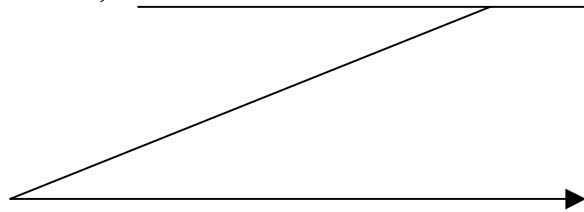


Termochimica

La termochimica si occupa del calore associato alle reazioni chimiche.

Sperimentalmente si verifica che il calore svolto o assorbito in una reazione dipende da:

- 1) Stato iniziale e finale del sistema quindi dai reagenti e dai prodotti.
- 2) Dal loro stato di aggregazione.
- 3) Dalla loro massa (o moli).
- 4) Dal modo con cui viene condotta la reazione.



T e V costante (in un reattore a V costante)

T e P costante (in un reattore a P costante)

Evento che si ha nella realtà pratica.

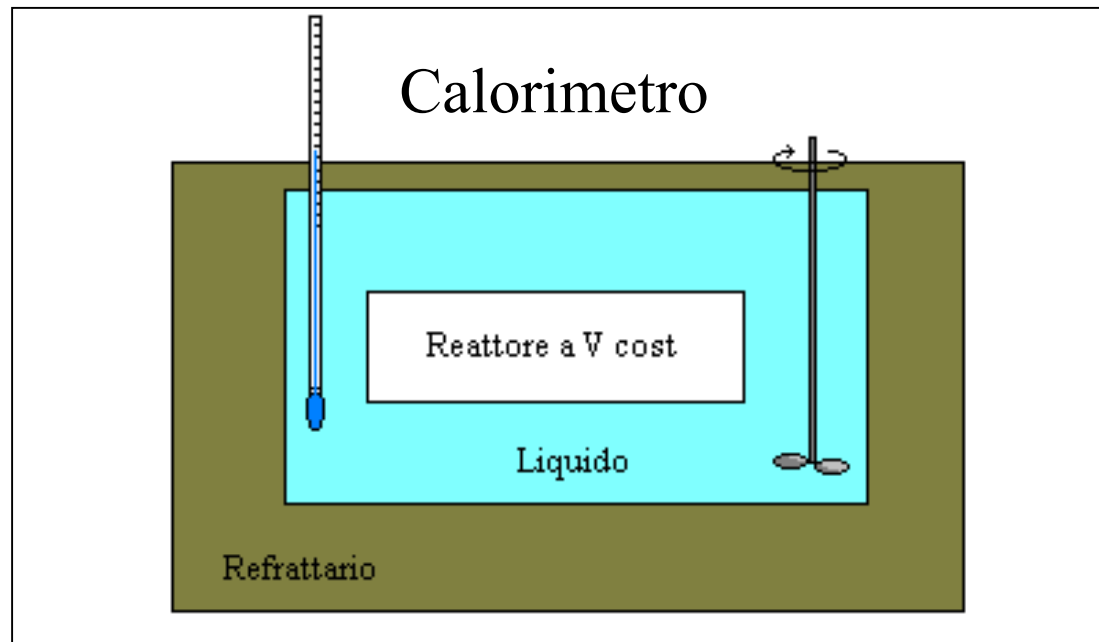
I° Principio della termodinamica $\Delta U = Q - P\Delta V$

Reazione condotta a V e T costanti

Se durante una reazione chimica il volume è mantenuto costante si ha $\Delta V = 0$, quindi $L = 0$.

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_V$$

Il calore di reazione misurato a volume costante (Q_V) è una funzione di stato e corrisponde alla variazione d'energia interna ΔU del sistema.



Reazione condotta a P e T costanti

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \longrightarrow \boxed{Q_p = \Delta U + P\Delta V}$$

La somma ($\Delta U + P\Delta V$) corrisponde alla variazione di una nuova funzione di stato del sistema chiamata ENTALPIA e indicata con H

$$(H_2 - H_1) = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\boxed{\Delta H = (H_2 - H_1) = Q_p}$$

Il calore di reazione misurato a pressione costante (Q_p) è una nuova funzione di stato e corrisponde alla variazione d'entalpia ΔH del sistema

Tale calore tiene conto del lavoro d'espansione e compressione scambiato dal sistema con l'ambiente durante la reazione.

