

Cap. 7 - Termochimica

Le variazioni di energia relative
ai processi chimici



Energia

La capacità di svolgere lavoro o di trasferire calore

- **Energia Cinetica**

Energia di movimento; $KE = \frac{1}{2} mv^2$

- **Energia Potenziale**

L'energia potenziale è la capacità di compiere lavoro.

In Chimica essa dipende dalle condizioni, posizione o composizione ed è associata alle forze di repulsione o attrazione di oggetti.

Joule

- unità di misura dell'energia nel sistema SI
- È l'energia posseduta da una massa di 2 kg che si muove a 1 m/s
- $KE = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg}\times\text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$
- 1 cal è la quantità di energia richiesta per innalzare di 1°C (da 14,5 a 15,5 °C) la temperatura di 1g d'acqua
- 1 cal = 4.184 J 1 cal = 1 caloria
- 1 Cal = 1000 cal = 1 kcal

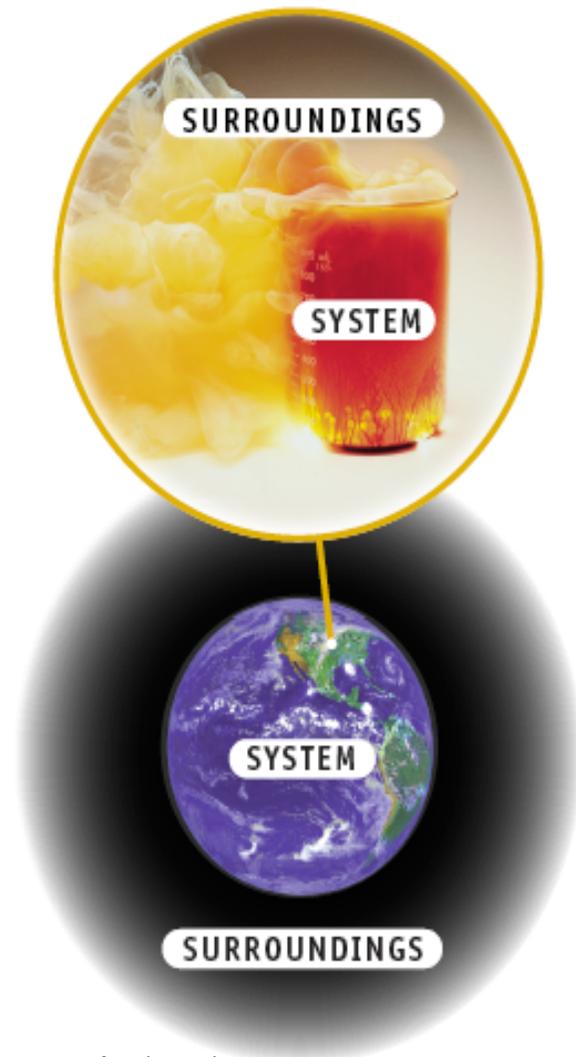
Sistema

- Quella parte dell'universo oggetto dello studio
- Le sostanze interessate alle variazioni chimiche e fisiche
- Nel laboratorio chimico, il sistema può essere i reattivi in un beaker

Ambiente Circostante

- Il resto dell'universo
- Nel laboratorio chimico, l'ambiente circostante è quello all'esterno del beaker dove stanno i reattivi
- **Il sistema e l'ambiente circostante formano l'universo.**

Sistema e Ambiente



- **SISTEMA**
 - Quello che si sta studiando
- **AMBIENTE**
 - Tutto ciò che è al di fuori del sistema

Stato Termodinamico

- L'insieme di condizioni che determinano tutte le proprietà di un sistema prende il nome di **stato termodinamico di un sistema**.
- Per esempio lo stato termodinamico può includere:
 - Il n. di moli e il tipo di sostanza.
 - Lo stato fisico di ciascuna sostanza.
 - La temperatura del sistema.
 - La pressione del sistema.
 - Il volume del sistema.
 - L'altezza di un corpo rispetto al suolo.

Energia Interna (E)

L'energia totale di un sistema: Σ dell'energia cinetica e potenziale E di tutti gli atomi, molecole o ioni nel sistema.

- E non può essere misurato esattamente
- E è una funzione di stato: possiede un unico valore per un dato stato del sistema
- ΔE : variazioni di E. ΔE può essere misurato
- $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$ (stato finale - stato iniziale)
- $\Delta E > 0$ (+) significa che il sistema aumenta di energia durante un processo (E aumenta, \uparrow)
- $\Delta E < 0$ (–) significa che il sistema diminuisce la sua energia durante un processo (E diminuisce, \downarrow)

- Energia interna, E.

Energia totale del sistema (potenziale + cinetica)



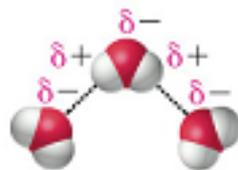
Traslazionale



Rotazionale



Vibrazionale



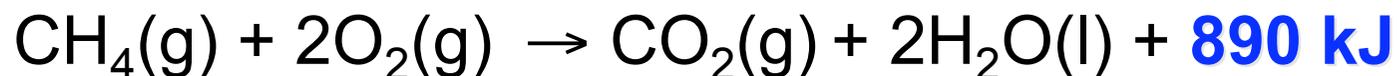
Elettrostatica

(Forze di attrazione intermolecolari)

- Energia cinetica traslazionale.
- Rotazione molecolare.
- Vibrazione di legame.
- Attrazioni intermolecolari.
- Legami chimici.
- Elettroni.

Reazione Esotermica: reazione che sviluppa calore

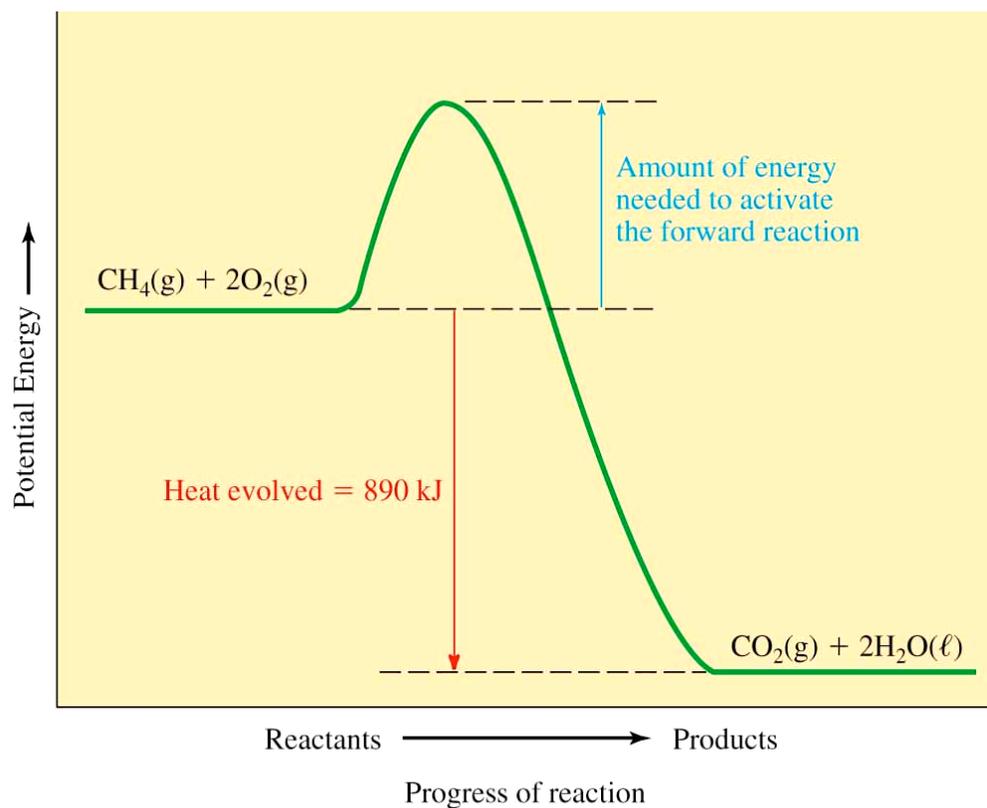
Reazione Endotermica: reazione che assorbe calore



