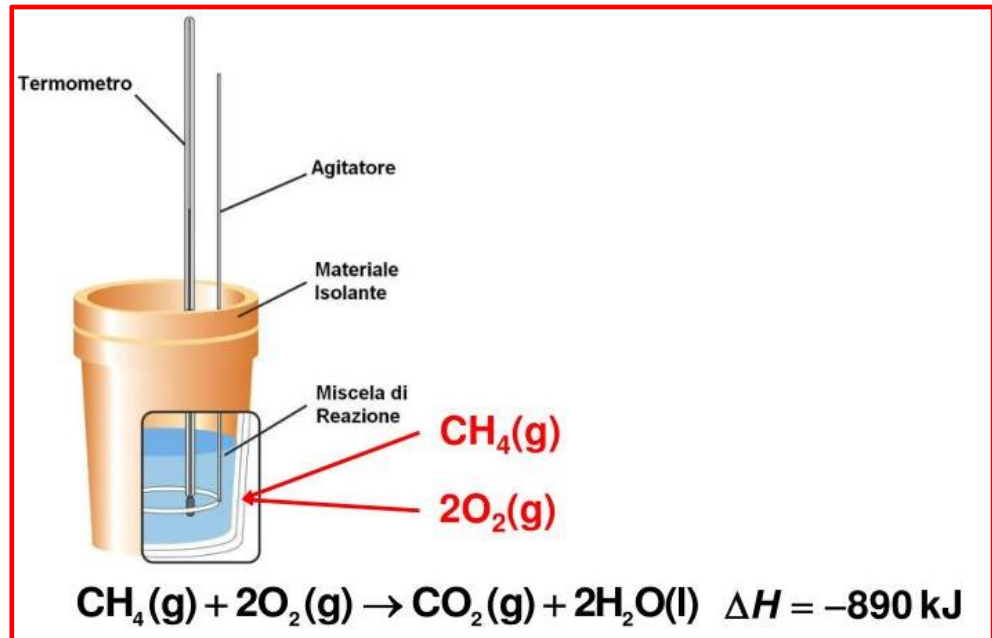


Lezione 8 Termochimica



Lezione 8 - Termochimica

- Forme di energia e loro interconversione
- Principio di conservazione dell'energia – Primo principio della termodinamica
- Entalpia: calori di reazione e trasformazioni chimiche
- Entalpia standard di formazione e di reazione ($\Delta H^\circ_{\text{reazione}}$)
- Legge di Hess
- Calorimetria: misura dei calori di reazione

La **Termodinamica** è lo studio dell'energia e delle sue trasformazioni.

La **Termochimica** è la branca della termodinamica che studia il calore scambiato nelle trasformazioni chimiche e fisiche.

Energia in chimica

L' **energia** è la capacità di compiere lavoro

- Si ha **lavoro** quando una forza (F) agisce lungo una distanza (d)

$$w = F \times d = m \times a \times d$$

m = massa; a = accelerazione

L' **energia cinetica** è l'energia che un corpo possiede in virtù del suo **movimento**.

- L'energia cinetica dipende dalla massa (m) e dalla velocità (u)

$$E_k = \frac{1}{2} m \times u^2$$

- L'energia cinetica associata al moto molecolare casuale è detta **energia termica** ed è proporzionale alla temperatura del sistema (vedi Teoria cinetica dei gas)

L' **energia potenziale** è l'energia che un corpo possiede in virtù delle sue **condizioni, posizione o composizione**

- L'energia cinetica associata alle forze di repulsione o attrazione tra gli oggetti

Energia totale = energia potenziale + energia cinetica

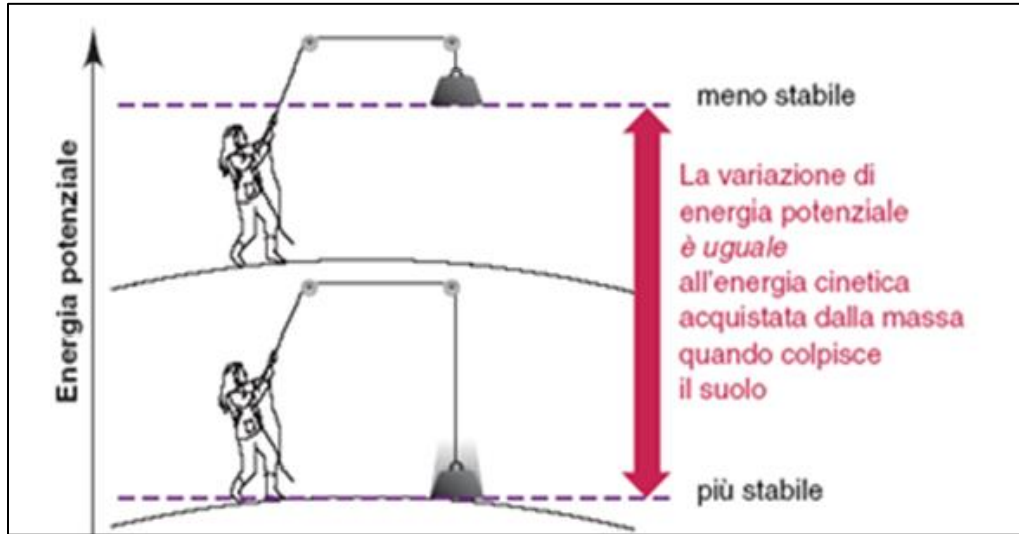
•Gli stati a energia **più bassa** sono **più stabili** e favoriti rispetto a quelli a energia più alta.

