



Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e
Chimica Industriale

Chimica Fisica 1 Modulo A



Termochimica



dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>

ThermoChemistry

Is concerned with

Chemical change

Physical change

System

Heat, q

Calorimetry

Δ Energy
 $\Delta E = q_v$

Δ Enthalpy
 $\Delta E = q_v$

Δ Entropy
 ΔS

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Δ Free-energy

Hess's Law

Standard Heats of formation
 ΔH_f°

Bond dissociation energy

To surroundings

From surroundings

Work, w

Conservation of Energy
 $\Delta E = q + w$

Kinetic Energy
 E_k

Potential Energy
 E_p

Endothermic
 $q (-)$

Endothermic
 $q (+)$

Spontaneous
 $\Delta G (-)$

NonSpontaneous
 $\Delta G (+)$



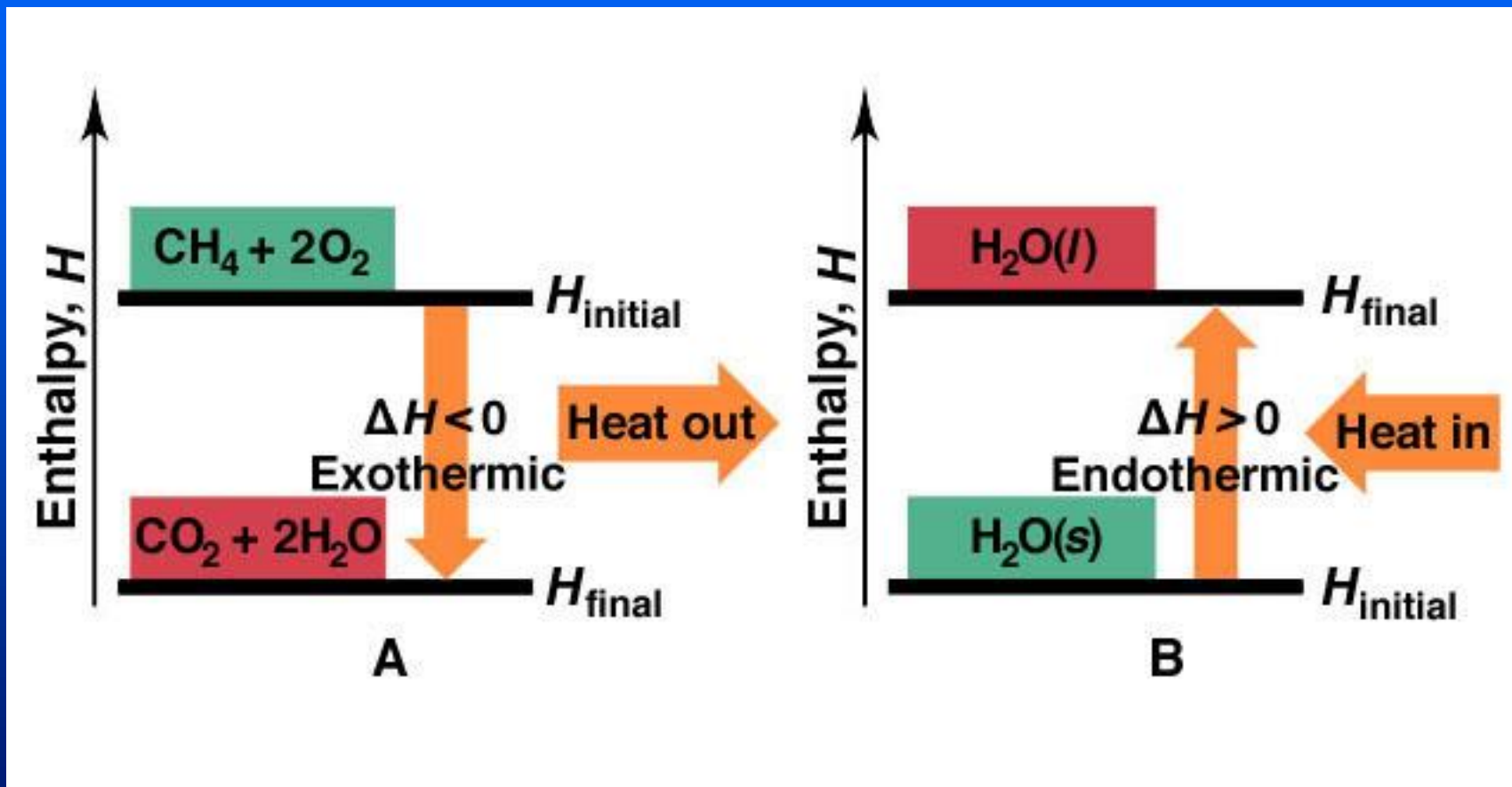
Entalpia

$$H = U + pV$$

- L'Entalpia è una **funzione di stato**, dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale
- A pressione costante, il ΔH di un processo, o **calore di reazione**, è pari al calore scambiato.
 - $\Delta H < 0$: processo **esotermico**
 - $\Delta H > 0$: processo **endotermico**



Processi Esotermici ed Endotermici





Reazioni Esotermiche







Entalpia

- $\Delta H_{A \rightarrow B} = -\Delta H_{B \rightarrow A}$



- $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$



- $\Delta H = -241.8 \text{ kJ}$



Entalpia

■ Il ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza.



■ $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$



■ $\Delta H = +483.6 \text{ kJ}$



Entalpia

■ La **fase** dei reagenti e dei prodotti è importante



■ $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$



■ $\Delta H = +285.8 \text{ kJ}$



ΔH e ΔU

- A pressione costante

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

- Se il cambiamento di volume è molto piccolo:

$$p\Delta V \approx 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta H \approx \Delta U$$

Variazioni di Entalpia Standard



Stati Standard

- E' comodo considerare le variazioni di entalpia di un processo, riferite ad un insieme di condizioni standard.
- Si e' deciso di considerare una pressione standard di **1 bar**. Mentre per la temperatura **NON** si è fissato uno standard, ma convenzionalmente si usa **25 °C** (298.15 K)
- Lo **stato standard** di una sostanza ad una certa temperatura, è la sua forma pura alla pressione di **1 bar**



Stati Standard e ΔH Standard

- Ad esempio, lo stato standard dell'etanolo a 298 K è **etanolo liquido puro a 298 K e 1 bar**.
- Lo stato standard del ferro a 500 K è **ferro puro solido ad 1 bar**.
- Si deve considerare la fase più stabile.
- Una variazione di entalpia standard, è il ΔH di un processo dove sia lo stato iniziale che quello finale sono stati standard.