Reazione tra ΔU e ΔH

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

La differenza tra il ΔH e il ΔU è dato dal termine $P\Delta V$

Per le reazioni in cui sono coinvolte specie chimiche gassose per la legge dei gas

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = (n_{\text{gas prodotti}} - n_{\text{gas reagenti}})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Osservazioni

$$(1) \quad \Delta U = Q_V \quad \Delta H = Q_P$$
$$\Delta H - \Delta U = Q_P - Q_V = P\Delta V = L$$

(2) Per reazioni in cui $\Delta n = 0$ si ha $\Delta V = 0$ quindi

$$\Delta H = \Delta U$$

(3) Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

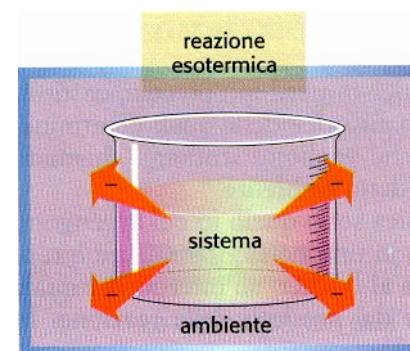
$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni esotermiche}$$

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni endotermiche}$$

Le **reazioni** che avvengono **con produzione di calore**, cioè trasferiscono energia dal sistema all'ambiente, si chiamano reazioni **esotermiche**

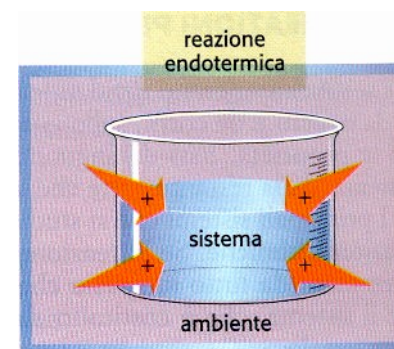
combustione del carbone: $C + O_2 \Rightarrow CO_2 + \text{calore}$

respirazione cellulare: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{calore}$



Le **reazioni** che avvengono **con assorbimento di calore**, cioè trasferiscono energia dall'ambiente al sistema, si chiamano reazioni **endotermiche**

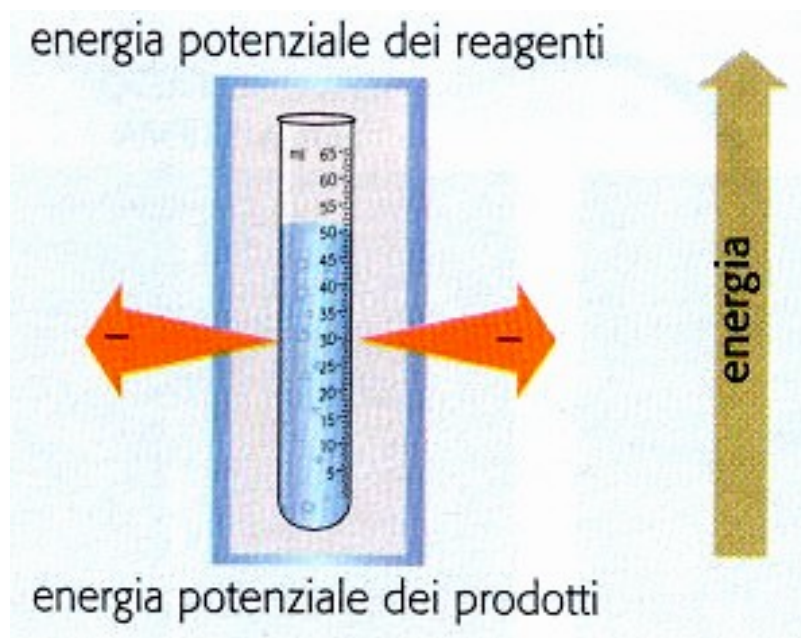
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O_{(s)} + 2NH_4NO_{3(s)} \Rightarrow Ba(NO_3)_{2(aq)} + 2NH_{3(g)} + 10H_2O_{(l)} - \text{calore}$