•L'energia non può essere nè creata nè distrutta:

– si **conserva**

– può essere **convertita** da una forma in un'altra.

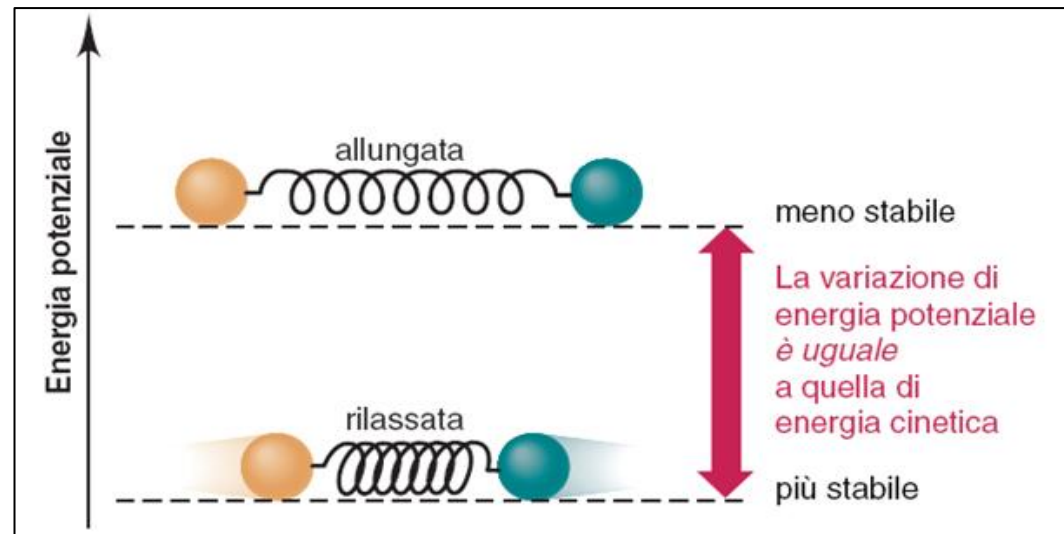
L'energia potenziale gravitazionale si converte in energia cinetica.



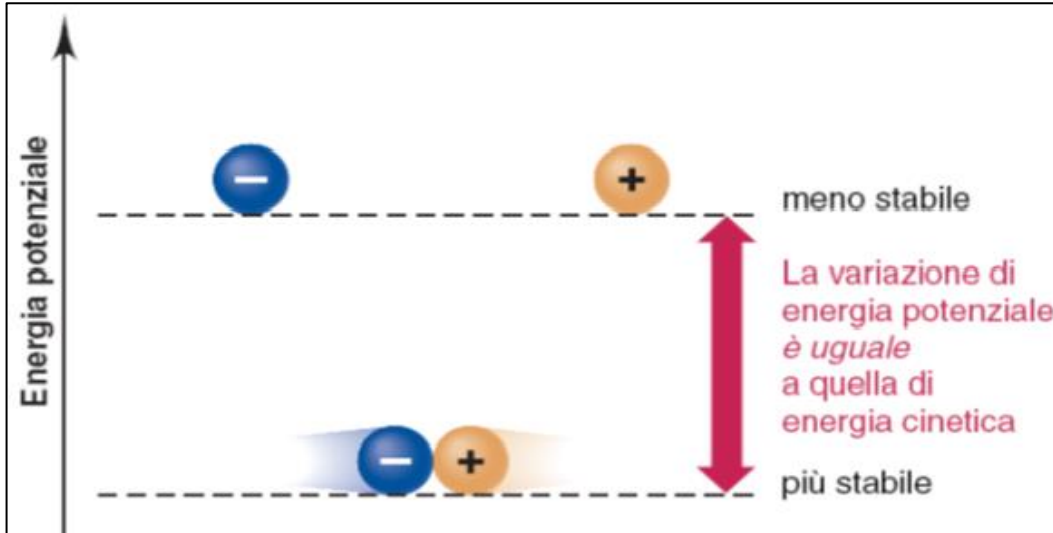
A Un sistema gravitazionale. L'energia potenziale acquistata da una massa sollevata a una certa quota si converte in energia cinetica quando la massa cade.