ΔH Standard

$\Delta_{\text{tipo}} H^\circ$

Reagenti e prodotti in stati standard: 1 bar e 25 °C

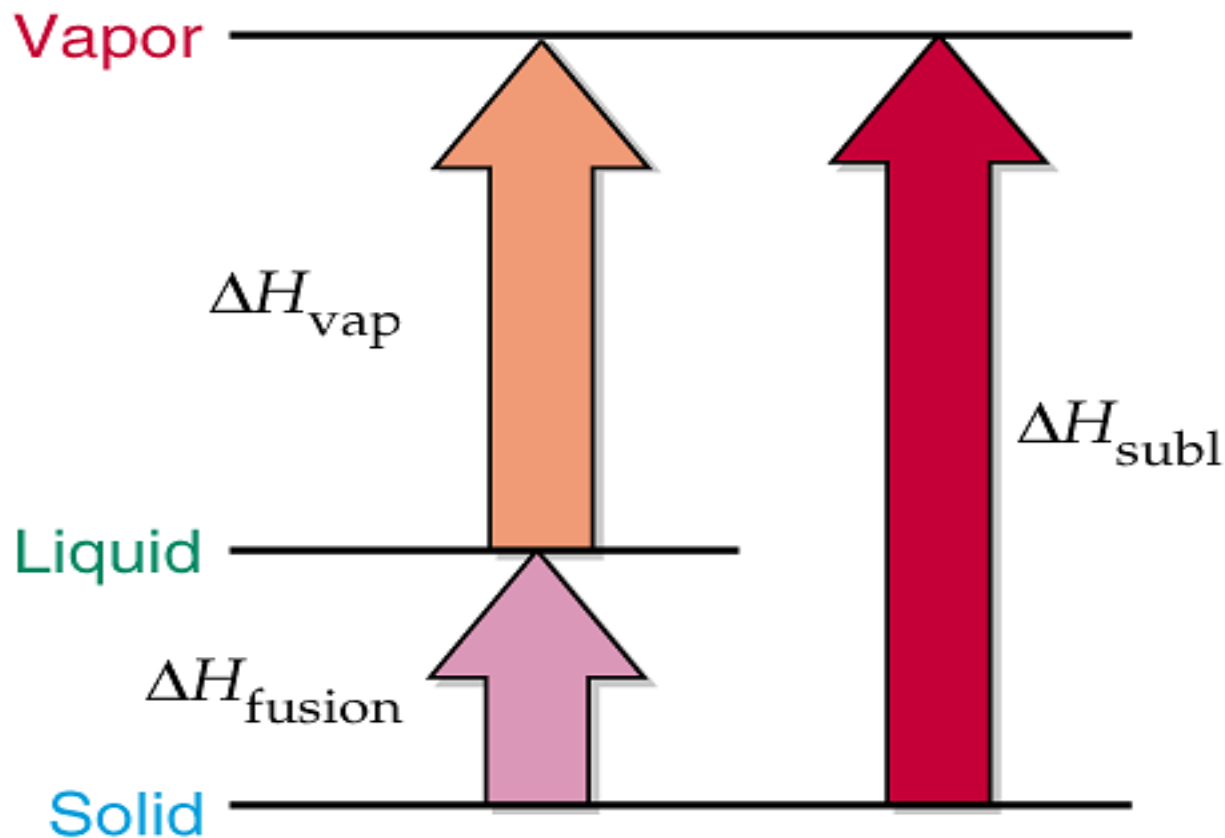
Tipo di Processo



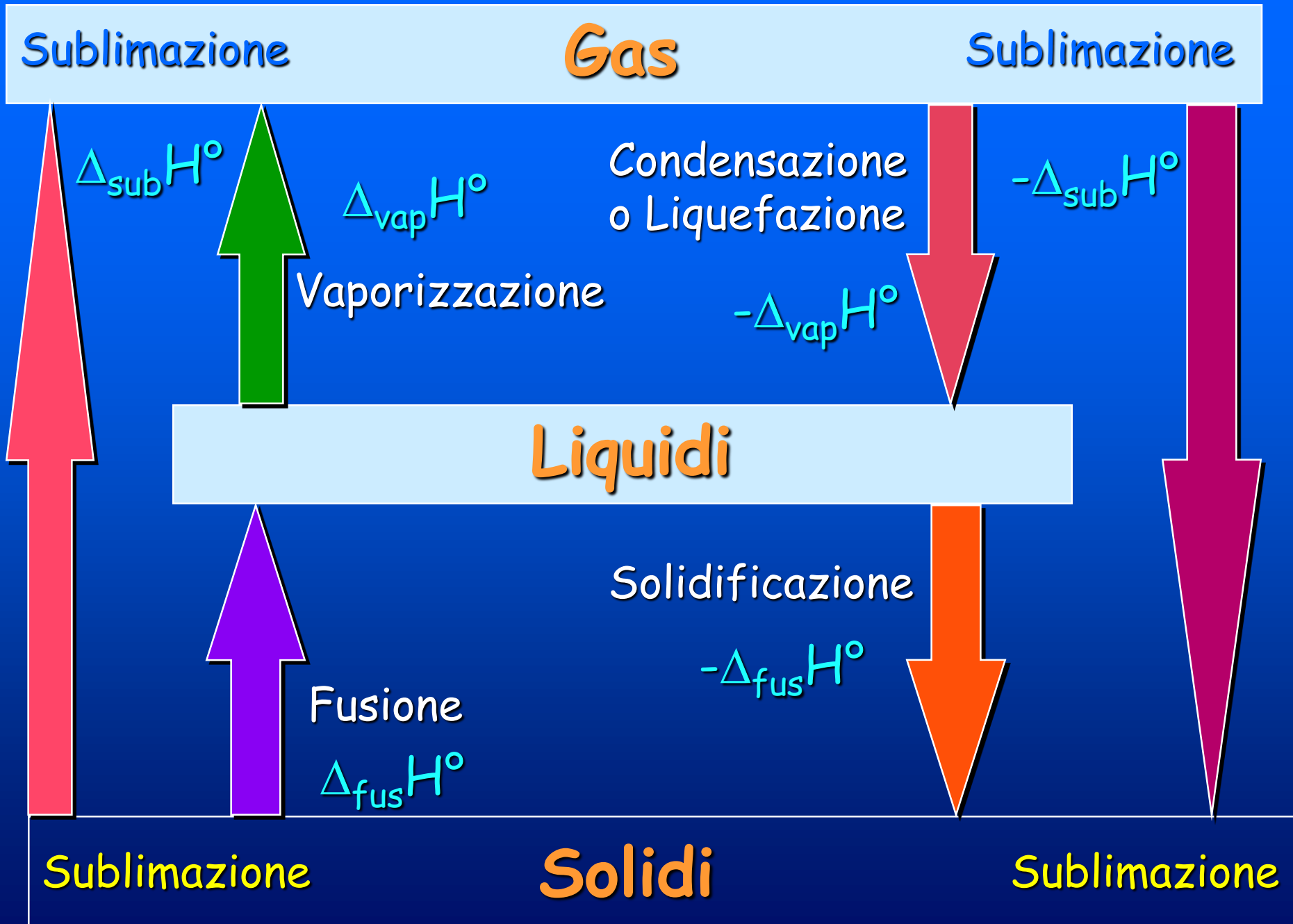
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ (373 \text{ K}) = +44 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Cambiamenti di Fase