Reazioni esotermiche

Si formano **molecole più stabili** con legami più forti

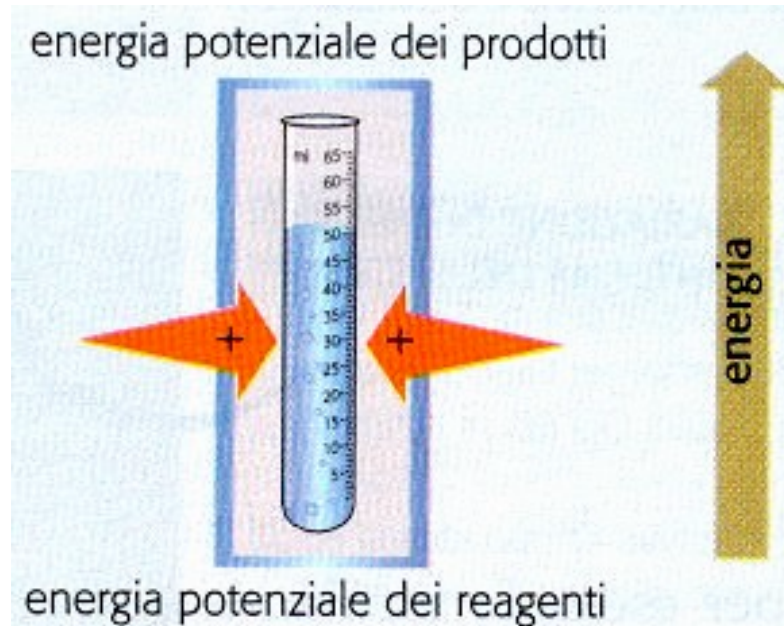
L'**energia potenziale** del sistema **diminuisce** e si produce **calore**, che viene **ceduto all'ambiente**



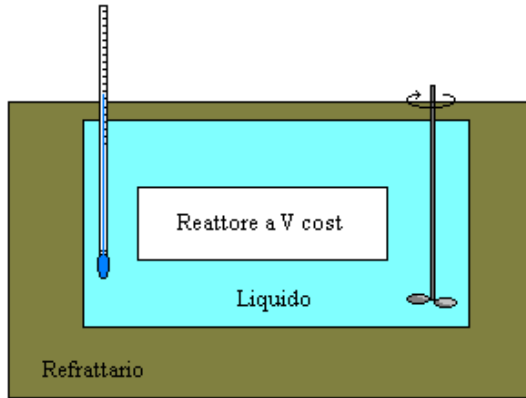
Reazioni endotermiche

Si formano **molecole meno stabili** con legami più deboli

L'**energia potenziale** del sistema **aumenta** a spese del **calore assorbito dall'ambiente**



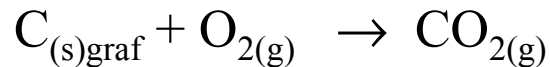
Esercizio 1



Grammi 1.85 di carbonio (grafite) vengono bruciati con eccesso di ossigeno in un contenitore di acciaio perfettamente chiuso (Bomba calorimetrica) di massa 2.835 kg, immerso in un recipiente perfettamente isolato contenente 3.200 kg di acqua. Un termometro immerso nell'acqua indica, dopo la reazione di combustione, un aumento di temperatura di 4.12 °C.

Calcolare il calore di combustione del C_{graf} in (a) kcal/g, (b) in kcal/mol e (c) kJ/mol.

Dati: $C_{\text{sp(acqua)}} = 1.00 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $C_{\text{sp(acciaio)}} = 0.114 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$



La reazione è esotermica (l'acqua si riscalda, quindi dalla combustione si produce calore)

Il calore prodotto dalla reazione in parte è acquistato dall'acciaio e in parte dall'acqua.

$$Q_{\text{assorbito dall'acciaio}} = 2.835 \text{ kg} \cdot 0.114 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 4.12 \text{ } ^\circ\text{C} = 1.33 \text{ kcal}$$

$$Q_{\text{assorbito dall'acqua}} = 3.200 \text{ kg} \cdot 1.00 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 4.12 \text{ } ^\circ\text{C} = 13.20 \text{ kcal}$$

Il calore ceduto dalla reazione è -14.53 kcal ← $Q_{\text{tot}} = 14.53 \text{ kcal}$

$$(a) \quad Q = \frac{-14.53 \text{ kcal}}{1.85 \text{ g}} = -7.84 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$(b) \quad MA_C = 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Rightarrow -7.84 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -94.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$(c) \quad 1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$$

$$-94.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} * 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} = -393.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Nota: $\Delta U = \Delta H$

Esercizio 2

Il calore misurato a V costante e alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ della reazione



Calcolare il ΔH a 1 atm e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ della reazione di combustione del propano in kJ

$$Q_V = \Delta U$$

Quando la reazione viene condotta alla pressione di 1 atm e a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, dato che il sistema diminuisce il suo volume, l'ambiente compie un lavoro positivo di compressione ($L = P \Delta V$)