L'energia potenziale meccanica si converte in energia cinetica

Un sistema costituito da due masse collegate da una molla. L'energia potenziale acquistata dal sistema quando la molla viene allungata si converte in energia cinetica associata al movimento delle masse quando queste sono lasciate libere.



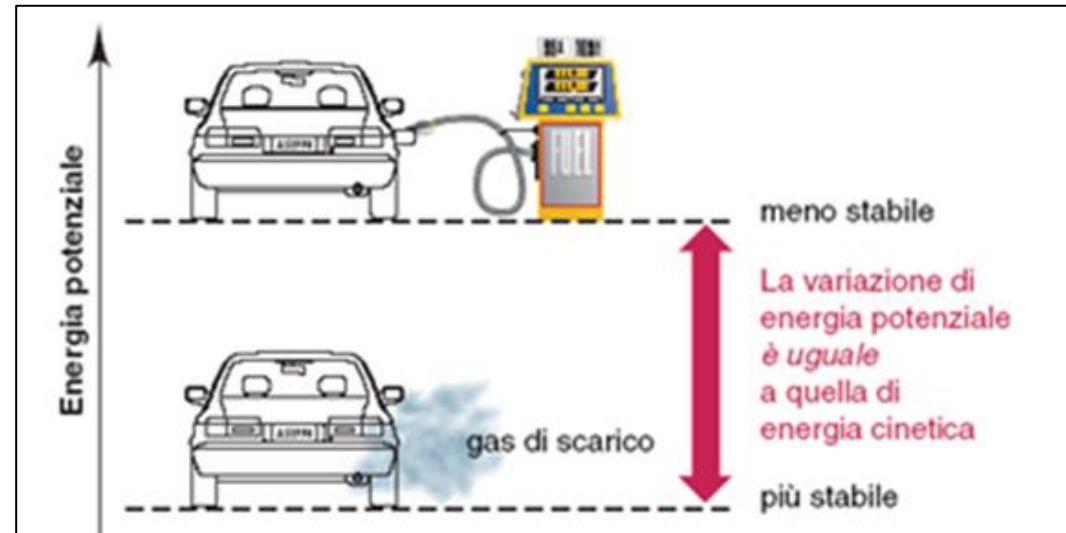
L'energia potenziale elettrica si converte in energia cinetica



Un sistema costituito da due particelle elettricamente cariche di segno opposto. L'energia potenziale che il sistema acquista quando le due particelle vengono separate si converte in energia cinetica quando l'attrazione reciproca riunisce le particelle.

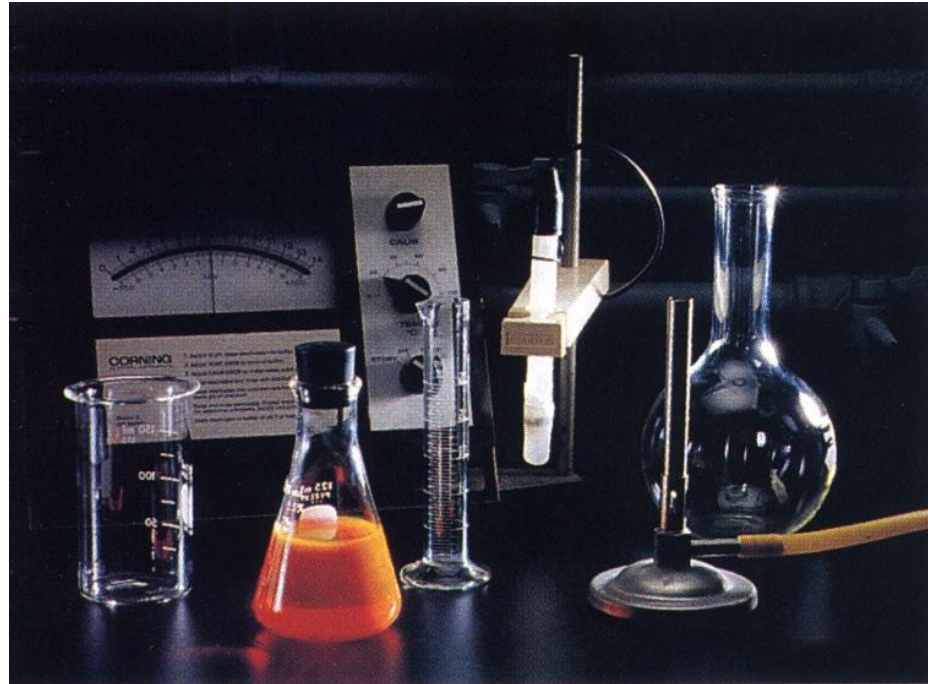
L'energia potenziale chimica si converte in energia cinetica

Un sistema costituito da combustibile e gas di scarico. Un combustibile ha un'energia potenziale chimica maggiore di quella dei gas di scarico. Quando il combustibile brucia, una parte della sua energia potenziale chimica si converte in energia cinetica associata al movimento dell'automobile.