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





Altri ΔH Standard

- Combustione $\Delta_c H^\circ$
- Ionizzazione $\Delta_{ion} H^\circ$
- Idratazione $\Delta_{hyd} H^\circ$
- Miscelazione $\Delta_{mix} H^\circ$
- E altri...vedi tabella sull'Atkins

- Il ΔH° delle transizioni di fase è comodo riportarlo alla temperatura a cui avviene la transizione



Mistero



Watson:

*Dottor Holmes, come funzionano le confezioni di **freddo** e **caldo** istantaneo?*

Sherlock Holmes:

ΔH , mio caro

Watson !!!





Elementare Watson



L'acetato di sodio ha un $\Delta_{sol}H^\circ$ positivo



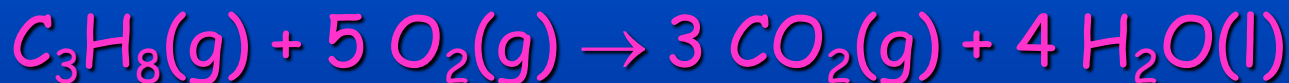
Quindi la formazione di acetato di sodio solido dai suoi ioni e' una reazione esotermica





Entalpia di Combustione

- L'entalpia standard di combustione $\Delta_c H^\circ$ è l'entalpia standard per una ossidazione completa con $O_2(g)$ di un composto organico, a dare $H_2O(l)$ e $CO_2(g)$.



Equazioni Termochimiche

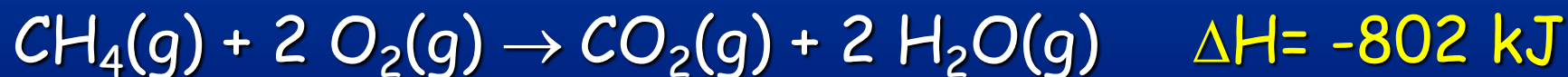


Entalpia di Reazione

- La variazione di Entalpia per una reazione chimica è definita come

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}.$$

- Una **Equazione Termochimica** include il valore di ΔH e le fasi in cui sono presenti i reagenti e i prodotti





Equazioni Termochimiche



Notate che per reagenti e prodotti vengono specificate le fasi

Il segno < 0 indica una reazione esotermica

Avendo solamente 1.5 moli di H_2 come calcolo l'entalpia di reazione?

Divido l'equazione per 2 incluso il ΔH°

$$\Delta H^\circ = -92.38 \text{ kJ}/2 = -46.19 \text{ kJ}$$



Entalpia Standard di Reazione

- Un diverso modo di descrivere la variazione di entalpia in una reazione chimica, è riportare l'Entalpia standard di reazione $\Delta_r H^\circ$