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = \Delta U + \Delta n RT$$

$$\Delta n = (n_{\text{gas prodotto}} - n_{\text{gas reag}}) = 3 - 5 = -2 \text{ mol} \quad R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \equiv 8.314 * 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta n RT = -2 \text{ mol} \cdot 8.314 * 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298.15 \text{ K} = -4.96 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -2200 \text{ kJ} - 4.96 \text{ kJ} = -2204.96 \text{ kJ/mol}$$

La differenza tra i valori di ΔH e ΔU è percentualmente modesta

$\frac{4.96}{2205} * 100 = 0.22\%$

Esercizio 3

Durante la fusione di una mole di $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a $0.0\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1.0\text{ atm}$ il sistema assorbe dall'ambiente 1441 cal . Sapendo che 18.0 g di $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ e 18.0 g di $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ hanno rispettivamente un volume di 0.0196 e 0.018 litri, calcolare ΔH e ΔU del processo di fusione del ghiaccio in cal/mol .

Il processo di fusione di una mole di ghiaccio avviene a P costante (1 atm)

$$\Delta H = 1441\text{ cal/mol}$$
$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \quad \longrightarrow \quad \Delta U = \Delta H - P \Delta V$$
$$\Delta V = V(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - V(\text{H}_2\text{O}_{(s)}) = (0.0180 - 0.0196) = -0.0016\text{ l}$$

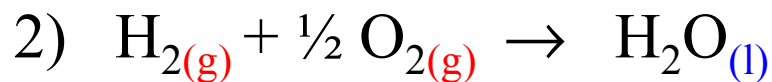
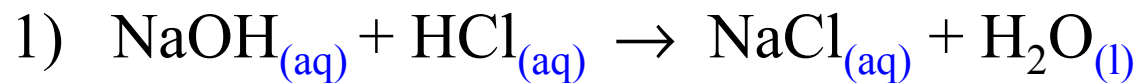
Sapendo che: $1\text{ l atm} = 24.2\text{ cal}$

$$P \Delta V = 1\text{ atm} \cdot (-0.0016\text{ l}) \cdot 24.2\text{ cal l}^{-1}\text{ atm}^{-1} = -0.0387\text{ cal/mol}$$
$$\Delta U = \Delta H - P \Delta V \quad \Delta U = 1441\text{ cal/mol}$$

Per ciascuna delle seguenti reazioni chimiche decidere se esiste una differenza significativa tra ΔH e ΔU .

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

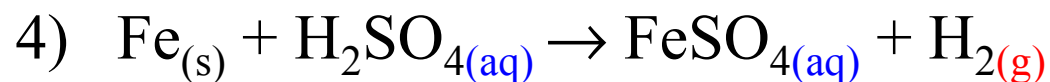
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$



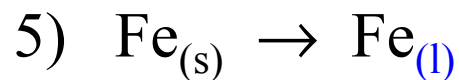
$$\Delta H < \Delta U$$



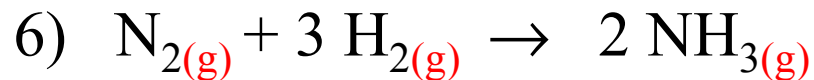
$$\Delta H > \Delta U$$



$$\Delta H > \Delta U$$



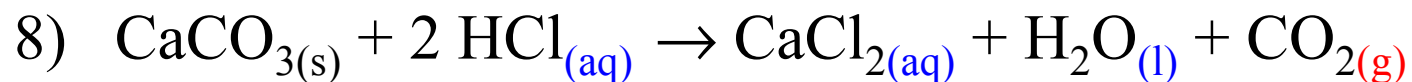
$$\Delta H = \Delta U$$



$$\Delta H < \Delta U$$



$$\Delta H = \Delta U$$



$$\Delta H > \Delta U$$

CALORE DI REAZIONE

Nel riportare il calore che accompagna una trasformazione chimica è indispensabile precisare:

- a) **L'unità di misura con cui è espresso;**
- b) **Il numero di moli di tutte le sostanze che prendono parte alla reazione**
- c) **Lo stato di aggregazione di ogni sostanza: gassoso (g), liquido (l) e solido (s)**
in quest'ultimo caso, se la sostanza possiede più forme cristalline, indicare quale viene considerata [es. $C(s, \text{grafite})$ $C(s, \text{diamante})$].
- d) **La temperatura T e la pressione P a cui la reazione è condotta.**