Il sistema e l'ambiente

Sistema + Ambiente = Universo



- Il **sistema** è *il contenuto* del matraccio (soluzione arancione).
- L'**ambiente** è tutto il resto, incluso il matraccio stesso.

Energia interna

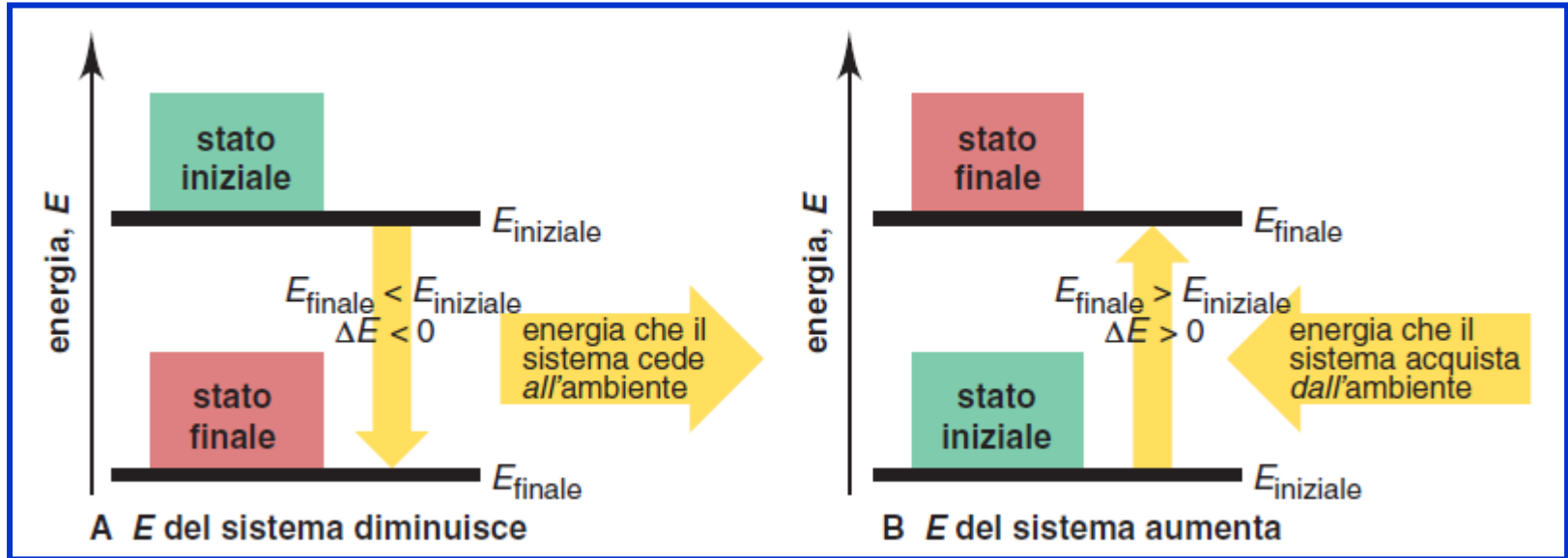
- L'**energia interna**, E , di un sistema è la somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica di tutte le particelle che lo costituiscono.
- Una variazione dell'energia del sistema è sempre accompagnata da una variazione **uguale** e **opposta** dell'ambiente.
- Il trasferimento di energia tra sistema e ambiente avviene sotto forma di **calore** e **lavoro**
- Calore e lavoro sono processi attraverso i quali l'energia di un sistema viene modificata

Calore

Il **calore** è l'energia trasferita tra un sistema e l'ambiente in conseguenza di una differenza di temperatura

- L'energia passa da un corpo a temperatura più alta ad un corpo a temperatura più bassa sotto forma di calore
- A livello molecolare le molecole del corpo più caldo cedono energia cinetica a quelle del corpo più freddo in seguito alle collisioni (energia termica) fino a quando le energie cinetiche medie dei due corpi sono uguali e hanno uguale temperatura
- Il trasferimento di calore può provocare anche variazioni dello stato della materia. L'aumento di energia cinetica dovuto a trasferimento di calore supera le forze attrattive tra molecole, atomi o ioni che si separano (fusione, ebollizione).
- Durante i processi di variazione di stato l'energia termica è trasferita per vincere le forze di attrazione e la temperatura rimane costante.

