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

Generalmente questi processi chimici (**che chiameremo genericamente reazioni**) avvengono con **scambio di calore** tra sistema e ambiente in condizioni di **P costante**

Ricordiamo che il calore scambiato *a P costante* e' uguale alla variazione di entalpia del processo

$$\Delta H = q_P$$

- **Processo esotermico** : durante il processo si sviluppa calore che viene ceduto all'ambiente

$$\Delta H < 0$$

- **Processo endotermico** : durante il processo il calore viene assorbito dal sistema (ceduto dall'ambiente al sistema)

$$\Delta H > 0$$

I processi che considereremo nel seguito sono le reazioni chimiche e le trasformazioni di fase

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)

contenuto entalpico dei prodotti — contenuto entalpico dei reagenti

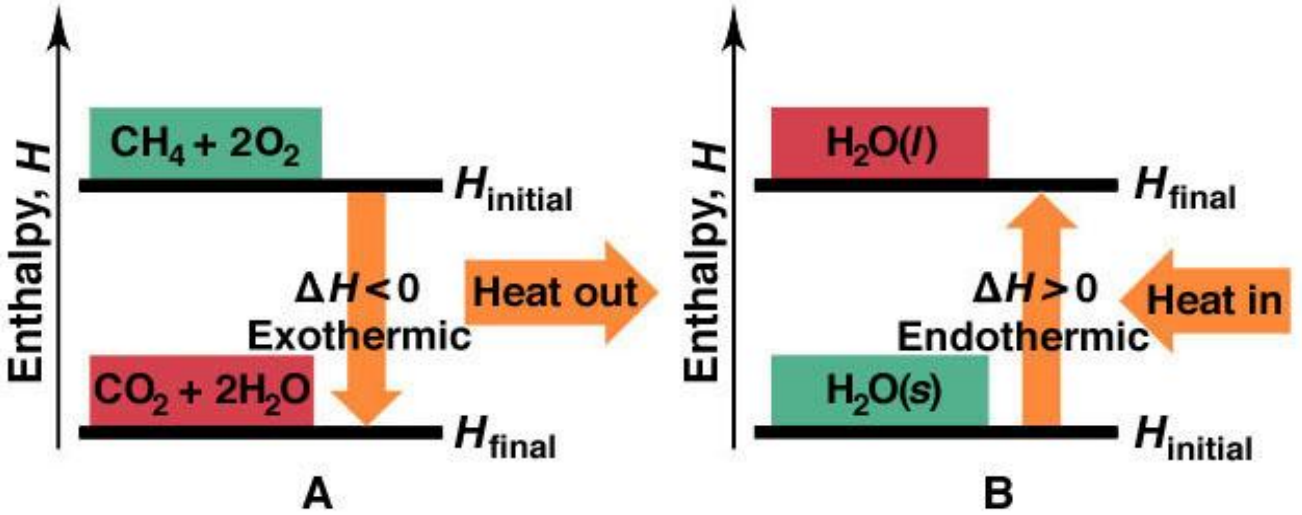
Esempi

$$\underbrace{CH_4(g) + 2\,O_2(g)}_{H_i} \rightarrow \underbrace{CO_2(g) + 2\,H_2O(g)}_{H_f}$$

$$\underbrace{H_2O(s)}_{H_i} \rightarrow \underbrace{H_2O(l)}_{H_f}$$

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

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



Per una generica reazione chimica il valore di **ΔH dipende da**:

a) Stato di aggregazione di R e P
b) Quantità di R e P (H è una proprietà estensiva)
c,d) Temperatura e pressione a cui avviene le reazione (T,P di reagenti e prodotti)

Tutto deve essere specificato

a) 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 (stato di aggregazione); viene anche riportato il valore di ΔH (riferito a specifici valori di T e P)

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H_r = -802\ kJ/mol$$

Perché è fondamentale specificare la fase in cui si trovano reagenti e prodotti: confrontiamo i valori di ΔH per la reazione di combustione del metano

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$ $\quad \Delta_r H = -802$ kJ/ mol

$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l)$ $\quad \Delta_r H = -890$ kJ/ mol

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

b) ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza

$H_2(g) + {}^1/_2\ O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ $\quad \Delta H_r = -241.8$ kJ/mol