CONDIZIONI STANDARD

Per uniformare i dati calorimetrici è necessario stabilire per ciascuna specie chimica uno stato convenzionale di riferimento detto STATO STANDARD.

a) Per un solido o per un liquido è la sostanza pura ad 1 atm

Per i solidi che hanno più forme cristalline lo stato standard è la forma pura stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e alla T considerata

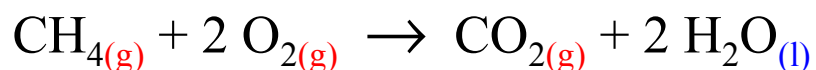
b) Per un gas è considerarlo ideale, alla pressione parziale di 1 atm

c) Per un soluto in soluzione è considerare questa ideale, a concentrazione 1 mol/litro

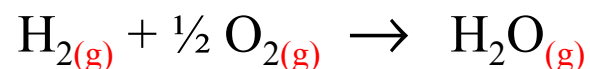
Esempi di reazioni in condizione standard

I gas sono considerati ideali alla pressione di 1 atm ,

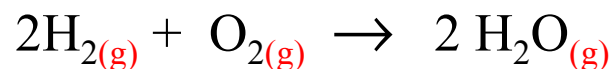
i liquidi e i solidi sono considerati puri alla pressione di 1 atm .



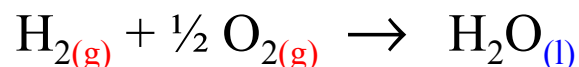
$$\Delta H^\circ = -212.2 \text{ kcal}$$



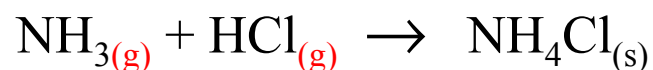
$$\Delta H^\circ = -57.8 \text{ kcal}$$



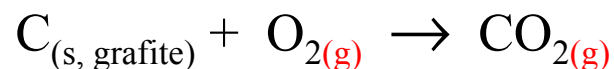
$$\Delta H^\circ = -115.6 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = -68.3 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = -175.1 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ = -394 \text{ kJ}$$

10.5 kcal



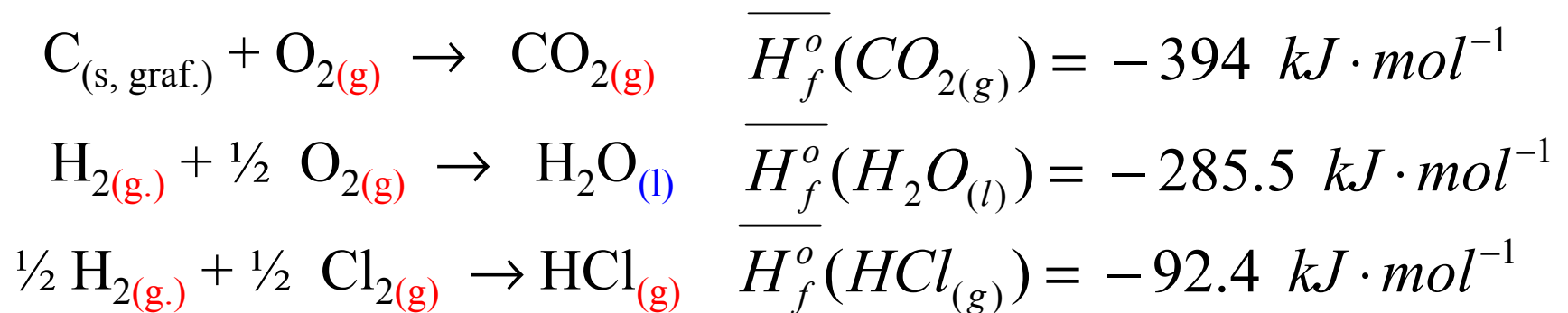
ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE $(\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ})$

Viene definita variazione d'entalpia standard di reazione ($\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ}$), l'effetto termico che accompagna la stessa quando sia i reagenti che i prodotti sono nel loro stato standard a T e P costanti (P= 1 atm).

ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE (ΔH_f°)

La reazione di formazione di un composto è quella in cui la specie chimica considerata si forma dai costituenti elementari.

La variazione di entalpia della reazione condotta in condizione standard relativa alla formazione di 1 mol di sostanza viene detta entalpia molare di formazione standard e indicata con : (\overline{H}_f°)



Convenzionalmente viene assegnato il valore **zero** al calore di formazione degli elementi nel loro stato standard a qualsiasi temperatura.