In questo caso,
si sviluppa calore.

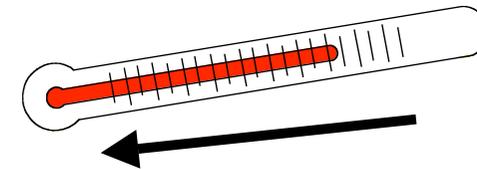
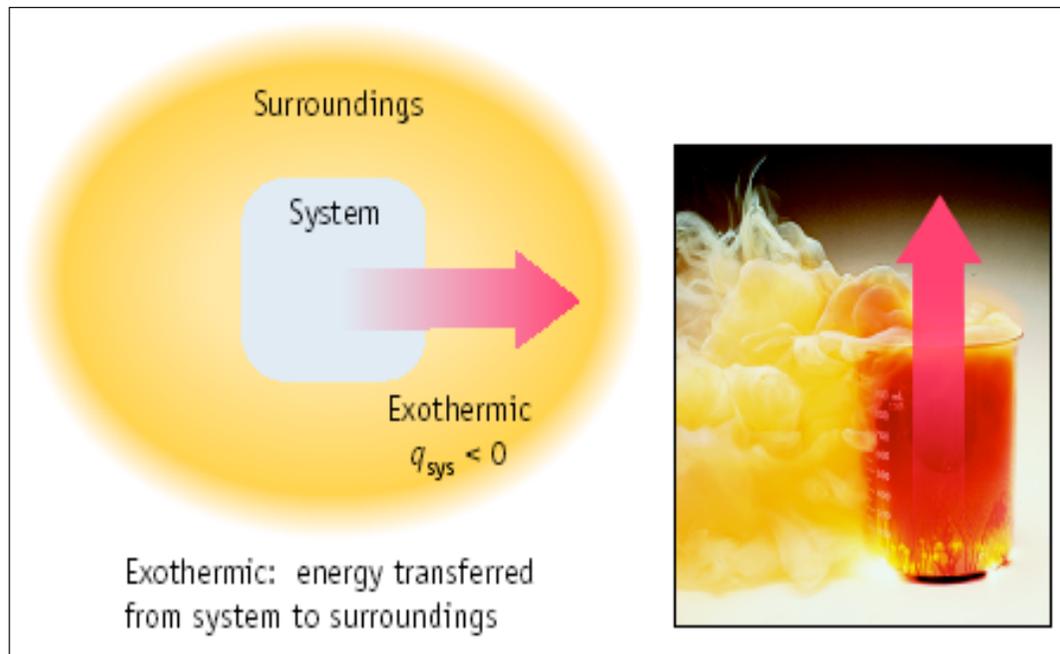
E' rilasciato dal
sistema.

E' un prodotto
della reazione.



Direzionalità del Calore Trasferito

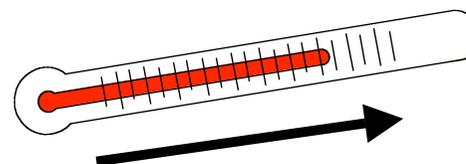
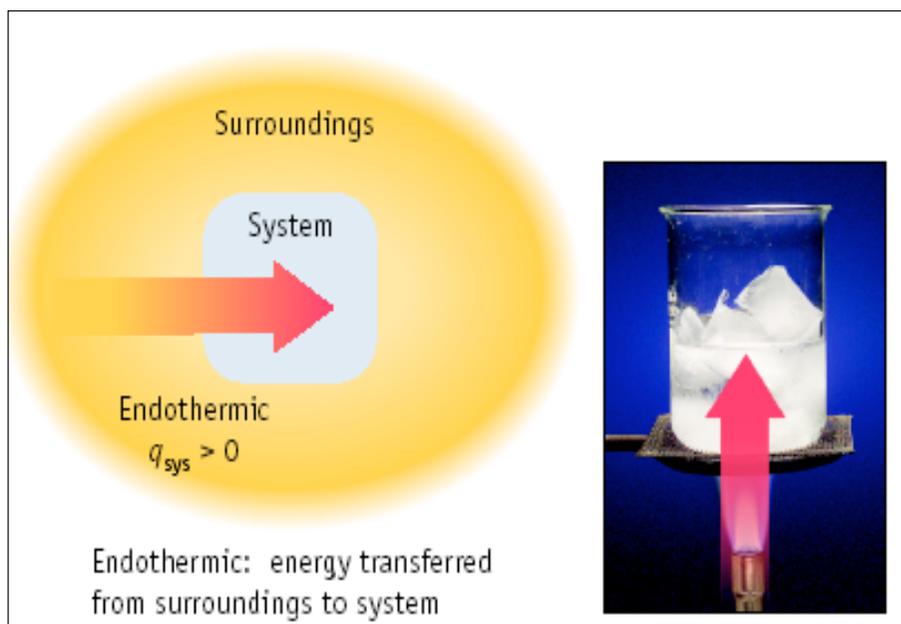
- Il calore si trasferisce sempre dall'oggetto più caldo a quello più freddo.
- **Reazione Esotermica**: il calore si trasferisce dal **SISTEMA** all' **Ambiente Circostante**.



