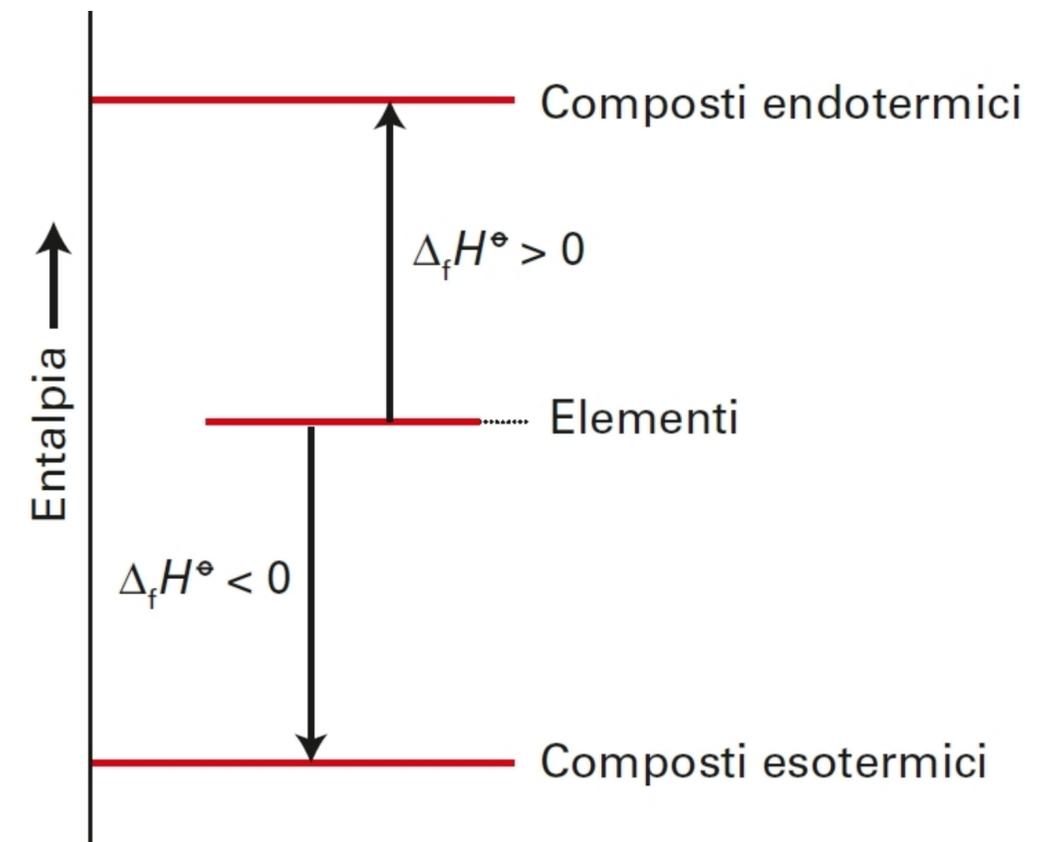
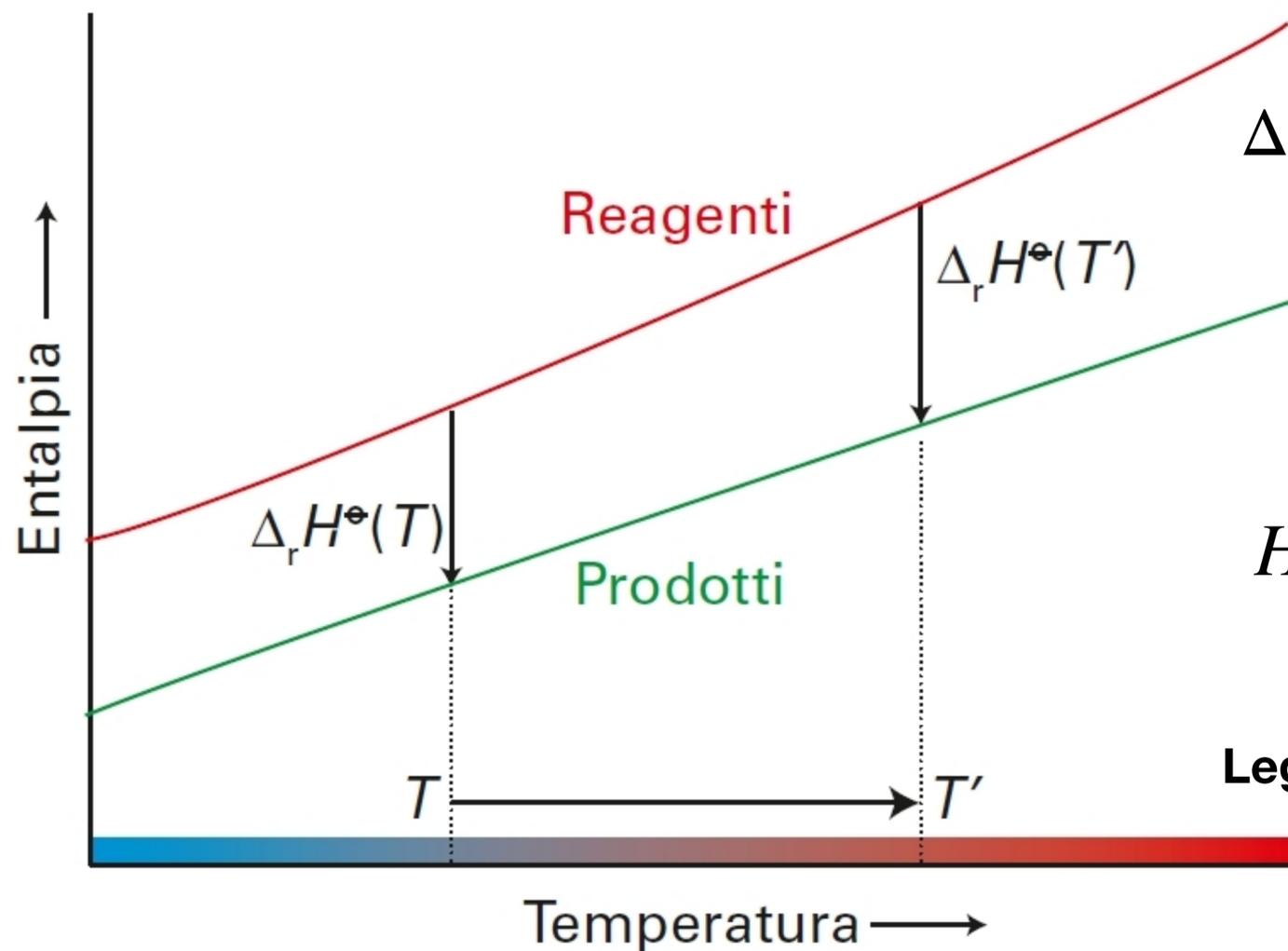