Tab. Entalpie molari standard di formazione di alcune specie chimiche
 H_f° è espressa in $kcal\ mol^{-1}$

Specie chimica	(\overline{H}_f°)	Specie chimica	(\overline{H}_f°)
SO ₃ (g)	-94.45	Elementi	0.00
CO ₂ (g)	-94.05	N ₂ O ₄ (g)	2.31
SO ₂ (g)	-70.96	NO ₂ (g)	8.06
H ₂ O (l)	-68.32	N ₂ O (g)	19.49
H ₂ O (g)	-57.80	C ₆ H ₆ (g)	19.82
CO (g)	-26.42	NO (g)	21.60
CH ₄ (g)	-17.87		

L' (\overline{H}_f°) misura di quanto il contenuto entalpico molare del composto è superiore o inferiore a quello dei costituenti elementari corrispondenti



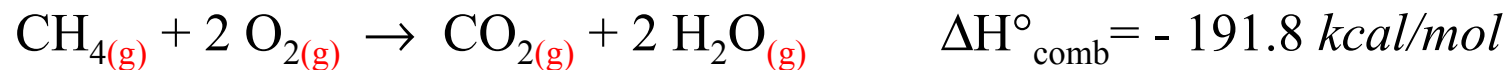
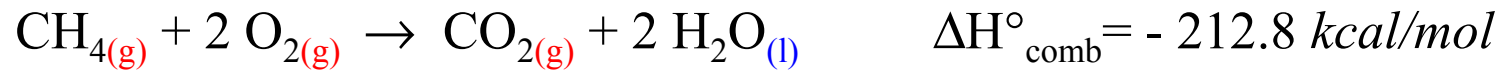
$$\overline{\Delta H_{reaz.}^\circ} = \overline{H_{f(H_2O)_g}^\circ} - \left(\overline{H_{f(H_2)_g}^\circ} + \frac{1}{2} \overline{H_{f(O_2)_g}^\circ} \right)$$

ENTALPIA STANDARD DI COMBUSTIONE (ΔH_{comb}°)

Le reazioni tra un elemento o un composto e l'ossigeno sono dette reazioni di combustione

Le entalpie molari standard di combustione ΔH_{comb}° si riferiscono alla reazione in condizioni standard di una mole dell'elemento o del composto con $O_{2(g)}$. I valori sono determinati solitamente alla temperatura di $25^{\circ}C$

Per sostanze che contengono idrogeno, uno dei prodotti di reazione è l' H_2O .



$\Delta = -21.0 \text{ kcal}$, 2 moli di H_2O passano da gas \rightarrow a liquido per una mole -10.5 kcal

Calore di combustione superiore ed inferiore se si considera rispettivamente $H_2O_{(l)}$ o $H_2O_{(g)}$

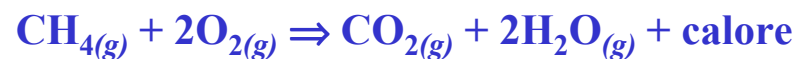
❖ Più genericamente possiamo dire che la **combustione** è una **reazione fra un combustibile ed un comburente**, dalla quale si libera una quantità elevata di energia

❖ il **combustibile** è di solito un composto contenente carbonio o idrogeno

❖ il **comburente** è un composto contenente atomi ad elevata elettronegatività (N, O, F)

❖ i **prodotti della combustione** sono costituiti in genere da molecole stabili, cioè poco reattive

Combustibili	Comburenti
Idrogeno (H ₂)	Ossigeno (O ₂)
Carbone (C)	Fluoro (F ₂)
Idrocarburi (CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₄ H ₁₀ , benzina, gasolio)	Cloro (Cl ₂)
Alcol metilico CH ₃ OH	Ossido di azoto (N ₂ O ₄ , N ₂ O)
Alcol etilico C ₂ H ₅ OH	
Carboidrati (amido, cellulosa, zucchero)	
Grassi, oli	
Idrazina (N ₂ H ₄)	
Metalli (Be, Al, Mg, Li, Ta, Zr)	



Legge di Hess

L'entalpia è una funzione di stato: pertanto la variazione d'entalpia di una reazione dipende esclusivamente dallo stato iniziale (reagenti) e dallo stato finale (prodotti) e risulta indipendente dal cammino della reazione.

In altri termini, in una reazione chimica la variazione d'entalpia è la stessa sia che la trasformazione dai reagenti ai prodotti avvenga in un unico stadio sia che questa avvenga con una serie di stadi successivi intermedi.