$2\ H_2(g) + 1\ O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$ $\quad \Delta H_r = -483.6$ kJ

In generale **un 'equazione termochimica va bilanciata in modo da utilizzare coefficienti stechiometrici minimi** (per fare riferimento ai valori standard di ΔH che sono tabulati)

c,d) anche la pressione e la temperatura influenzano i valori di ΔH e devono essere specificati

Per tener conto di tutti i parametri che devono essere specificati e 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 (o di riferimento) 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 composto puro in fase **solida o liquida** lo stato standard corrisponde alla **fase condensata stabile alla pressione di 1 bar e alla temperatura considerata**.
• per un composto in fase **gas** lo stato standard corrisponde ad un **gas che si comporta idealmente e si trova alla pressione totale di 1 bar.**

- lo stato standard per l'ossigeno a P=1bar e T=25 °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 , $\Delta H°_r$ è la differenza tra le entalpie molari standard dei prodotti e quelle dei reagenti , ciascuno moltiplicato per il suo coefficiente stechiometrico; convenzionalmente sono riferite alla T di 298.15K , per mole di sostanza

Ad esempio :

CH_4 (g) + 2O_2 (g) → CO_2 (g) + 2H_2O(l) ΔH^o = - 890 kJ/mol

$$\Delta_r H^0 = H_m^0(CO_2, g) + 2H_m^0(H_2O, l) - H_m^0(CH_4, g) - 2H_m^0(O_2, g)$$

Se si brucia 1 mole di CH_4 (g) in presenza di O_2 (g) alla P=1bar (e T=298 K) per formare 1 mole di CO_2 (g) e 2moli di H_2O (l) a P 1 bar e alla stessa T, si sviluppano 890 kJ di calore.

Nota. Tra le entalpie standard di reazione ricordiamo in particolare:
l'entalpia standard di combustione ΔH_c^o che si riferisce alla combustione completa di una mole di un composto organico per formare CO_2 e H_2O

$C_6H_{12}O_6$(s) +6O_2(g) → 6CO_2(g) + 6H_2O(l) ΔH_c^o = -2808 kJ/mol

NB. Le H assolute non si possono determinare, si possono determinare solo variazioni di entalpia, ΔH

introduciamo le **entalpie delle reazioni di formazione $\Delta H_f°$** dei composti chimici

L' ***Entalpia Standard di Formazione***, $\Delta_f H°$, 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

- esempio: reazione di formazione di $CaCO_3(s)$

$$Ca(s) + C(grafite) + {}^3/_2\, O_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) \qquad \Delta_f H°(CaCO_3,s) = -1207\ kJ/mol$$

elementi

L'entalpia degli elementi nei loro stati di riferimento è convenzionalmente posta **uguale a *zero***

Ogni composto è considerato nel suo stato standard (ricordiamo che è la forma stabile della sostanza pura alla P standard (1 bar) e ad una T di riferimento

Nelle reazioni di formazione tutti i **reagenti sono "elementi",** ossia hanno formalmente entalpia H° = 0

$\Rightarrow \Delta H°$ delle reazioni di formazione si puo' considerare come l'entalpia dei composti prodotto della reazione di formazione

Esempi di reazioni di formazione

$Ca(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CaO(s)$ **$\Delta_f H°(CaO,s) = -636$ kJ/mol**

$\frac{1}{2} N_2(g) + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ **$\Delta_f H°\ (NH_3,g) = -46.11$ kJ/mol**

$O_2(g) \rightarrow O_2(g)$ **$\Delta_f H°\ (O_2) = 0$**

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

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

National Bureau of Standards Tables of Chemical Thermodynamics Properties

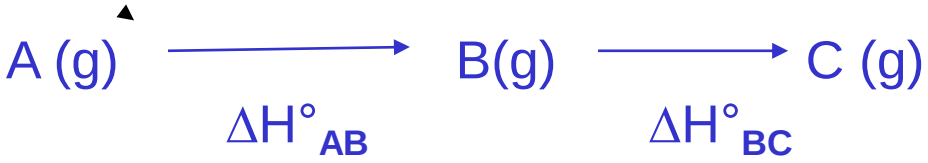
Table 100:K — POTASSIUM (Prepared 1979) — Continued — Table 100:K