$$\Delta_r H^\circ = -802 \text{ kJ mol}^{-1}$$

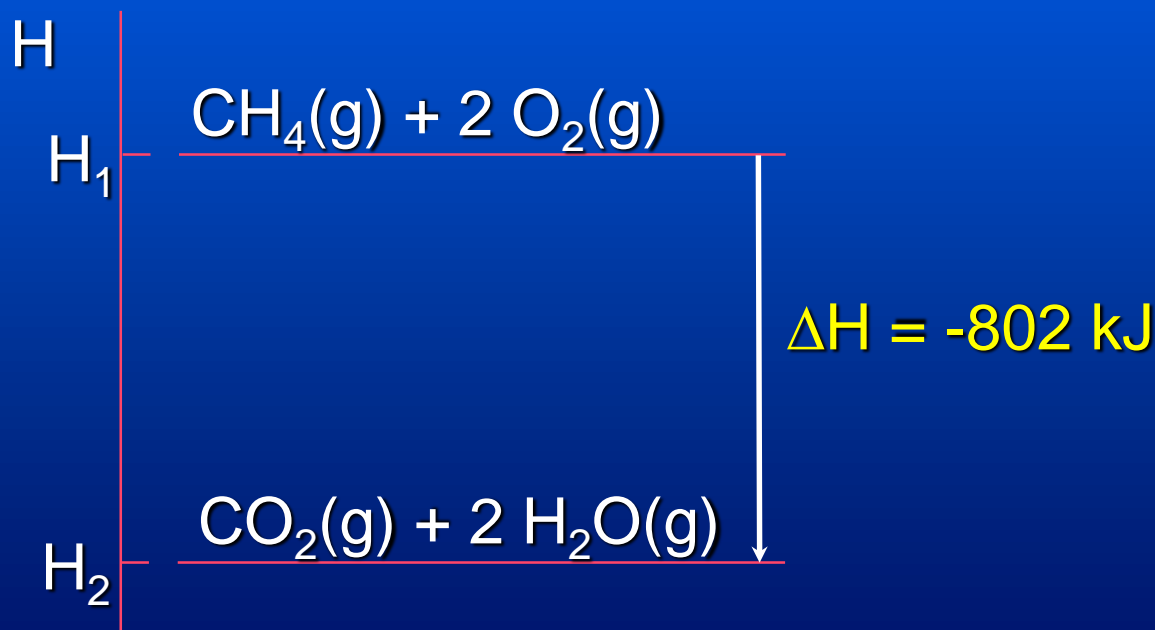
- Notate che è un'entalpia **molare**

Entalpia di Reazione



Diagrammi di Entalpia

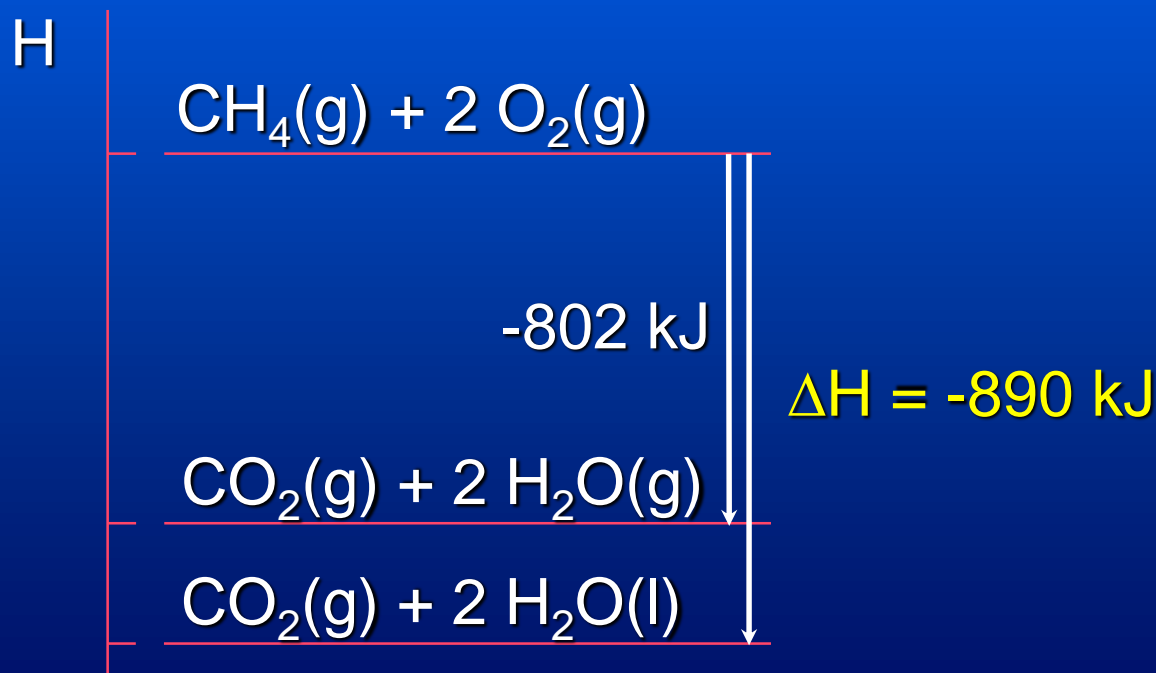
- Un diagramma di entalpia mostra H per lo stato iniziale e finale del processo
- A pressione costante $q = \Delta H = -802 \text{ kJ}$.





Entalpie di Reazione

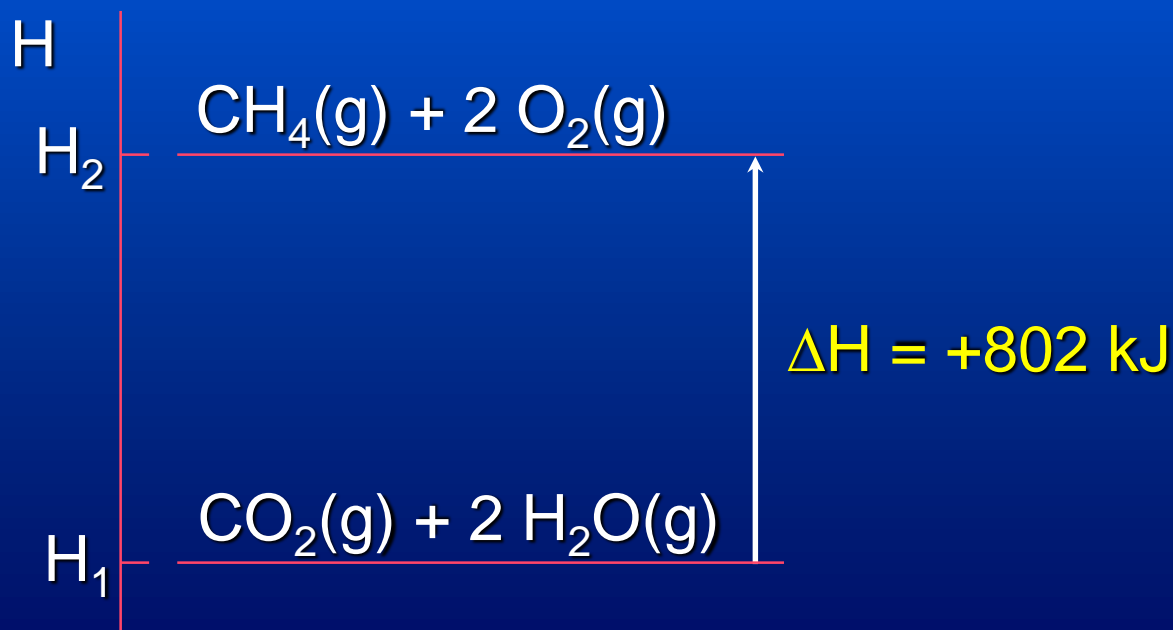
- La variazione di entalpia dipende dalla fase dei reagenti e dei prodotti
- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H = -890 \text{ kJ}$





Entalpie di Reazione

- Invertendo la reazione, il ΔH si inverte di segno
- $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +802 \text{ kJ}$





Entalpie di Reazione

- H è una proprietà estensiva, quindi il ΔH dipende dalla quantità di reagenti e di prodotti
- Qual'è il ΔH per la combustione di 11.0 g di CH_4 in eccesso di ossigeno?



$$11.0 \text{ g CH}_4 \times \frac{\text{mol CH}_4}{16.04 \text{ g CH}_4} \times \frac{-802 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -550 \text{ kJ}$$



Entalpie di Reazione

Quanto butano deve bruciare per produrre 100 kJ di calore?



$$\Delta H = -5317 \text{ kJ}$$

$$100 \text{ kJ} \times \frac{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{5317 \text{ kJ}} \times \frac{58.12 \text{ g C}_4\text{H}_{10}}{\text{mol C}_4\text{H}_{10}} = 2.19 \text{ g C}_4\text{H}_{10}$$

Legge di Hess



Legge di Hess

Consideriamo una reazione in due stadi
Qual'è il ΔH ?