T(sistema) diminuisce
T(amb.) aumenta

Direzionalità del Calore Trasferito

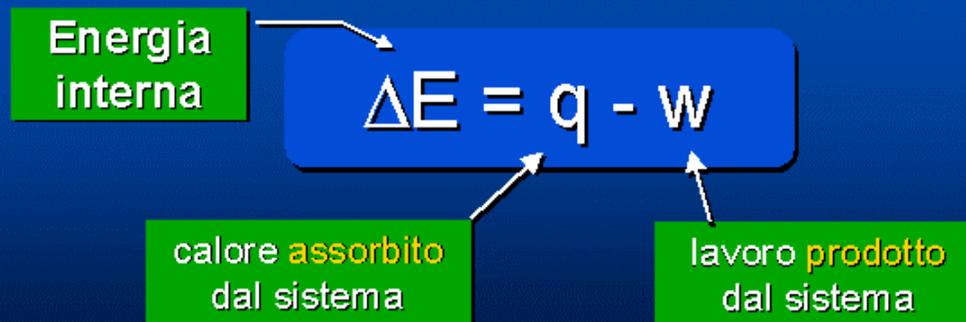
- **Reazione Endotermica:** il calore si trasferisce dall' **Ambiente Circostante** al **Sistema**.



T(sistema) aumenta
T (amb.) diminuisce

Primo principio della termodinamica

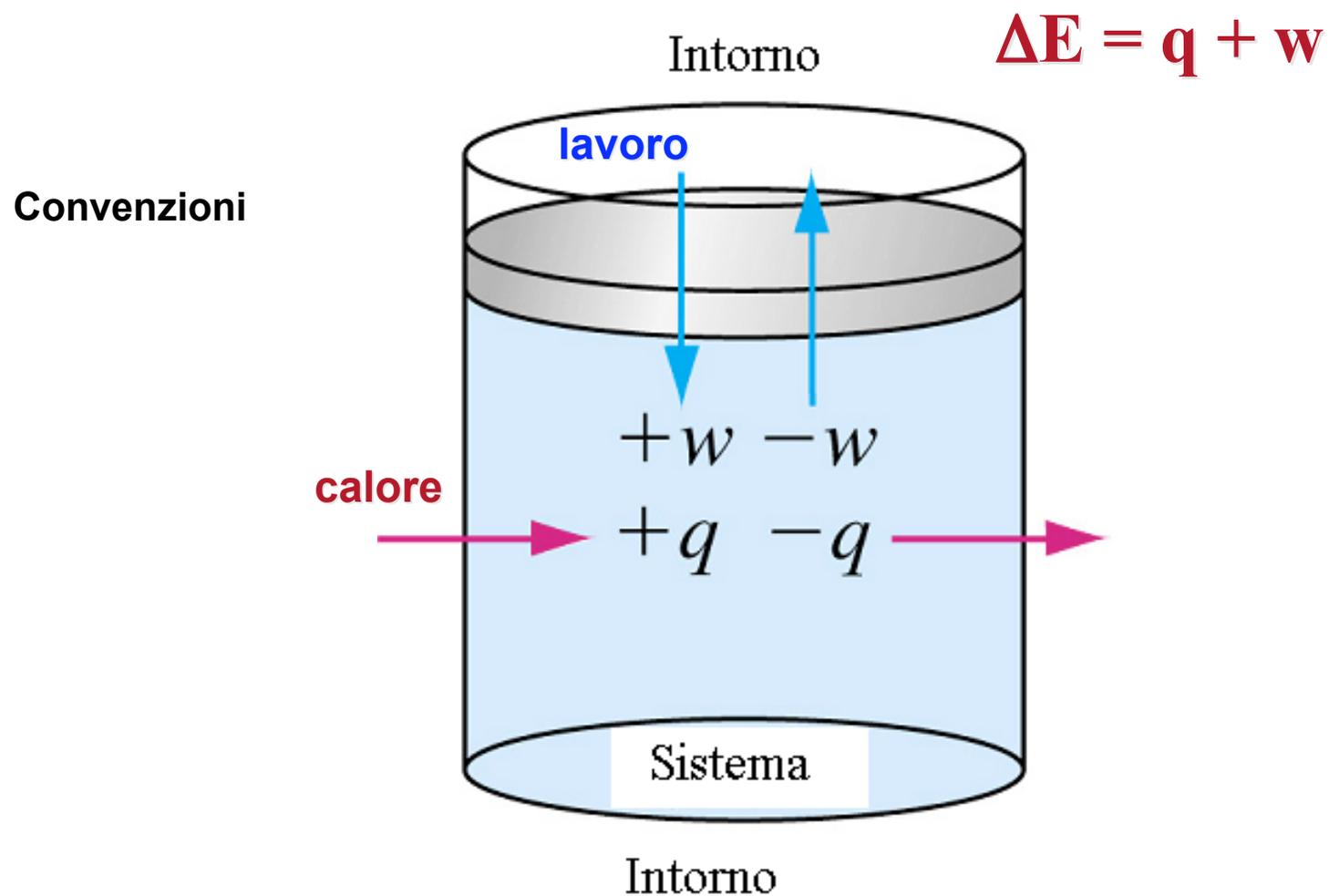
In una trasformazione fisica o chimica non si ha creazione o distruzione di energia



C12-21

- **Un sistema contiene solo energia interna.**
 - Un sistema non contiene energia sotto forma di calore o lavoro.
 - Calore e lavoro sono i mezzi con cui un sistema *scambia* energia con il suo intorno.

Primo principio della termodinamica

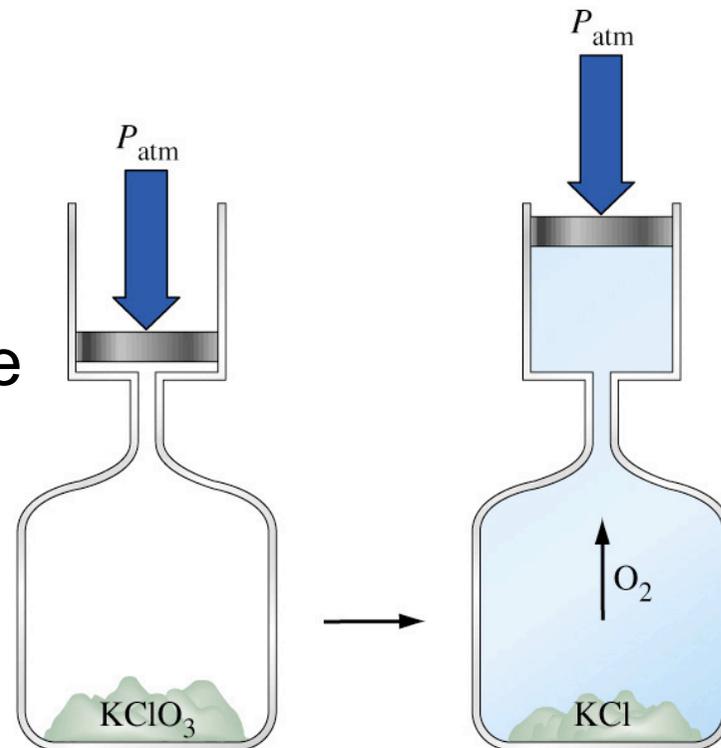


Calcolare il ΔE di un sistema che assorbe 35 J di calore e svolge 44 J di lavoro nell'ambiente.