Substance Formula and Description	State	Molar mass g mol^{-1}	0 K	298.15 K (25°C) and 0.1 MPa (1 bar)				
			$\Delta_f H°_0$ kJ mol^{-1}	$\Delta_f H°$	$\Delta_f G°$ kJ mol^{-1}	$H°-H°_0$	$S°$ J mol^{-1} K^{-1}	C_p
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ muscovite	cr	398.3133	—	-5984.4	-5608.4	—	306.3	—
$KZnF_3$	cr	161.4672	—	-1379.5	—	—	—	—
$K_2Zn(SO_4)_2$	cr	335.6972	—	-2434.3	—	—	—	—
$K_2Zn(SO_4)_2{\cdot}2H_2O$	cr	371.7280	—	-3037.6	—	—	—	—
$K_2Zn(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$	cr	443.7896	—	-4234.2	—	—	—	—
$K_2Zn(SO_4)_2{\cdot}6D_2O$	cr	455.8628	—	-4284.4	—	—	—	—
$KCl{\cdot}ZnSO_4$	cr	235.9866	—	-1447.7	—	—	—	—
$KBr{\cdot}ZnSO_4$	cr	280.4426	—	-1402.9	—	—	—	—
$KI{\cdot}ZnSO_4$	cr	327.4380	—	-1332.2	—	—	—	—
$K_2Zn(CN)_4$	cr	247.6456	—	-100.0	—	—	—	—
$K_2Zn(CN)_4$	ai	247.6456	—	-162.3	-119.6	—	431.	—
in 400 H_2O		247.6456	—	-162.3	—	—	—	—
$K_2Zn(CNS)_4$	ai	375.9016	—	—	-350.1	—	—	—
$KCdCl_3$	cr	257.8610	—	-841.0	—	—	—	—
	ai	257.8610	—	-813.4	-770.2	—	305.4	—
$KCdCl_3$ in 400 H_2O		257.8610	—	-815.9	—	—	—	—
$KCdCl_3{\cdot}H_2O$	cr	275.8764	—	-1139.7	-1010.8	—	251.	—
$KCl{\cdot}3CdCl_2{\cdot}4H_2O$	cr	696.5346	—	-2824.6	-2431.0	—	615.	—
K_4CdCl_6	cr	481.5260	—	-2181.5	-2006.5	—	389.	—
$KCdBr_3$	ai	391.2290	—	—	-690.8	—	—	—
$KCdBr_3{\cdot}H_2O$	cr	409.2444	—	-1012.9	-925.5	—	285.	—
$KBr{\cdot}3CdBr_2{\cdot}4H_2O$	cr	1007.7266	—	-2530.9	-2234.9	—	695.	—
$KCdI_3$	ai	532.2152	—	—	-542.7	—	—	—
$KCdI_3{\cdot}H_2O$	cr	550.2306	—	-830.1	-774.8	—	339.	—
K_2CdI_4	ai	698.2216	—	-846.4	-882.4	—	531.	—
$K_2CdI_4{\cdot}2H_2O$	cr	734.2524	—	-1450.6	-1344.6	—	523.	—
$K_2Cd(SO_4)_2{\cdot}1.5H_2O$	cr	409.7503	—	-2816.04	—	—	—	—
$K_2Cd(SO_4)_2{\cdot}2CdSO_4{\cdot}5H_2O$	cr	889.7274	—	-5752.2	—	—	—	—
K_2Hg	g	317.8960	—	61.	—	—	—	—
$KHgCl_3$	cr	346.0510	—	-671.1	—	—	—	—
$KHgCl_3$	ai	346.0510	—	-641.0	-592.4	—	314.	—
in 450 H_2O		346.0510	—	-643.1	—	—	—	—
$KHgCl_3{\cdot}H_2O$	cr	364.0664	—	-964.8	—	—	—	—
K_2HgCl_4	cr	420.6060	—	-1113.8	—	—	—	—
	ai	420.6060	—	-1058.6	-1013.3	—	498.	—
K_2HgCl_4 in 400 H_2O		420.6060	—	-1055.6	—	—	—	—
$K_2HgCl_4{\cdot}H_2O$	cr	438.6214	—	-1406.7	—	—	—	—
$KHgBr_3$	cr	479.4190	—	-550.2	—	—	—	—
	ai	479.4190	—	-545.6	-542.7	—	360.	—
in 4 000 H_2O		479.4190	—	-540.6	—	—	—	—
$KHgBr_3{\cdot}H_2O$	cr	497.4344	—	-850.6	—	—	—	—
K_2HgBr_4	cr	598.4300	—	-963.6	—	—	—	—
	ai	598.4300	—	-935.5	-937.6	—	515.	—
in 600 H_2O		598.4300	—	-925.1	—	—	—	—
in 4 000 H_2O		598.4300	—	-926.3	—	—	—	—
$KHgI_3$	cr	620.4052	—	-442.7	—	—	—	—
	ai	620.4052	—	-405.0	-431.8	—	406.	—
$KHgI_3{\cdot}H_2O$	cr	638.4206	—	-728.0	—	—	—	—
K_2HgI_4	cr	786.4116	—	-774.0	—	—	—	—
	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 andate dallo stato 1 allo stato 2 : questo è espresso in termochimica dalla **legge di Hess** :