L'indipendenza del ΔH dal cammino della reazione è stata dimostrata sperimentalmente ed è nota come legge di Hess

Qualora si conoscano le \overline{H}_f^o dei reagenti e dei prodotti partecipanti a una reazione, la legge di Hess permette di calcolare la variazione d'entalpia della reazione con la seguente relazione:

$$\Delta H_{reaz.}^o = \sum v_p H_{f(prodotti)}^o - \sum v_r H_{f(reagenti)}^o$$

Esercizi sulla legge di Hess

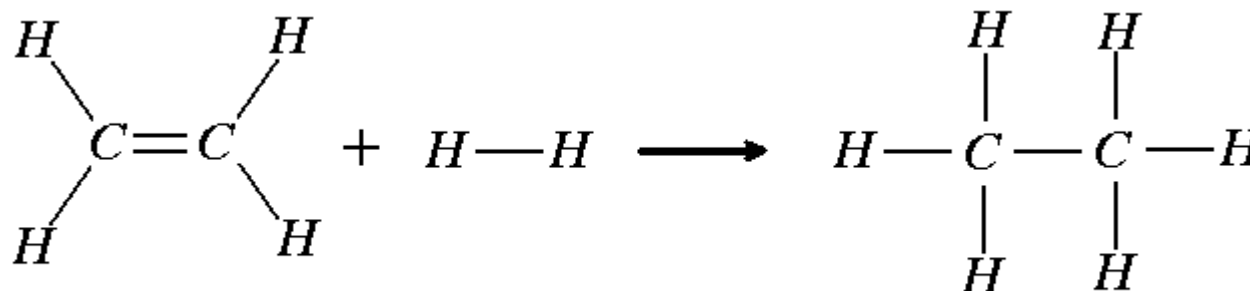
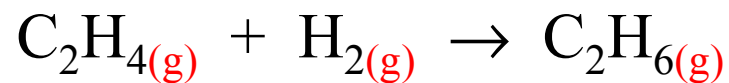
Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione

Per molti scopi è sufficiente conoscere il segno del ΔH di una reazione, cioè sapere se essa è esotermica o endotermica.

Per reazioni semplici in fase gassosa la previsione del segno del ΔH può essere fatta in modo qualitativo, con buona approssimazione, tenendo presente che:

- a) La rottura di un qualsiasi legame comporta assorbimento di energia
- b) La formazione di un qualsiasi legame comporta cessione di energia
- c) Un legame σ è più forte di un legame π
- d) Un legame tra atomi diversi è generalmente più forte di un legame tra atomi uguali
- e) Un aumento del numero di legami, nel passaggio da reagenti a prodotti, comporta cessione di energia.
- f) Particolarmente forti sono i legami C—O, C—H, S—O, H—O, N—H

Esempio 1



Si rompe 1
legame π

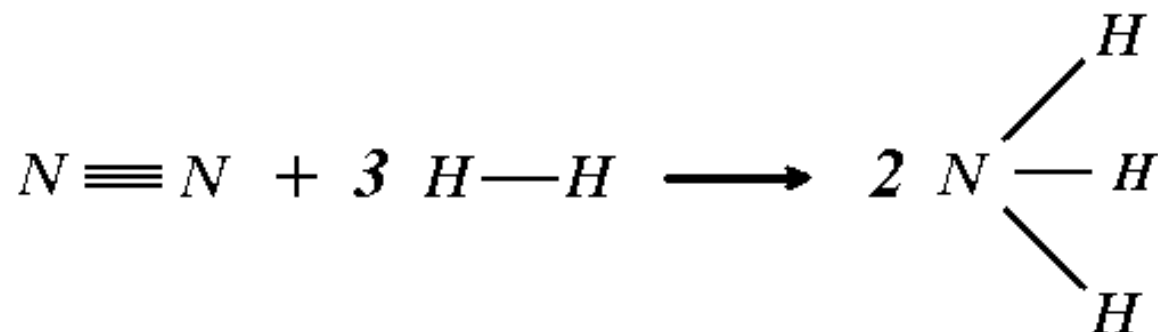
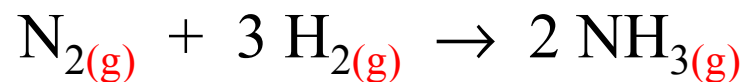
Si rompe 1
legame σ

Si formano 2
legami σ C-H

Si formano dei legami piú forti, quindi un composto piú stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 2