Trasferimento di energia interna (E) tra sistema e ambiente

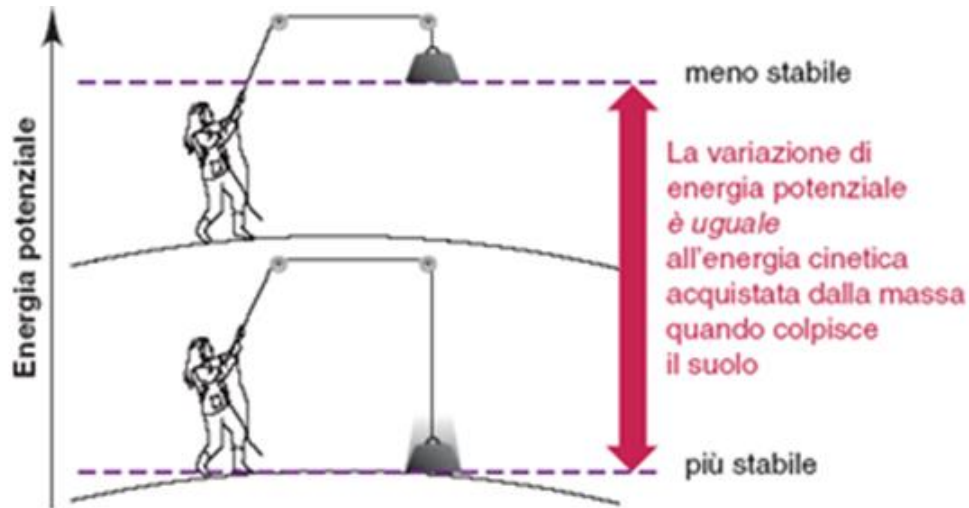


$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale} = E_{prodotti} - E_{reagenti}$$

$$\Delta E = q + w$$

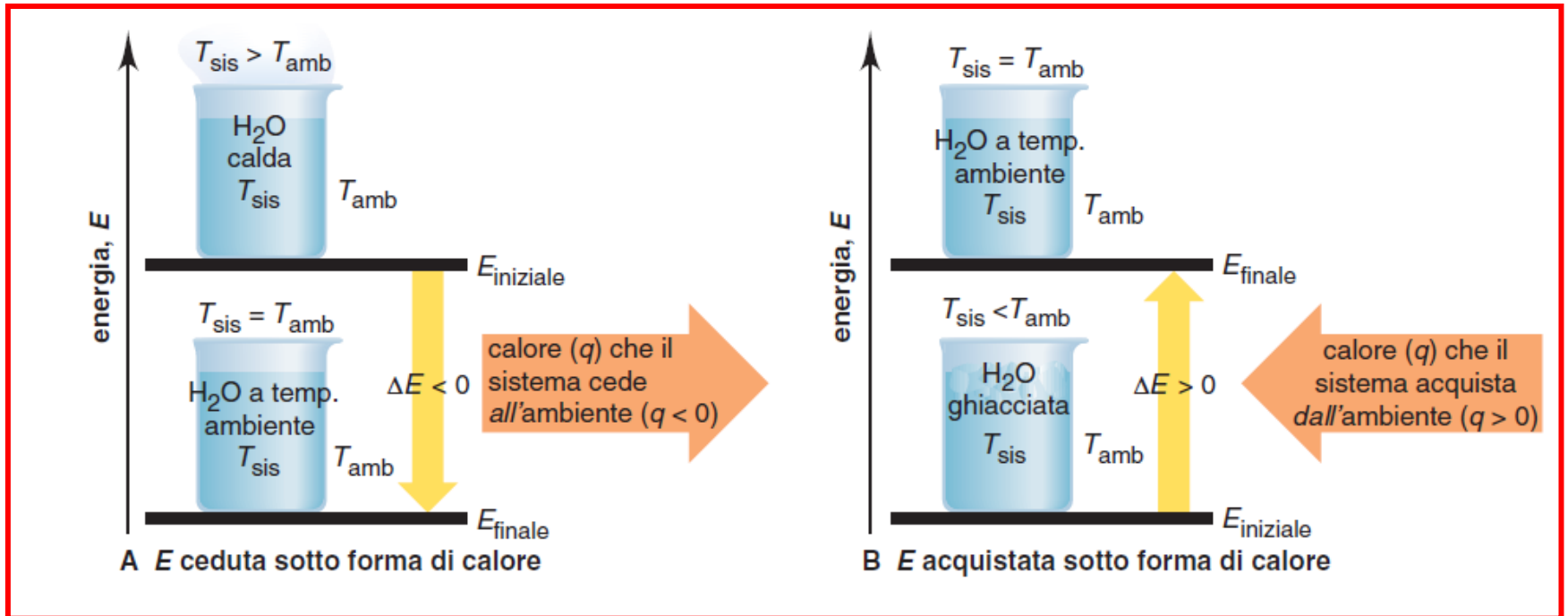
$q \rightarrow$ calore
 $w \rightarrow$ lavoro