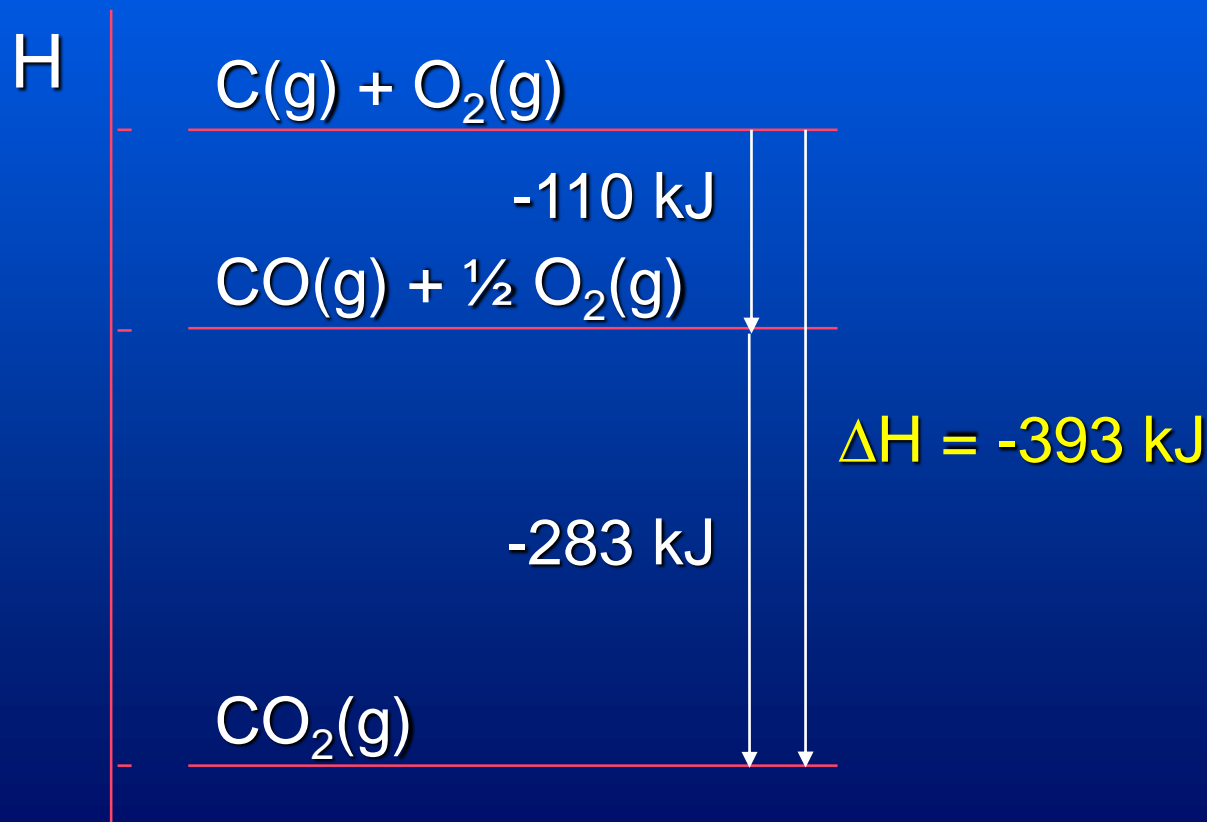


Legge di Hess: per una reazione suddivisa in più stadi, il ΔH totale è la somma delle variazioni di entalpia dei singoli stadi



Legge di Hess

La legge di Hess si basa sul fatto che l'Entalpia è una funzione di stato





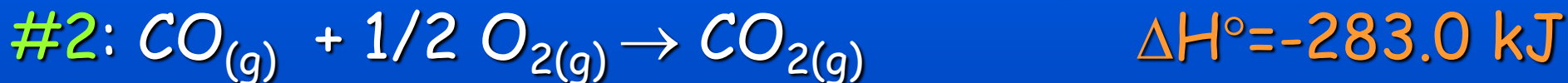
Legge di Hess

- La Legge di Hess è semplicemente una applicazione del primo principio della termodinamica a processi a pressione costante. Ha solamente una importanza storica, essendo stata formulata prima del primo principio della termodinamica, da cui discende.



La Legge di Hess in azione

- Date due reazioni chimiche (#1 and #2) e il loro ΔH°



calcolare il ΔH° della seguente reazione:

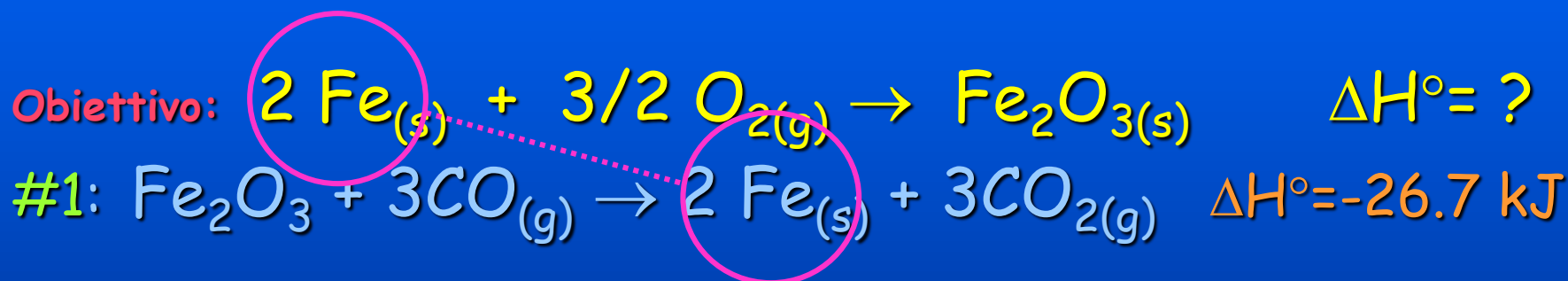


Obiettivo



Passo 1

Cominciamo controllando la posizione di reagenti e prodotti nella reazione desiderata e in quelle date.



Osserviamo che il Ferro appare a destra nella reazione obiettivo e a sinistra nella #1

Soluzione: invertiamo la reazione #1, e cambiamo segno alla sua entalpia



Passo 2

- Ci devono essere $3/2$ O_2 a sinistra, e dobbiamo cancellare 3 CO e 3 CO_2 quando sommiamo le equazioni. Moltiplichiamo per 3 la seconda reazione, e il suo ΔH°

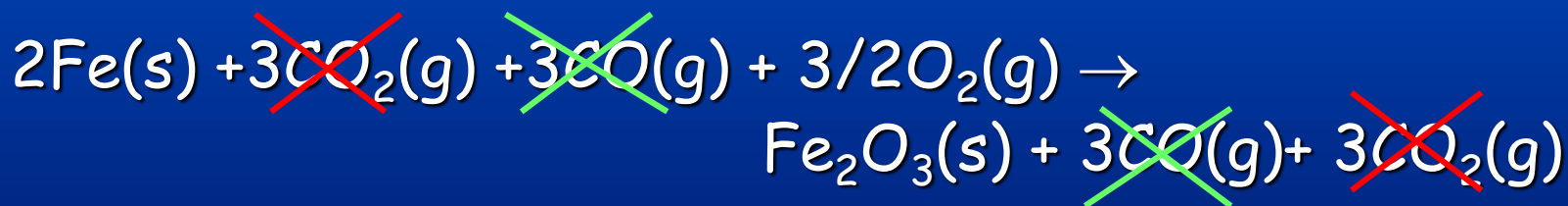
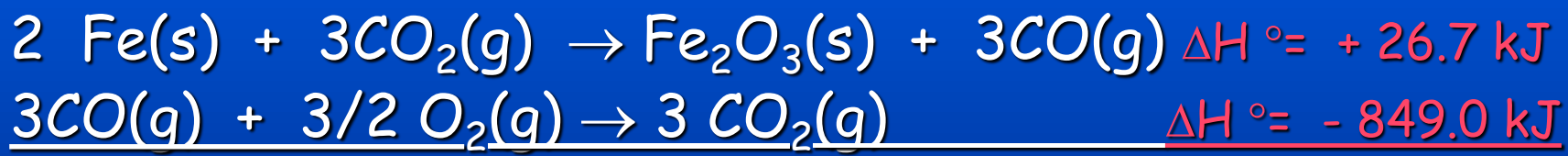