- $q = +35 \text{ J}$ (**calore assorbito**)
- $w = -44 \text{ J}$ (**lavoro svolto dal sistema**)
- $\Delta E = q + w$
- $\Delta E = 35 \text{ J} + (-44 \text{ J})$
- $\Delta E = -9 \text{ J}$ (energia interna E diminuisce)
- Notare che sia E_{final} che E_{initial} non sono calcolati, ma unicamente ΔE

Lavoro pressione-volume

- Una reazione chimica può produrre *lavoro*.
- Lavoro derivato dall'espansione o dalla compressione di un gas che origina una variazione di volume.



Lavoro (w)

- $w = \text{forza} \times \text{spostamento}$
- Lavoro di Espansione/Compressione a P costante,
 $w = -P\Delta V$ (lavoro prodotto dal sistema) $\Delta V = V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}}$
- Dal 1° principio TDN $\Rightarrow \Delta E = q - P\Delta V$
- **Mantenendo il volume costante**, $P\Delta V = 0$, $w = 0$,
poichè $\Delta V = 0$ (non può esserci alcun lavoro fatto dal o sul sistema)
- quindi $\Delta E = q - 0$
- $\Delta E = q$
- **$\Delta E = q_v$**

In questa maniera (in una reazione a $V = \text{cost.}$) è possibile calcolare ΔE .

Capacità Termica (C)

La quantità di calore richiesta per innalzare la temperatura di un oggetto di 1 K (1°C)

unità = J/K, cal/°C, ...

$$q = C \times \Delta T \quad \Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}$$

La quantità di calore si determina dalla misura di ΔT

Calore Specifico (c)

La quantità di calore richiesta per innalzare di 1 K (1°C)
1 g di un oggetto

unità = J/gK, J/g°C, cal/g°C, ...

$$q = c \times m \times \Delta T \quad m: \text{massa (grammi)}$$

Il calore specifico dell'acqua è:

$$1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = 4.184 \text{ J/g}^\circ\text{C}$$

Capacità Termica Molare

La capacità termica molare è la quantità di calore necessaria ad innalzare di 1 K (1°C)

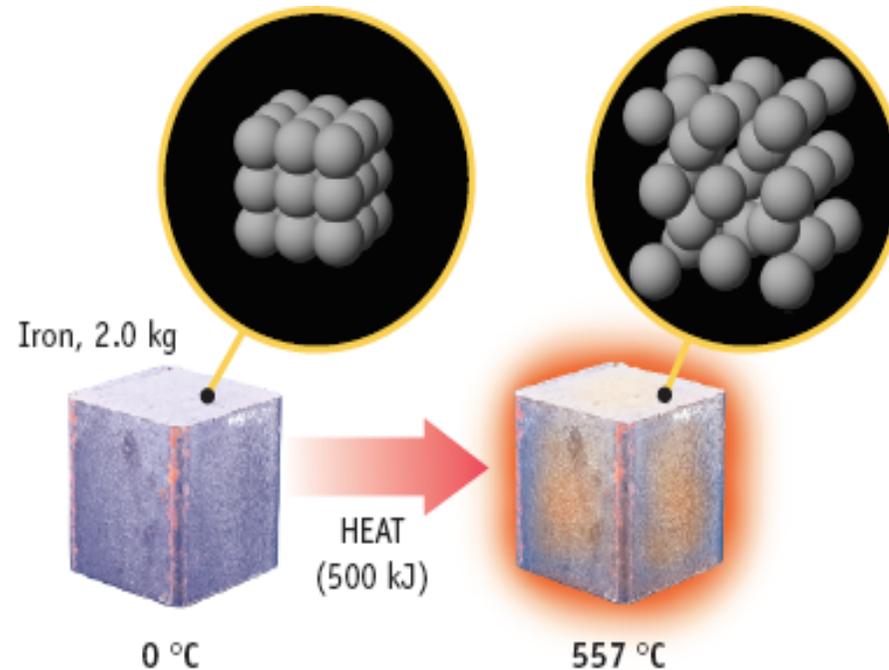
1 mole di una sostanza

unità = J/K mol, cal/°C mol

Per l'acqua (1 mole = 18g), si ha:

$$C = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \times \frac{18.0 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 18.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{C}}$$

Trasferimento di Calore/Energia senza cambiamento di stato



$$q \text{ trasferito} = (\text{calore specifico}) \times (\text{massa}) \times (\Delta T)$$

J / gK

g

K

20

Legge Zero della Termodinamica

Quando due corpi, liquidi, soluzioni, solido-liquido, etc..., inizialmente a differenti temperature, sono posti in contatto o miscelati, la quantità di calore assorbito o ceduto dai due campioni ha lo stesso valore assoluto, ma uno è >0 e l'altro <0 (*)

$$q_1 + q_2 = 0 \quad q_1 = -q_2$$

(*) Nel caso di più componenti

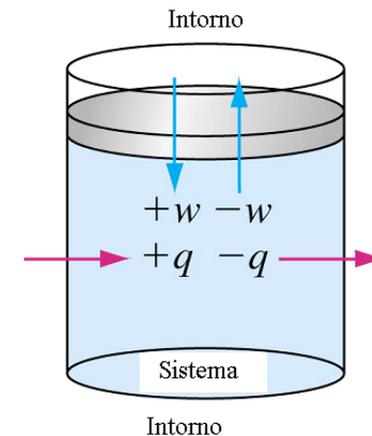
$$q_1 + q_2 + q_3 + \dots = 0$$

Esempio: Calcolare la quantità di calore sviluppato quando 45.3 g di acqua sono raffreddati da 77.9 °C a 14.3 °C

- $\Delta T = 14.3 \text{ °C} - 77.9 \text{ °C} = -63.6 \text{ °C}$
- $q = c \times m \times \Delta T$ $c = \text{calore specifico H}_2\text{O}$

$$q = \frac{1 \text{ cal}}{1 \text{ g } \text{°C}} \times 45.3 \text{ g} \times (-63.6 \text{ °C}) = -2.88 \times 10^3 \text{ cal}$$