Conversione e trasferimento di energia - Esempio



Quando colpisce il suolo la massa trasferisce parte della sua energia cinetica al suolo sotto forma di calore e lavoro

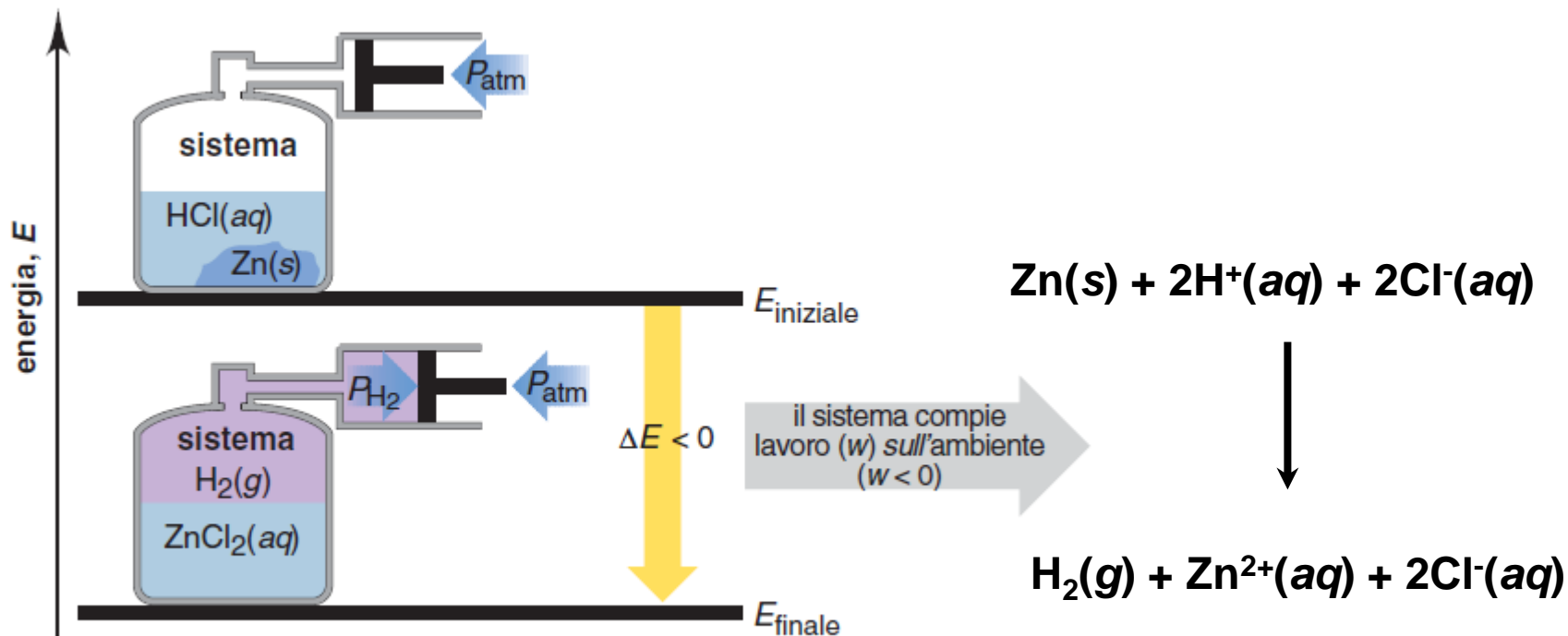
Trasferimento di energia sotto forma di calore



- Il sistema cede calore q

- Il sistema acquista calore q

Trasferimento di energia sotto forma di lavoro



Il sistema compie lavoro w sull'ambiente

Convenzioni sui segni per q , w e ΔE

$$q + w = \Delta E$$

+	+	+
+	-	dipende dai valori di q e w
-	+	dipende dai valori di q e w
-	-	-

* Per q : + il sistema **acquista** calore;

- il sistema **rilascia** calore

* Per w : + lavoro compiuto **sul** sistema;

- lavoro compiuto **dal** sistema.