$$\Delta H^\circ = 3 * (-283.0 \text{ kJ}) = -849.0 \text{ kJ}$$



Passo 3

- Ora sommiamo assieme le due equazioni e cancelliamo ciò che appare sia a destra che a sinistra (se anche la fase è identica)





Esercizio



- Calcolare il ΔH° per la reazione



- Dati



Entalpia di Formazione



Reazione di Formazione

- **Reazione di Formazione:** è la reazione di formazione di **una mole** di una sostanza dai suoi elementi nei loro **stati standard** (forma e fase più stabile a **25°** e **1 bar**)
- As esempio, la reazione di formazione di $\text{CaCO}_3(\text{s})$





Entalpia Standard di Formazione

L' **Entalpia Standard di Formazione**, $\Delta_f H^\circ$, di una sostanza è il ΔH° della sua reazione di formazione.



$$\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -1207 \text{ kJ}$$



$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) = -394 \text{ kJ}$$



Entalpia Standard di Formazione

■ Qual è il $\Delta_f H^\circ(O_{2,g})$?



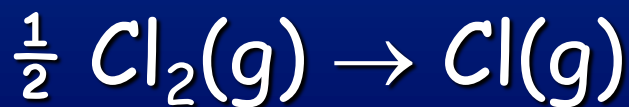
$$\Delta_f H^\circ = 0$$

Qual è il $\Delta_f H^\circ(C, \text{diamante})$?



$$\Delta_f H^\circ = 1.9 \text{ kJ}$$

Qual è il $\Delta_f H^\circ(Cl, g)$?



$$\Delta_f H^\circ = 122 \text{ kJ}$$



Entalpia Standard di Formazione

- $\Delta_f H^\circ(\text{Diamante}) = 1.9 \text{ kJ}$. Come si trova?
- La conversione diretta dalla grafite al diamante non e' semplice (altrimenti lo faremmo tutti 😊) e quindi non lo possiamo misurare direttamente.
- Possiamo tuttavia bruciare della grafite e del diamante 😞, misurare i calori di combustione, e usare le legge di Hess



Table 6.5 Selected Standard Heats of Formation at 25°C

Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
Calcium		Nitrogen	
Ca(s)	0	N ₂ (g)	0
CaO(s)	-635.1	NH ₃ (g)	-45.9
CaCO ₃ (s)	-1206.9	NO(g)	90.3
Carbon		Oxygen	
C(graphite)	0	O ₂ (g)	0
C(diamond)	1.9	O ₃ (g)	143
CO(g)	-110.5	H ₂ O(g)	-241.8
CO ₂ (g)	-393.5	H ₂ O(l)	-285.8
CH ₄ (g)	-74.9	Silver	
CH ₃ OH(l)	-238.6	Ag(s)	0
HCN(g)	135	AgCl(s)	-127.0
CS ₂ (l)	87.9	Sodium	
Chlorine		Na(s)	0
Cl(g)	121.0	Na(g)	107.8
Cl ₂ (g)	0	NaCl(s)	-411.1
HCl(g)	-92.3	Sulfur	
Hydrogen		S ₈ (rhombic)	0
H(g)	218.0	S ₈ (monoclinic)	2
H ₂ (g)	0	SO ₂ (g)	-296.8
		SO ₃ (g)	-396.0



Mistero



Watson:

Dottor Holmes, La Grafite e' piu' stabile del Diamante. Perche' gli anelli non si trasformano in carbone ?

Sherlock Holmes:

*Ma certo che si trasformano, caro Watson !!!
Solo che lo fanno mooolto lentamente!*



Termodinamica e Cinetica

- La Grafite e' termodinamicamente piu' stabile del Diamante.
- Tuttavia, la termodinamica non dice nulla sul tempo perche' avvengano i processi.
- Questo riguarda invece la **Cinetica Chimica**.
- Si puo' dimostrare che la velocita' della reazione di trasformazione dalla grafite al diamante e' estremamente lenta.