ΔT è negativo poichè T diminuisce, quindi q è negativo

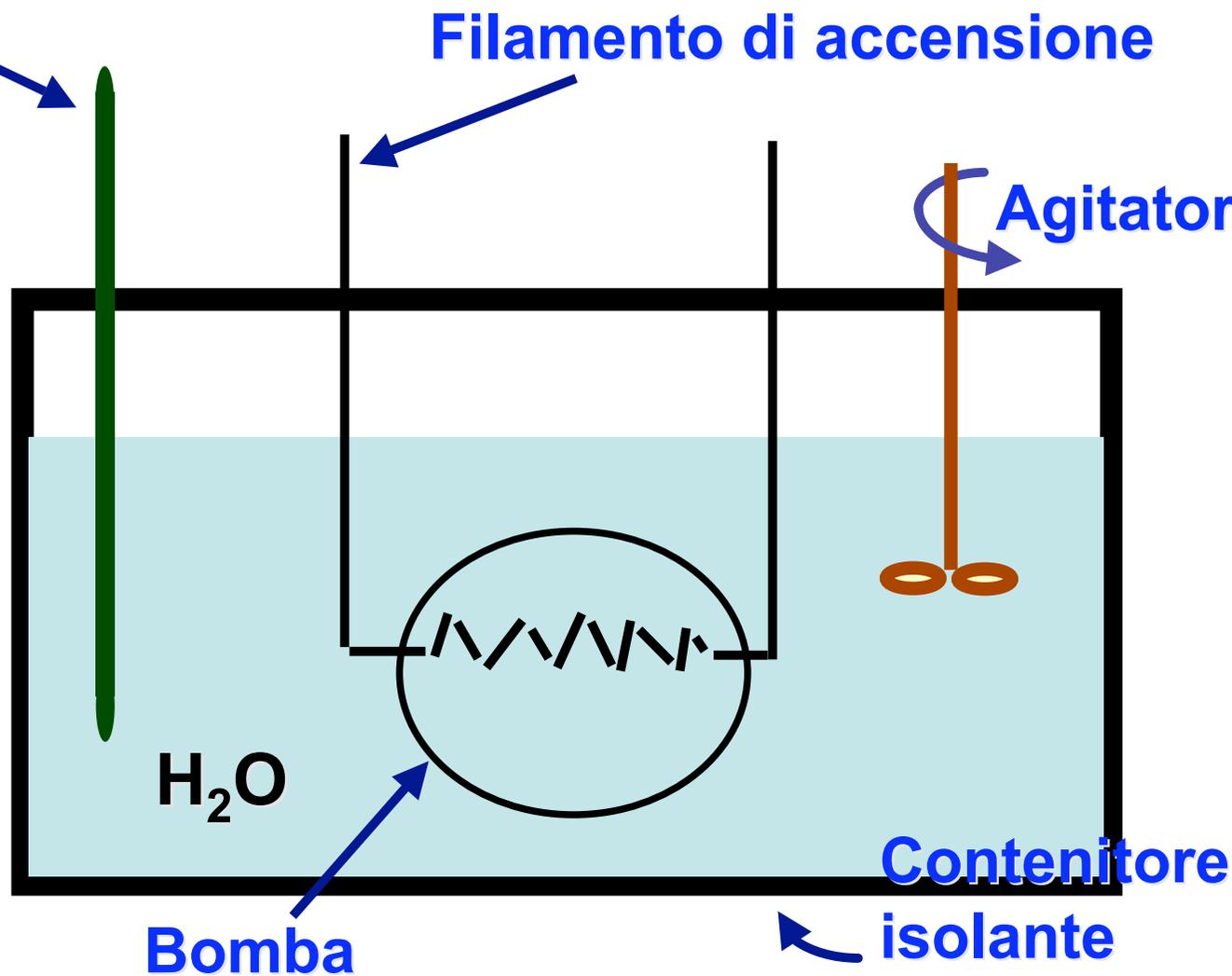


Bomba Calorimetrica ($V=\text{cost.}$)

Termometro

Filamento di accensione

Agitatore



Esempio: 1.50g di metano furono bruciati in eccesso di ossigeno in una bomba calorimetrica avente una **capacità termica di 11.3kJ/°C**. La temperatura del calorimetro aumentò da 25.0 a 32.3°C. Calcolare il ΔE in kJ per grammo di metano per questa reazione.

$$\Delta T = (32.3 - 25.0) \text{ }^\circ\text{C} = 7.3 \text{ }^\circ\text{C}$$



Nella bomba calorimetrica V è costante $\rightarrow \Delta E = q$

$$q_{\text{calorim}} = C \times \Delta T = (11.3 \text{ kJ/}^\circ\text{C}) \times 7.3^\circ\text{C} = 83 \text{ kJ}$$

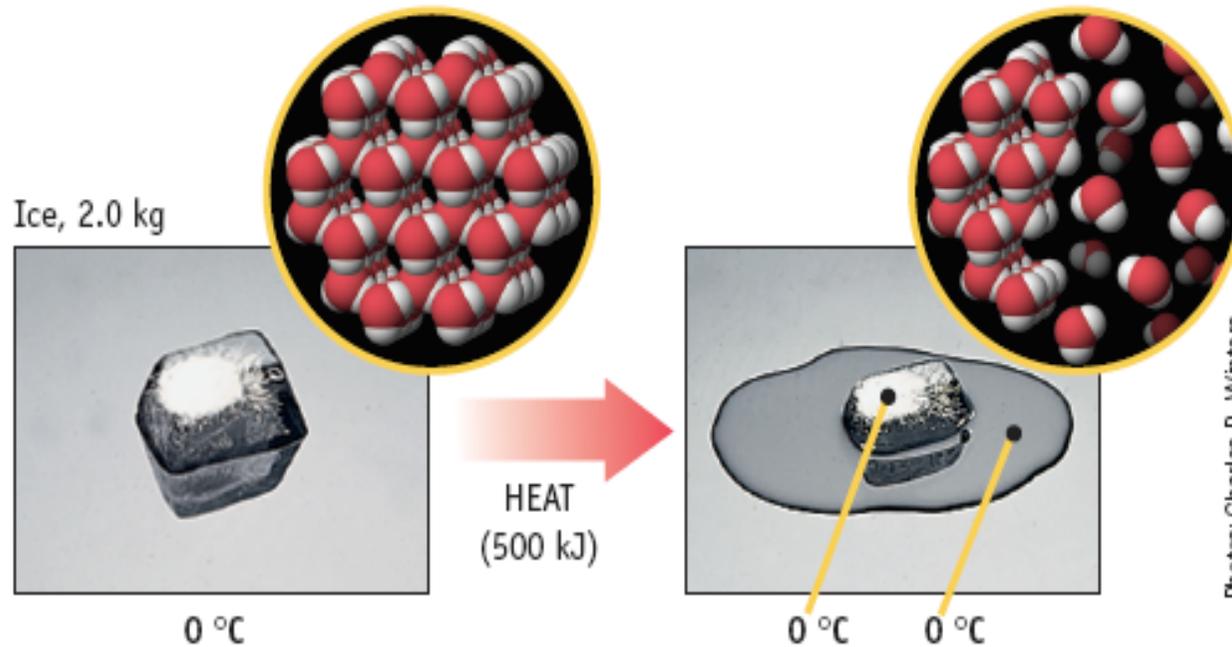
$q + q_{\text{calorim}} = 0$ (sistema isolato) Quindi, $\Delta E = q = -q_{\text{calorim}}$,

$$\Delta E = -83 \text{ kJ}$$

ΔE è negativo poichè la reaz. sviluppa calore che è assorbito dal calorimetro

$$\Delta E = \frac{-83 \text{ kJ}}{1.50 \text{ g}} = -55.3 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = -55 \frac{\text{kJ}}{\text{g CH}_4}$$