Unità di misura dell'energia

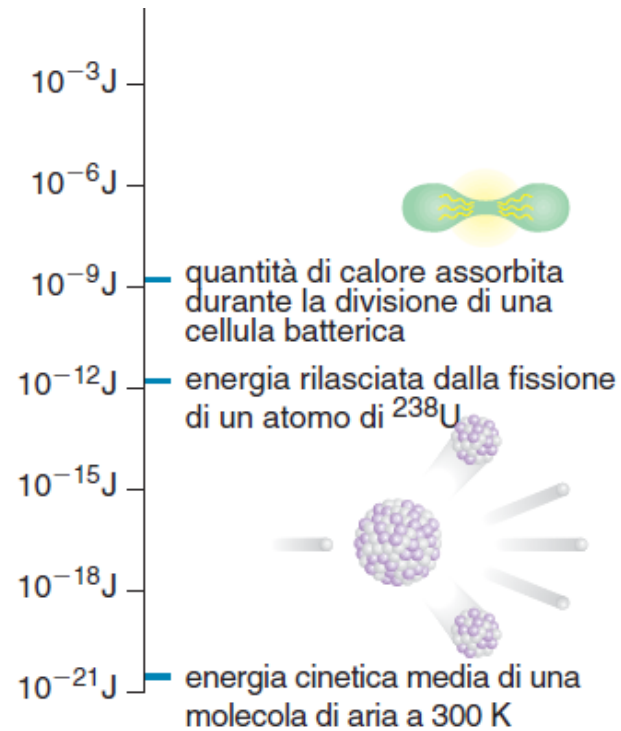
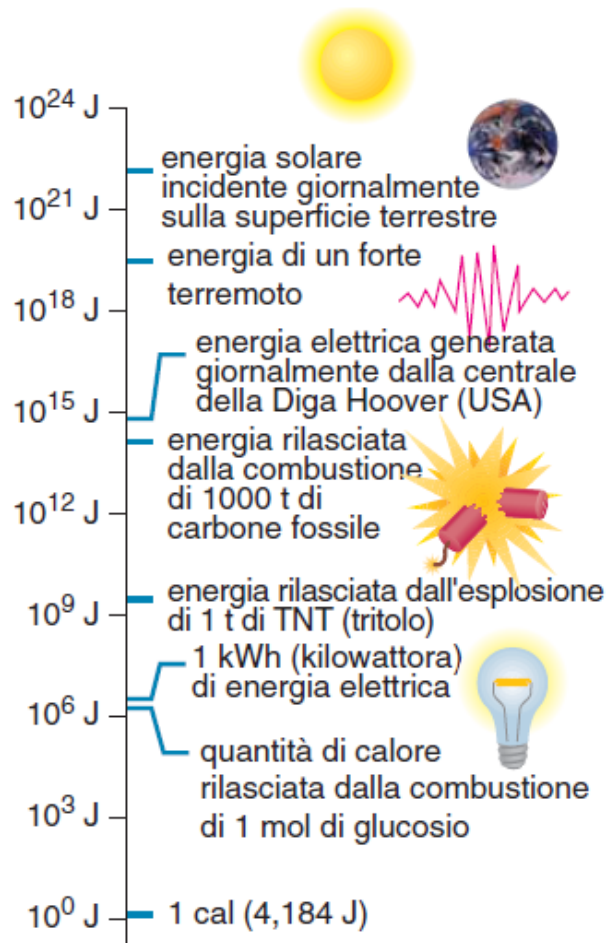
- L'unità di misura dell'energia nel SI è il **joule (J)**.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$$

- La **caloria** è l'unità di misura del calore nel sistema cgs: 1 cal è la quantità di calore che si deve fornire a una massa d'acqua di 1 g per innalzarne la temperatura di 1°C (da 14,5°C a 15,5 °C).

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}.$$

Ordini di grandezza di alcune quantità di energia



Il principio di conservazione dell'energia

Prima legge della Termodinamica

l'energia totale dell'universo è costante.

$$\Delta E_{universo} = \Delta E_{sistema} + \Delta E_{ambiente} = 0$$

- L'energia si conserva e non può essere nè creata, nè distrutta.
- L'energia viene trasferita sotto forma di calore e/o lavoro.

$$\Delta E_{sistema} = q + w$$

- L'energia di un sistema isolato che non è in grado di scambiare calore e lavoro è costante

$$\Delta E_{sistema\ isolato} = q + w = 0$$

Funzioni di stato

- Lo **stato** di un sistema è definito da T, P, tipi e quantità delle sostanze presenti
- Una proprietà che ha un unico valore per un dato stato del sistema si dice **funzione di stato**

Esempio: H₂O a 20°C (293,15 K) e 1 atm → stato

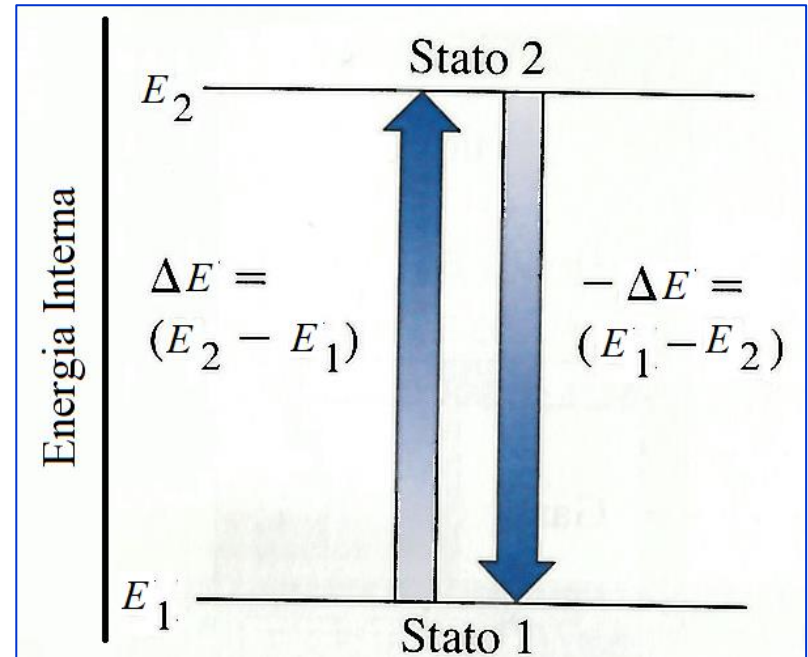
densità H₂O in questo stato 0,99820 g/mL → funzione di stato