Entalpia Standard di Reazione

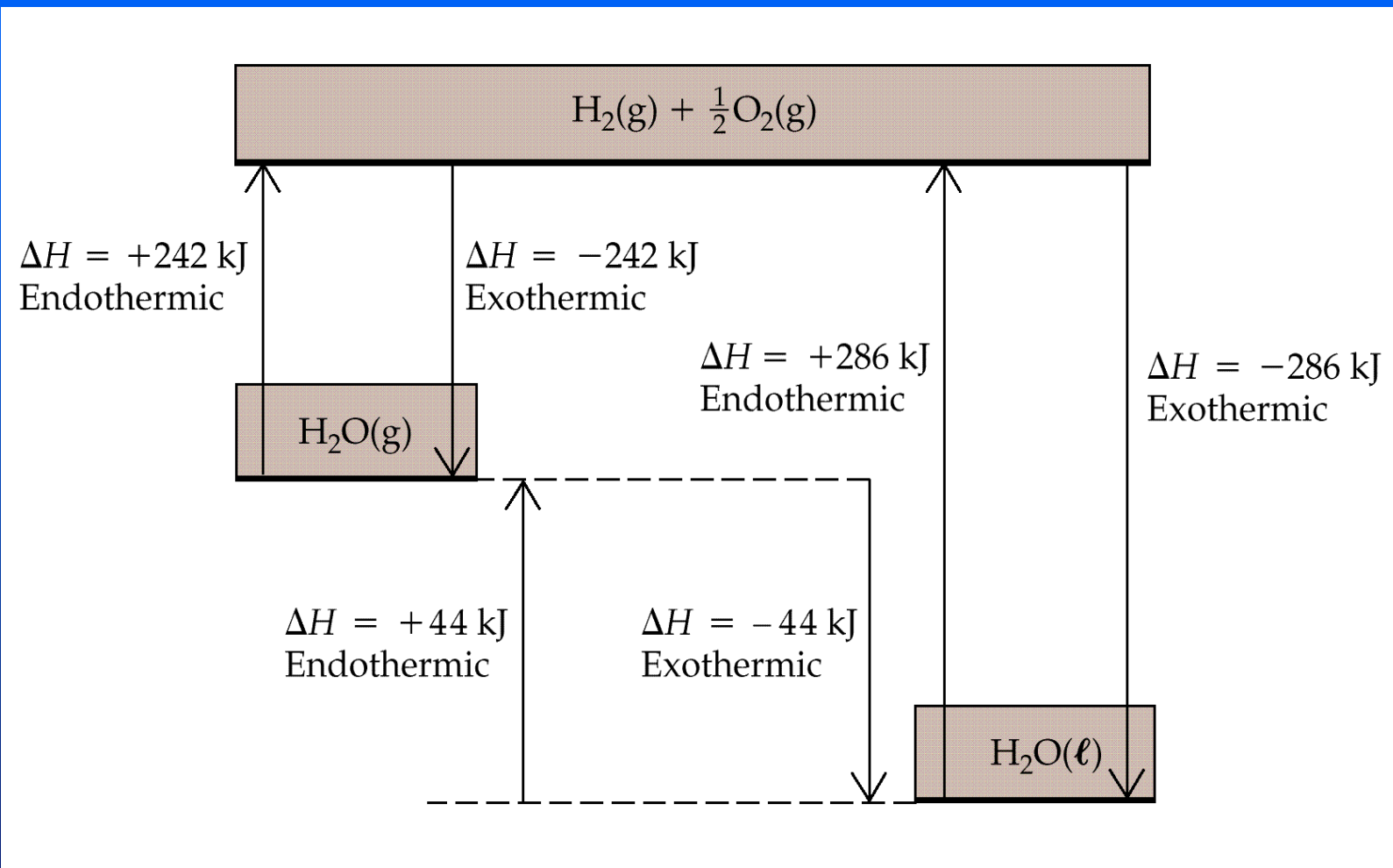
- Possiamo considerare una reazione come una decomposizione dei reagenti negli elementi, e nella formazione dei prodotti a partire dagli elementi
- Quindi il $\Delta_r H^\circ$ è esprimibile come:

$$\Delta_r H^\circ = \sum n \Delta_f H^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta_f H^\circ(\text{reagenti})$$