" L' entalpia di reazione standard è uguale alla somma delle entalpia delle reazioni nelle quali è possibile suddividere la reazione complessiva"



$\Delta H°_{AB} = H°(B,g) - H°(A,g)$ $\Delta H°_{BC} = H°(C,g) - H°(B,g)$

$$\Delta H°_{AC} = \Delta H°_{AB} + \Delta H°_{BC}$$

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

Legge di Hess per ricavare ΔH_r dai ΔH^o_f

Abbiamo visto che **l'entalpia standard di reazione** si può scrivere come l'entalpia totale dei prodotti meno quella dei reagent.
Quindi per una generica reazione

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta H_r^0 = cH_m^0\ (C) + dH_m^0\ (D) - aH_m^0\ (A) - bH_m^0\ (B)$$

Poiché i valori assoluti H_m^0 non sono misurabili, si utilizzano le entalpie molari standard di formazione, ΔH_f^0 , di reagenti e prodotti per cui

$$\Delta H_r^0 = c\Delta H_{m,f}^0\ (C) + d\Delta H_{m,f}^0\ (D) - a\Delta H_{m,f}^0\ (A) - b\Delta H_{m,f}^0\ (B)$$

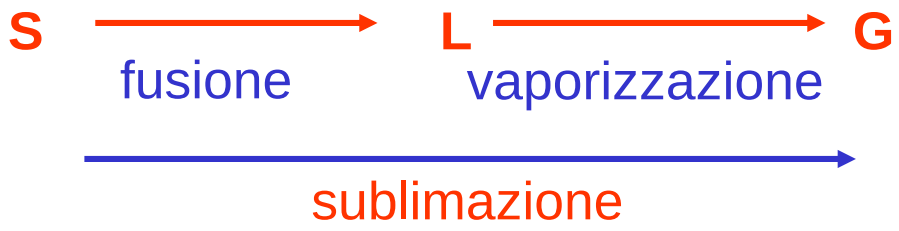
Quindi **l'entalpia standard di reazione** si puo' trovare sottraendo le entalpie di formazione dei reagenti (ciascuna multiplicata per il suo coefficiente stechiometrico) dalle entalpie di formazione dei prodotti (ciascuna multiplicata per il suo coefficiente stechiometrico)