Trasferimento di Calore con variazione di stato



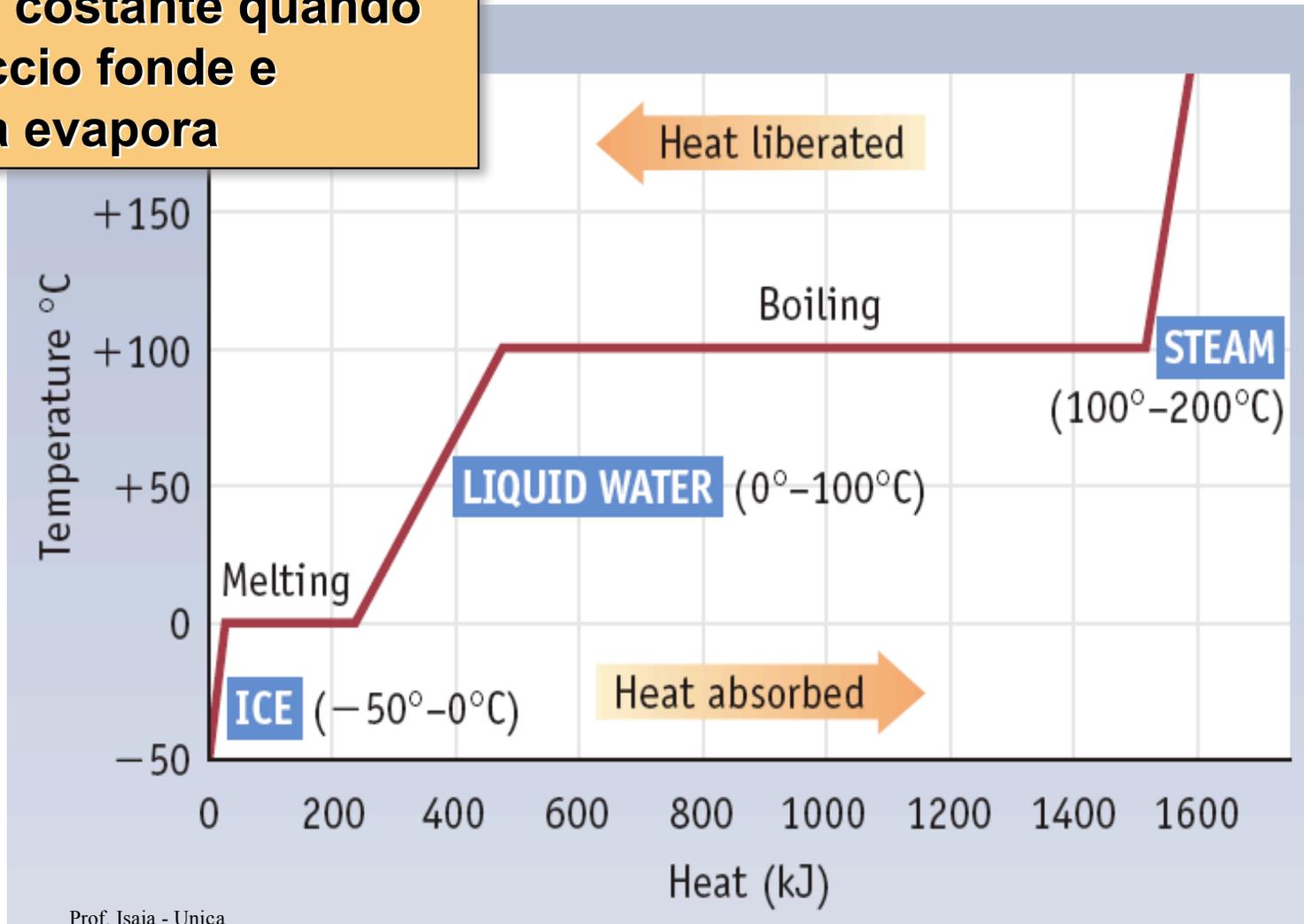
Ghiaccio + 333 J/g (calore di fusione) → acqua

Le variazioni di stato (cambiamenti di stato o di fase)
coinvolgono cessione o assorbimento di energia (a T cost.)

$$q = (\text{calore di fusione}) \times (\text{massa})$$

Curva di riscaldamento/raffreddamento per l'acqua

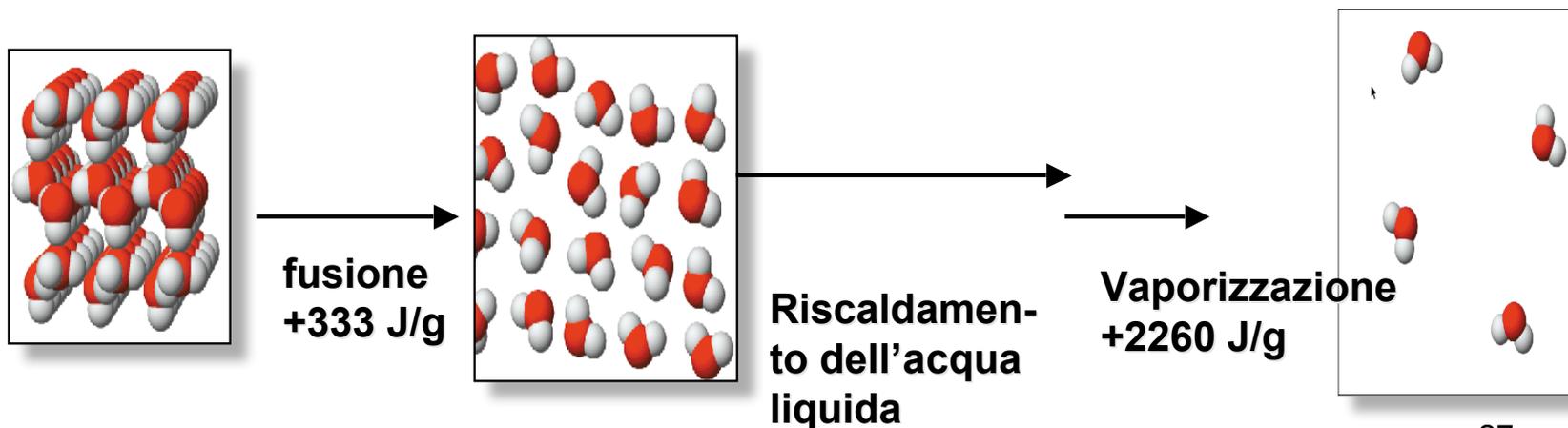
Notare che la temp., T , rimane costante quando il ghiaccio fonde e l'acqua evapora



Calore e cambiamenti di stato

Calcolare il calore necessario per fondere 500 g di ghiaccio e riscaldare l'acqua(vapore) fino a 100 °C?