Figura 4 L'entalpia di formazione si comporta come una sorta di "altitudine" termochimica del composto rispetto al "livello del mare" definito dagli elementi da cui è formato. I composti endotermici hanno entalpie di formazione positive; i composti esotermici hanno energie di formazione negative.

Come varia $\Delta_r H^0$ con la temperatura



$$\Delta_r H^0(T) = H_m^0(\text{H}_2\text{O}, l, T) - \{H_m^0(\text{H}_2, g, T) + 1/2H_m^0(\text{O}_2, g, T)\}$$

$$\Delta_r H^0(T') = H_m^0(\text{H}_2\text{O}, l, T') - \{H_m^0(\text{H}_2, g, T') + 1/2H_m^0(\text{O}_2, g, T')\}$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T = C_p(T' - T)$$

$$H_m^0(\text{H}_2\text{O}, l, T') = H_m^0(\text{H}_2\text{O}, l, T) + C_{p,m}^0(\text{H}_2\text{O}, l)(T' - T)$$

Legge di Kirchhoff $\Delta_r H^0(T') = \Delta_r H^0(T) + \Delta C_{p,m}^0(T' - T)$

Figura 5 L'entalpia di una sostanza aumenta con la temperatura. Pertanto, se l'entalpia totale dei reagenti aumenta di una quantità diversa da quella dei prodotti, l'entalpia di reazione cambierà con la temperatura. La variazione di entalpia di reazione dipende dalle pendenze delle due curve e quindi dalle capacità termiche delle sostanze.

$$\Delta C_{p,m}^0 = \sum_{\text{prodotti}} \nu_{pr} C_{p,m}^0 - \sum_{\text{reagenti}} \nu_{re} C_{p,m}^0$$

La variazione della capacità termica è assunta indipendente dalla temperatura