Entalpia delle transizioni di fase

- ***fase*** : parte della materia fisicamente e chimicamente omogenea

Esempi : ghiaccio, acqua liquida, aria…

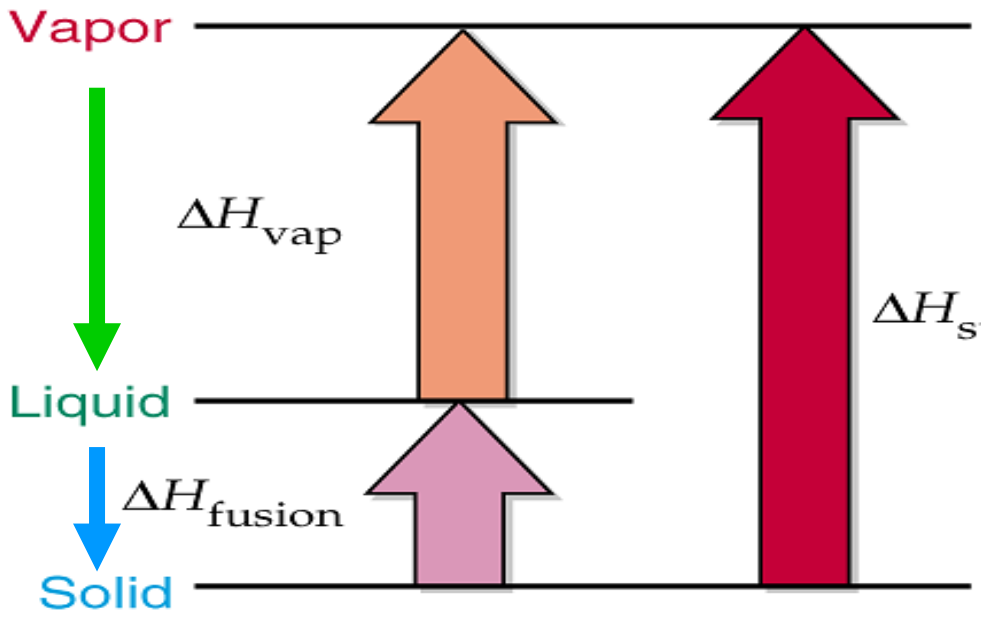
- ***transizione di fase*** : passaggio **spontaneo** da una fase ad un'altra a valori **ben definiti di P e T**



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

Ad ogni transizione di fase è associata una precisa entalpia (entalpia della transizione di fase : $\Delta H_{\mathbf{vap}}$, $\Delta H_{\mathbf{fus}}$, ΔH_{subl}, ….)

Entalpia delle transizioni di fase : ΔH_{trs}



Condensazione

$-\Delta H_{vap}$

solidificazione

$-\Delta H_{fus}$

$-\Delta H_{sub}$

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

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

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

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

NB $\quad \Delta_{subl}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$

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

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

$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O(g)$ $\qquad \Delta H_{vap}\ (373K) = +\ 40.66$ KJ/mole

$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O(l)$ $\qquad \Delta H_{fus}\ (273K) = +\ 6.0$ KJ/mole

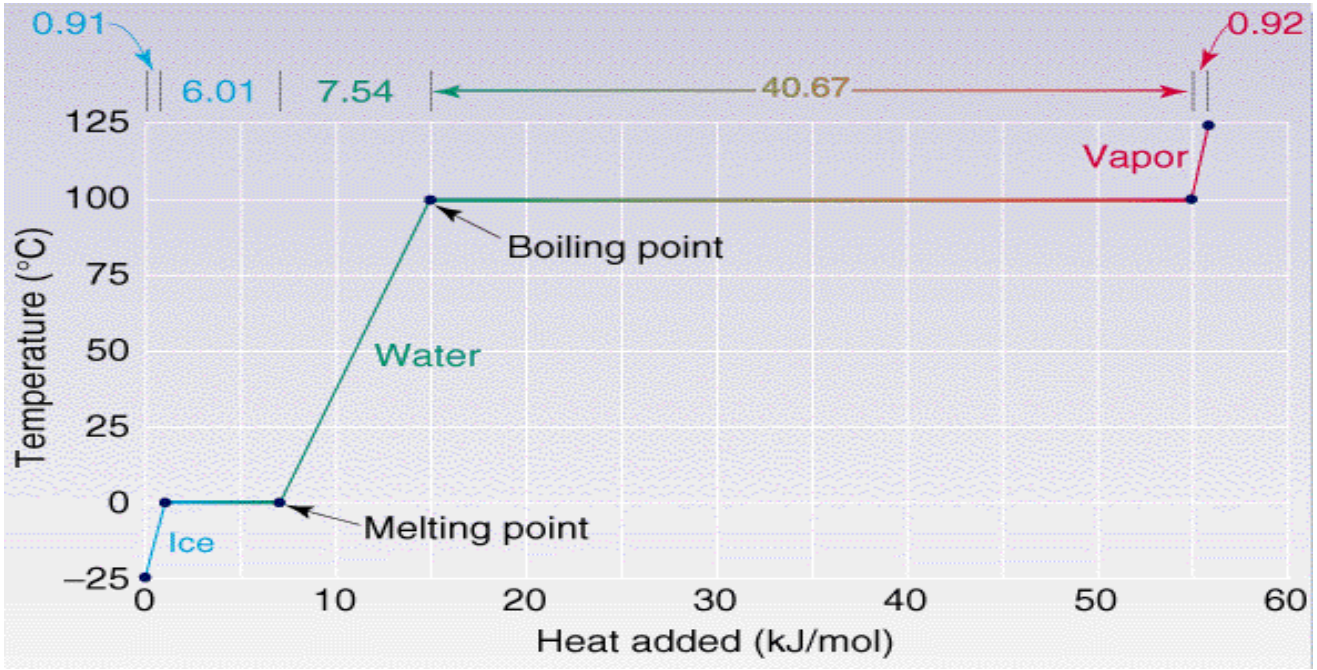
La Temperatura e il ΔH_{trs} della transizione di fase dipendono dalla P esercitata sul sistema.