Calore di fusione del ghiaccio = 333 J/g
Calore specifico dell'acqua = 4.2 J/g x °C
Calore di vaporizzazione = 2260 J/g



Calore e cambiamenti di stato

1. **Calore necessario a fondere il ghiaccio**

$$q_1 = (500 \text{ g})(333 \text{ J/g}) = 1.67 \times 10^5 \text{ J}$$

2. **Per riscaldare l'acqua da 0 °C a 100 °C**

$$q_2 = (500 \text{ g})(4.2 \text{ J/g} \times \text{°C})(100 - 0) \text{°C} = 2.1 \times 10^5 \text{ J}$$

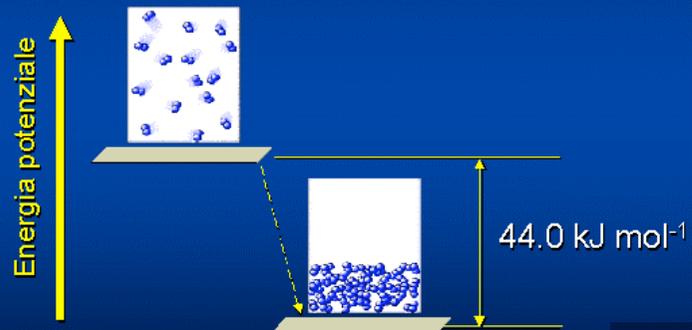
3. **Per evaporare l'acqua a 100 °C**

$$q_3 = (500 \text{ g})(2260 \text{ J/g}) = 1.13 \times 10^6 \text{ J}$$

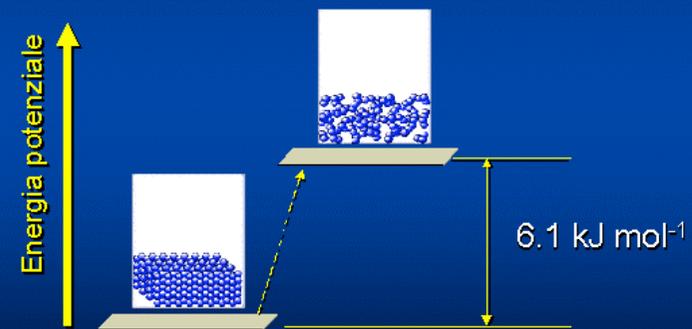
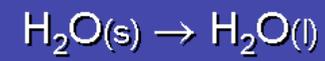
4. **Energia totale richiesta = $q_1 + q_2 + q_3 =$**

$$1.51 \times 10^6 \text{ J} = 1510 \text{ kJ}$$

Es.: condensazione del vapore acqueo



Es.: fusione del ghiaccio

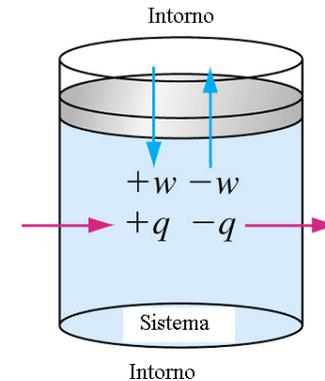


Entalpia, H

- In genere le reazioni chimiche sono eseguite a pressione atmosferica, che possiamo ritenere costante per la durata dell'esperimento
- Il calore trasferito nel corso di una reazione che avviene a **pressione costante** prende nome di **entalpia** .

Entalpia, H

- Quantità di calore
- funzione di stato; la variazione di H non dipende da come questa è stata ottenuta
- **$H = E + PV$** (Non si misura o calcola $H_{f,i}$ ma solo ΔH)
- $\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$
- **a pressione costante, $\Delta H = q_p$**
- $\Delta H > 0$ (+) \Rightarrow il calore fluisce nel sistema; H \uparrow ;
reazione endotermica
- $\Delta H < 0$ (-) \Rightarrow il calore fluisce dal sistema; H \downarrow ;
reazione esotermica

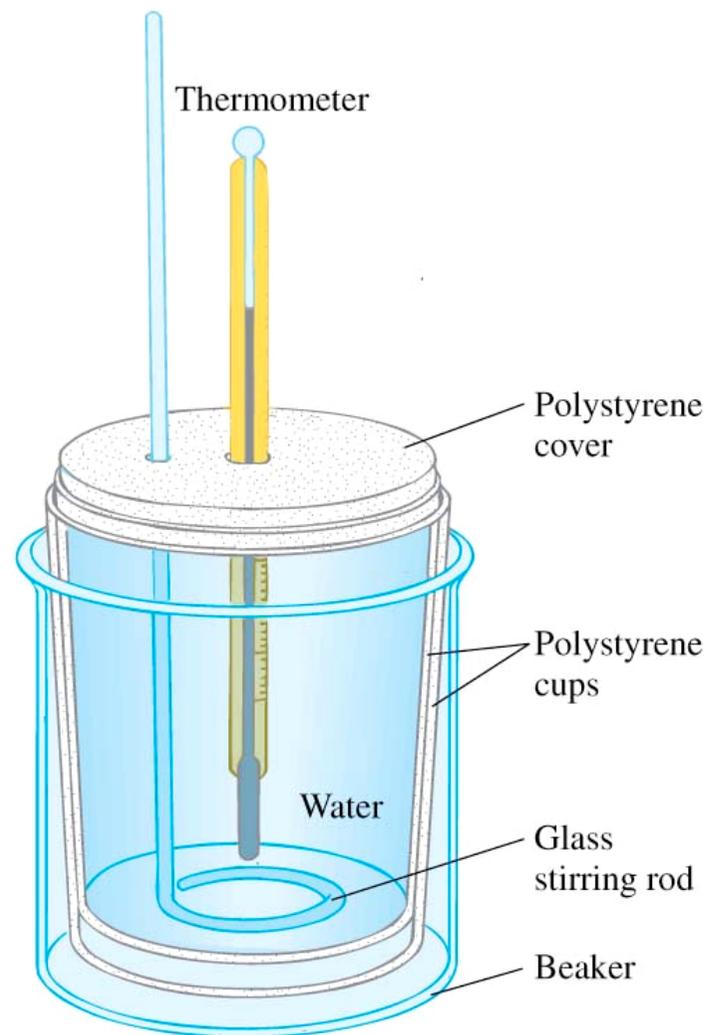


Calorimetria

Calorimetro per misurare la quantità di calore prodotto/assorbito in una reazione a P costante.

Ciò che si misura è q_p o ΔH . Il contenitore non essendo completamente chiuso risulta essere a P costante.

Il contenitore è ISOLATO: non permette scambi di calore con l'ambiente.