- Reagenti e prodotti devono essere alla stessa temperatura

Entalpia Standard di Reazione

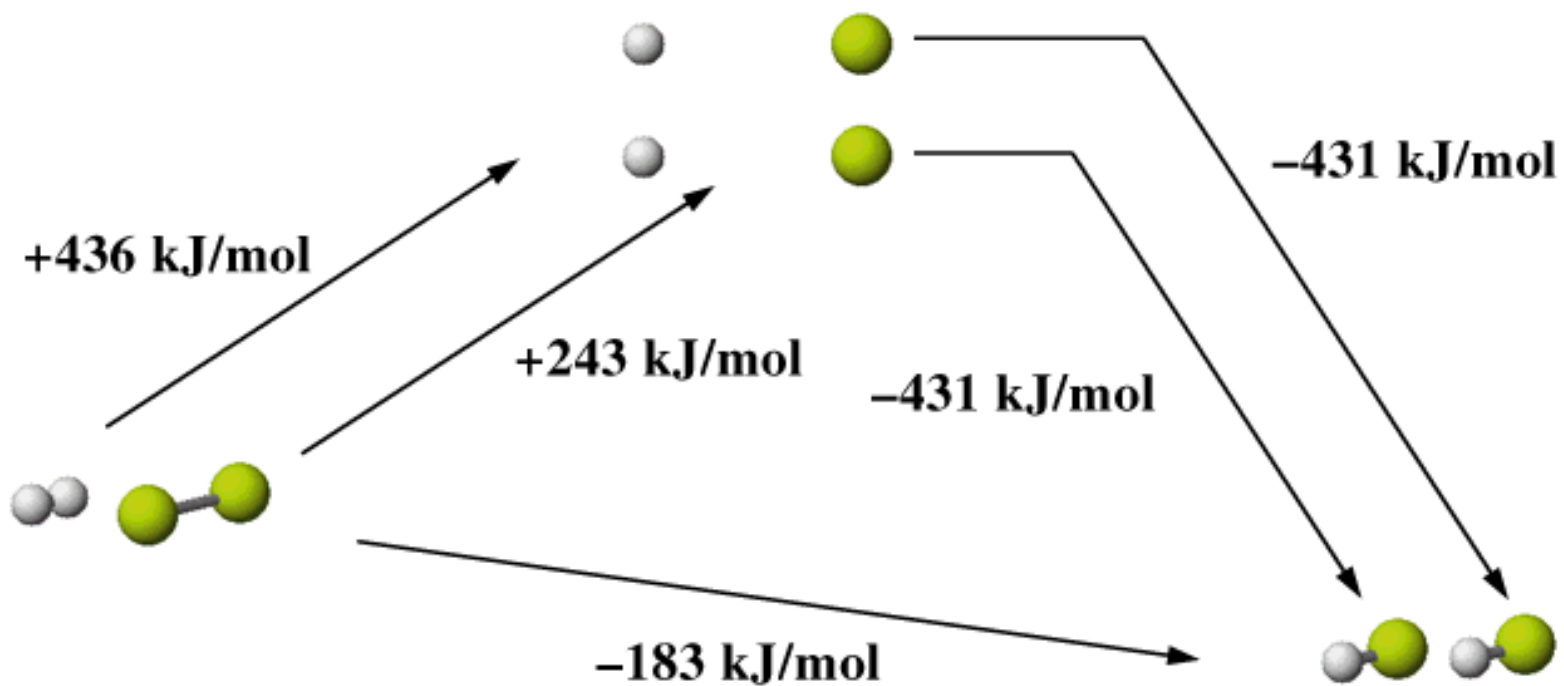
Enthalpia





Entalpia Standard di Reazione

Stepwise energy changes in a reaction





$\Delta_r H^\circ$ a partire dai $\Delta_f H^\circ$

- I $\Delta_f H^\circ$ in kJ/mol sono tabulati

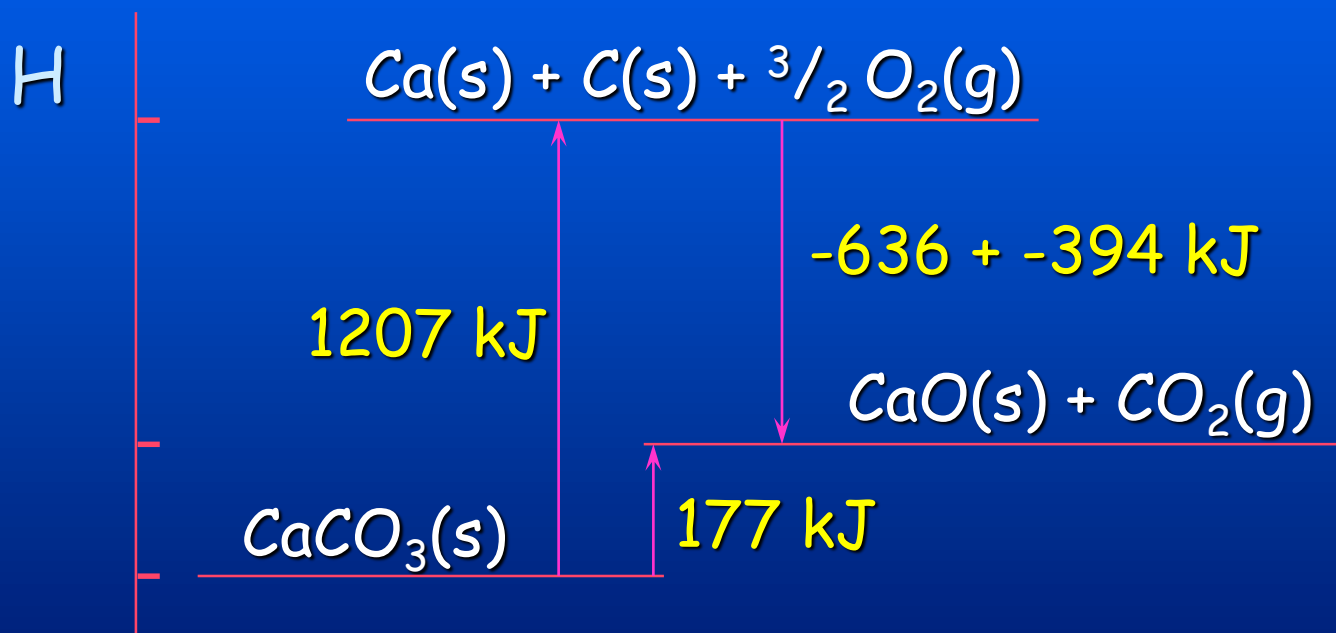
Sostanza	$\Delta_f H^\circ$	Sostanza	$\Delta_f H^\circ$
Al _(s)	0	Cl _{2(g)}	0
BaCO _{3(s)}	-1219	H _{2O(l)}	-286
CO _(g)	-110	H _{2O(g)}	-242
CO _{2(g)}	-394	NaHCO _{3(s)}	-947.7
CS _{2(g)}	+117	Na ₂ CO _{3(s)}	-1131

Ricordate che i $\Delta_f H^\circ$ per gli elementi nei loro stati standard è 0



Entalpia Standard di Reazione

Calcoliamo il $\Delta_r H^\circ$ della reazione



$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$



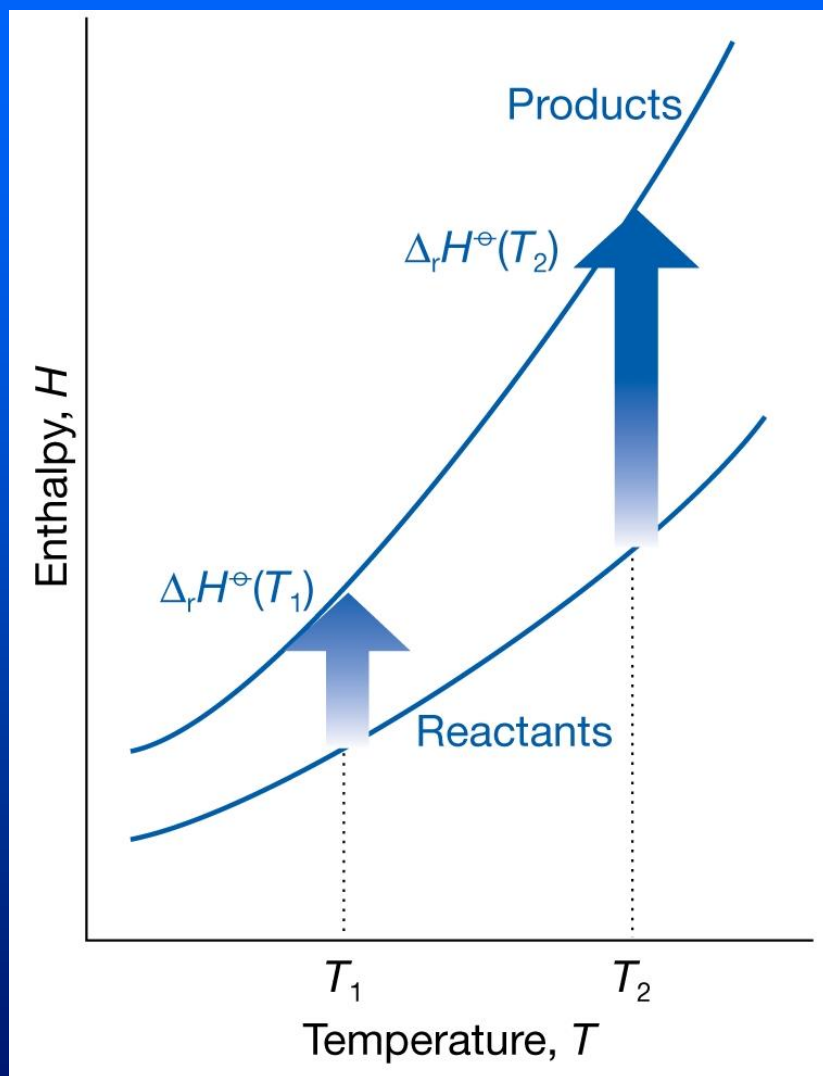
Variazione del $\Delta_r H^\circ$ con la Temperatura

- Le Entalpie standard di molte importanti reazioni sono state misurate a varie temperature.
- In mancanza di informazioni, possiamo calcolare in modo approssimato $\Delta_r H^\circ(T)$
- Ricordiamo l'espressione della variazione di entalpia

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



Legge di Kirchhoff



$$\Delta_r H^\circ(T_2) =$$

$$\Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n C_{p,m}^\circ - \sum_{\text{reagenti}} n C_{p,m}^\circ$$

Se ΔT e' piccolo, possiamo considerare le capacita' termiche costanti.



Esercizio



- La Nitroglicerina e' un potente esplosivo che produce 4 gas differenti durante la detonazione



- Calcolare, usando le tabelle, l'entalpia di formazione della nitroglicerina, e calcolare l'energia liberata quando 10.0 g vengono detonati