Si rompono
2 legami π e
1 legame σ

Si rompono
3 legami σ

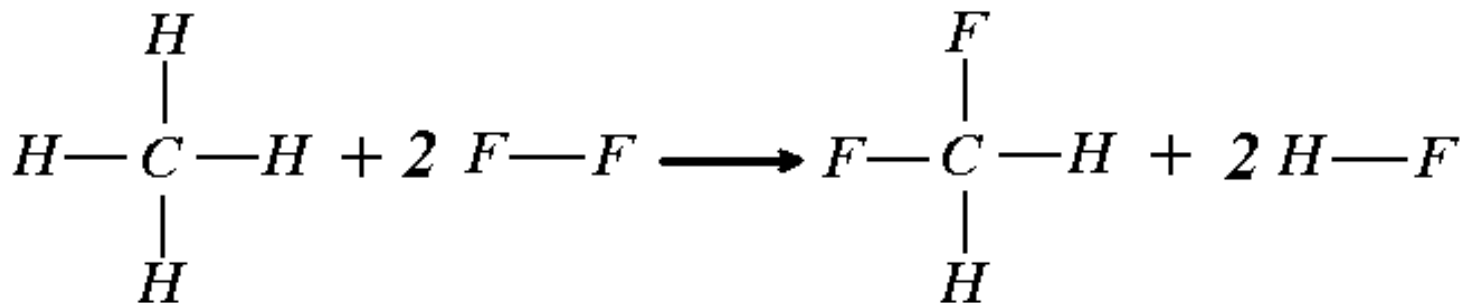
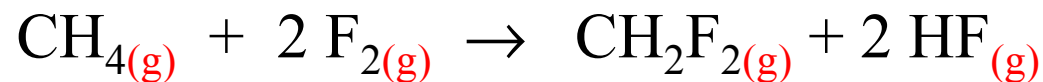
Si formano 6
legami σ N-H

Si rompono 6 legami tra atomi uguali e si formano 6 legami tra atomi diversi, inoltre due legami π vengono trasformati in σ (più forti).

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 3



Si rompono
2 legami σ
C-H

Si rompono
2 legami σ
F-F

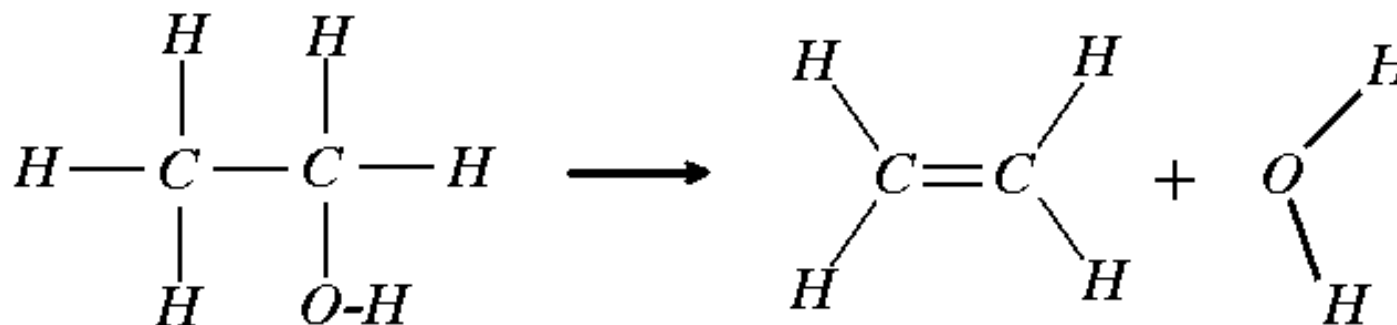
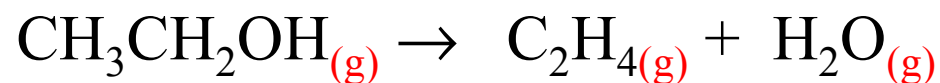
Si formano 2 legami σ C-F
e 2 legami σ H-F

I legami C-F e H-F sono molto piú forti del legame C-H e F-F e questo è dovuto alla maggiore elettronegatività del fluoro

Si formano dei legami piú forti, quindi un composto piú stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 4



Si rompono 1 legami σ C-H
e 1 legami σ C-OH

Si formano 1 legami π C-C
e 1 legame σ O-H

Complessivamente i legami che si rompono sono più forti dei legami che si formano, quindi uno dei due composti è meno stabile.

$$\Delta H > 0$$