Generalmente si considera la P atmosferica (P = 1atm)

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

Profilo di calore (P = costante)

Illustra la variazione di T di una sostanza riscaldata a ritmo costante e a P costante (grafico di T in funzione di q_P fornito). Il grafico si riferisce al riscaldamento di 1 mol H_2O



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

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

Durante una transizione 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**

Dipendenza di ΔH da T

L'entalpia di un sistema aumenta se la T aumenta. L'effetto di T su ΔH si può valutare ricordando che

a P costante: $(dH)_P = dq_P = C_P\, dT$

Per n moli di una **sostanza pura** la variazione dell'entalpia con la Temperatura è quindi data da:

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

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

$$\Delta H = n C_{P,m} \Delta T$$

Dipendenza di ΔH da T

➢ transizione di fase

Il ΔH delle transizioni di fase è generalmente riportato alla T alla quale la transizione di fase avviene

Es. : per H_2O ΔH_{vap} **(373 K)** = 40.7 kJ/mol

ΔH_{fus} **(273 K)** = 6.01 kJ/mol

Come si puo' calcolare il **ΔH di una transizione di fase ad una temperatura diversa?**

Si utilizza la legge di **Kirchhoff della termochimica.**
Lo schema fatto alla lavagna mostra che :

$$\Delta H_{trf}\,(T_2) = \Delta H_{trf}(T_1) + \Delta C_{P,m}(T_2 - T_1)$$

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

➢ **consideriamo ora una generica reazione :**

$aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g)$

con a, b, c e d coefficienti stechiometrici

sia nota $\Delta_r H°$ a $T=T_1$.
Vogliamo conoscere $\Delta_r H°$ a $T=T_2$
Si può vedere che (vedi passaggi alla lavagna) :

$$\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

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

equazione di Kirchhoff della termochimica

Calorimetria

Sperimentalmente i calori di reazione vengono determinati utilizzando i CALORIMETRI ADIABATICI. Si determina il flusso di calore durante un processo cha avviene in un recipiente con pareti adiabatiche

La (reazione avviene in un contenitore immerso in una quantita' nota di H_2O e circondato da uno **schermo adiabatico.** $\Rightarrow$ il **calore non e' disperso** ed e' **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) che viene misurata.