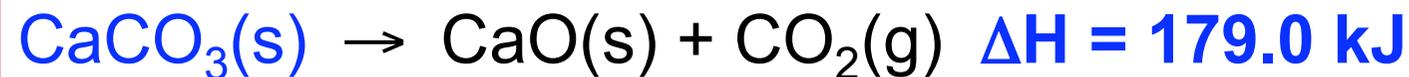
© 2004 Thomson/Brooks Cole

In natura sono favoriti i processi che diminuiscono l'energia del sistema, ovvero i processi esotermici



I prodotti sono più stabili dei reagenti

Nel caso di processi endotermici la reazione procede solo con assorbimento di calore



I reagenti sono più stabili dei prodotti

**La spontaneità di una reazione dipende solo dal ΔH ?
No, bisogna considerare anche l' entropia.**

Determinazione sperimentale dei calori di reazione

- per la legge della conservazione dell'energia il calore ceduto dal sistema deve essere acquistato dall'ambiente (e viceversa)
- il calore svolto in una reazione si misura con un **calorimetro**
 - calorimetro a combustione (reazioni a $V = \text{cost}$)
 - calorimetro "a tazza" (reazioni a $P = \text{cost}$)

Entalpia di Reazione o Calore di Reazione

- Si può determinare l'entalpia relativa a:
- quando si svolge una reazione: $\Delta H_{\text{reazione}}$
- quando si fonde un solido: $\Delta H_{\text{fusione}}$
- quando un solido è cristallizzato da una soluzione: $\Delta H_{\text{cristallizzazione}}$

Variazione di Entalpia in una Reazione



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = \Sigma(\Delta H_f^\circ \text{ prodotti}) - \Sigma(\Delta H_f^\circ \text{ reagenti})$$

“sommatoria”



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = \mathbf{c} \times \Delta H_f^\circ(\text{C}) + \mathbf{d} \times \Delta H_f^\circ(\text{D}) - \mathbf{a} \times \Delta H_f^\circ(\text{A}) - \mathbf{b} \times \Delta H_f^\circ(\text{B})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{elemento/i}) = 0$$

Calore standard di Formazione o Entalpia Molare standard di Formazione

L' **entalpia standard di formazione** di un composto ad una certa temperatura è la variazione di **entalpia** che accompagna la formazione di **1 mole** di quella sostanza a partire dai suoi componenti elementari, nel loro **stato standard**. Il simbolo è ΔH_f° .

ΔH_f° di un composto può essere >0 or <0 (vedi tabelle nei libri)

$\Delta H_f^\circ = 0$ per un elemento nella sua forma più stabile

e.g. Na(s), Hg(l), Cl₂(g), Br₂(l), H₂(g), P₄(s), C(s)

**Calcolare il ΔH° in kJ/mol del Mg
per la reazione:
 $3\text{Mg} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgS} + 2\text{MgO}$**

Composto	ΔH_f° (kJ/mol)
MgO	-601.7
MgS	-598.0
SO ₂	-296.8

$$\Delta H^\circ_{\text{Reaz}} = [1 \text{ mol}(\Delta H_f^\circ \text{ MgS}) + 2(\Delta H_f^\circ \text{ MgO})] \\ - [3(\Delta H_f^\circ \text{ Mg}) + 1 \text{ mol}(\Delta H_f^\circ \text{ SO}_2)]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{Reaz}} = [1 \text{ mol}(-598.0 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol}(-601.7 \text{ kJ/mol})] \\ - [3 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol}(-296.8 \text{ kJ/mol})] = -1504.6 \text{ kJ} \\ -1504.6 \text{ kJ}/3 \text{ mol Mg} = -501.5 \text{ kJ/mol Mg}$$

La nitroglicerina, un potente esplosivo, quando detona forma quattro differenti prodotti gassosi:



Calcolare la variazione di entalpia quando 10.0 g di nitroglicerina detonano.

ΔH_f° (kJ/mol) sono:

$$\text{CO}_2(g) = -393.5 \quad \text{H}_2\text{O}(g) = -241.8$$

$$\text{NTG, C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3(l) = -364$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = [6(\Delta H_f^\circ \text{CO}_2) + 5(\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(g))] - 2(\Delta H_f^\circ \text{NTG})$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{reaz}} &= 6(-393.5) + 5(-241.8) - 2(-364) = \\ &= -2842 \text{ kJ per 2 moli di NTG} \end{aligned}$$

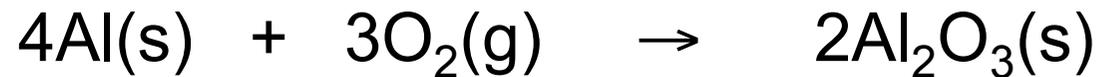
In 10.0 g di NTG vi sono: $10\text{g} / 227.1 \text{ g/mol} = 0,044 \text{ mol}$ ₃₉

quindi

$$\mathbf{-2842 \text{ kJ} : 2 \text{ moli} = X \text{ kJ} : 0,044 \text{ moli}}$$

$$\mathbf{X = (-2842 \text{ kJ} \times 0,044 \text{ moli}) / 2 \text{ moli} = - 62,6 \text{ kJ}}$$

Calcolare la quantità di calore liberato nella completa combustione di 8.17 grammi di Al per formare $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ a 25°C e 1 atm. ΔH_f° per $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1676 \text{ kJ/mol}$



$$8.17 \text{ g Al} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} = 0.303 \text{ mol Al}$$

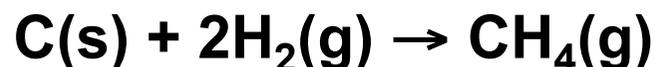
2 moli di Al_2O_3 sono ottenuti da 4 moli di Al

$$\frac{-1676 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{4 \text{ mol Al}} \times 0.303 \text{ mol Al} = -254 \text{ kJ}$$

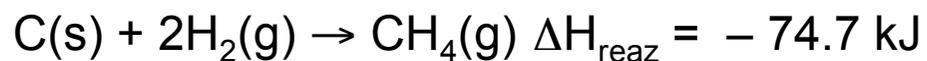
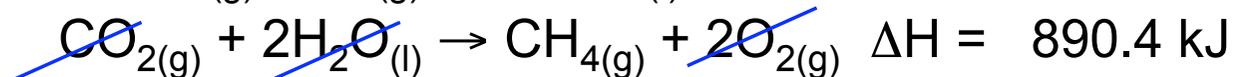
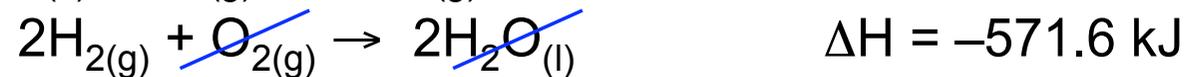
Legge di Hess

- Se una reazione può considerarsi come la somma di due o più reazioni, il ΔH della reazione globale è uguale alla somma dei ΔH delle reazioni componenti.
- Vale anche per ΔE .

Il ΔH di alcune reazioni non può essere calcolato con il calorimetro poiché più reazioni possono avvenire allo stesso tempo nel contenitore.



C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , etc., sono ugualmente prodotti della reazione. In questo caso si procede indirettamente alla determinazione di ΔH



$$\Delta H_r = -393.5 \text{ kJ} + (-571.6 \text{ kJ}) + 890.4 \text{ kJ} = -74.7 \text{ kJ}$$