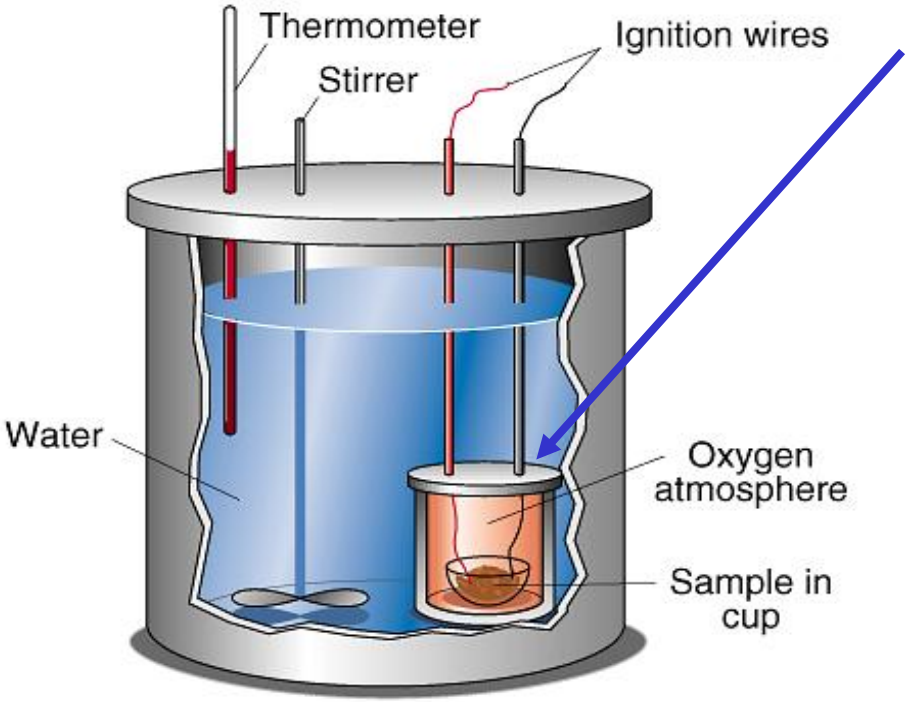
$$\Delta T = \frac{Q(bagno)}{C(bagno)} = -\frac{Q(reaz)}{C(bagno)}$$

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

$$\Delta T = -\frac{\Delta U(reazione)}{C_V(bagno)}$$

C_P o C_V del bagno (cioè la capacità termica del calorimetro) non sono noti e devono essere determinati sperimentalmente eseguendo prima una misura calorimetrica di una sostanza campione

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



Il robusto recipiente centrale, "bomba", e' in grado di resistere a pressioni elevate e di non alterare il proprio volume. All'interno della bomba viene posizionato il reagente La bomba viene caricata con O_2 a circa 30 atm. La combustion viene innescata facendo passare corrente

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 considerate (**che corrisponde al ΔU)**

$$\Delta U_{comb} = q_v = C_v \, \Delta T$$

ΔU_{comb} è valore ricavato dalla misura calorimetrica a V costante.

E' interessante ricavare **il corrispondente valore di ΔH_{comb}** per la reazione di combustione considerata.
La relazione molto importante che lega **ΔU** e **ΔH è la seguente**

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

per reazioni come quelle di combustione che coinvolgono sostanze in fase gas si può scrivere che

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n(g)\, RT$$

con $\Delta n(g)$ differenza tra il numero di moli in fase gas di prodotti e reagenti

Calorimetro adiabatico a pressione costante

Questo strumento è anche detto calorimetro isobarico e misura il **ΔH** del processo

Il calore scambiato modifica la T dell'H_2O del calorimetro

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

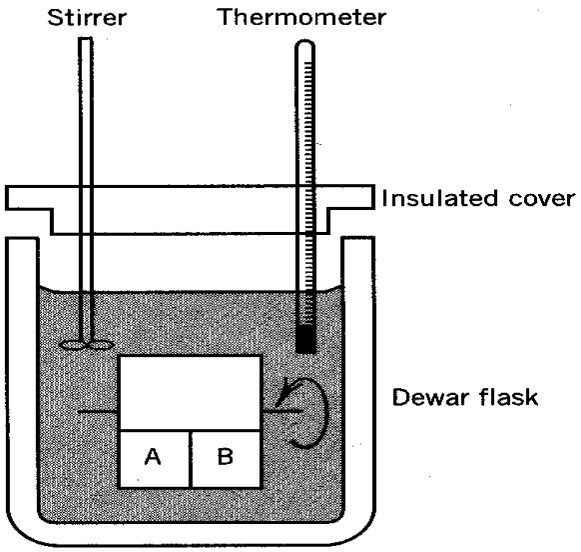


Figure 2.19 Adiabatic calorimeter operated at constant pressure. A reaction between solutions A and B is initiated by rotating the reaction vessel around the axis indicated.