densità ha lo stesso valore in qualunque modo H₂O sia stata ottenute

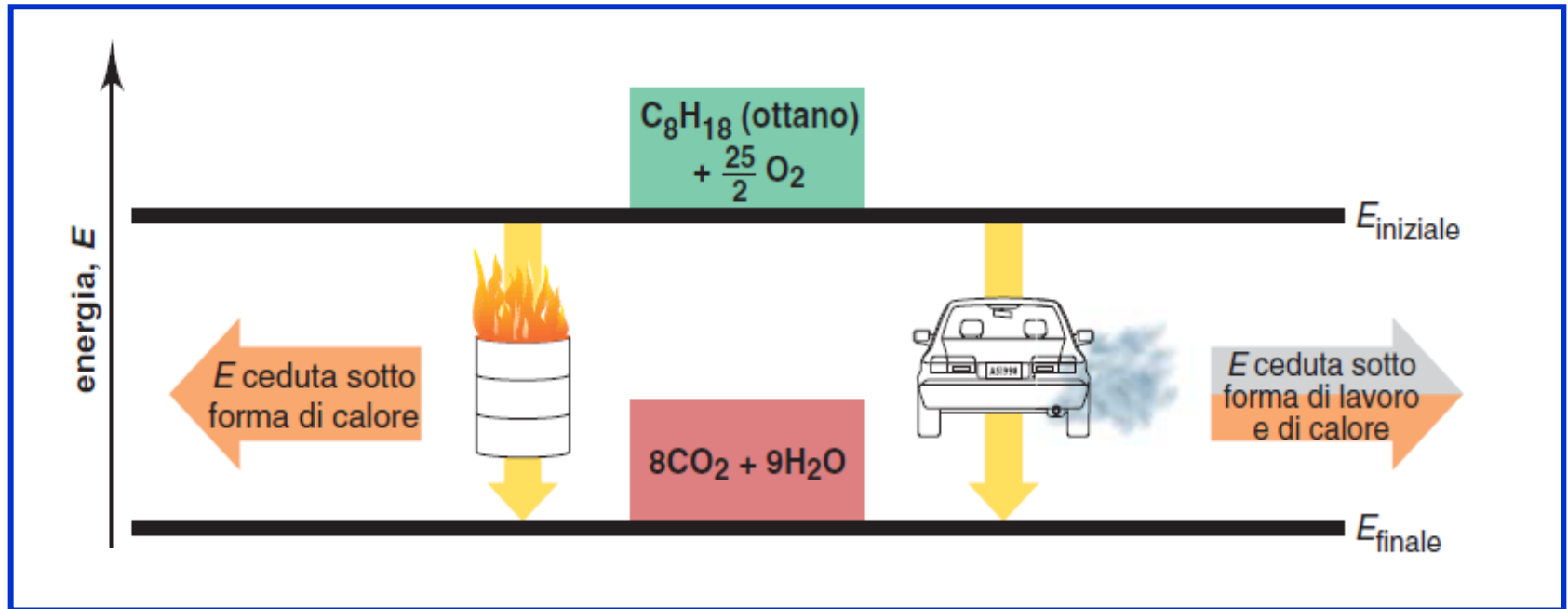
- Il valore di una funzione di stato dipende solo dallo stato del sistema e non da come a tale stato si è arrivati

Energia interna funzione di stato

- L'energia interna di un sistema è una funzione di stato
- Il valore dell'energia interna di un sistema dipende solo dal suo stato non da come a tale stato si è arrivati
- Non vi sono mezzi o calcoli semplici per stimare il valore assoluto dell'energia interna E di uno stato
- Si considera la differenza tra due stati $\Delta E_{2-1} = E_2 - E_1$ che si può misurare con precisione
- La differenza tra l'energia interna di due stati di un sistema è anch'essa una funzione di stato \rightarrow poiché E_2 e E_1 hanno un solo valore anche ΔE_{2-1} ha un unico valore



Due diversi cammini per la variazione di energia di un sistema

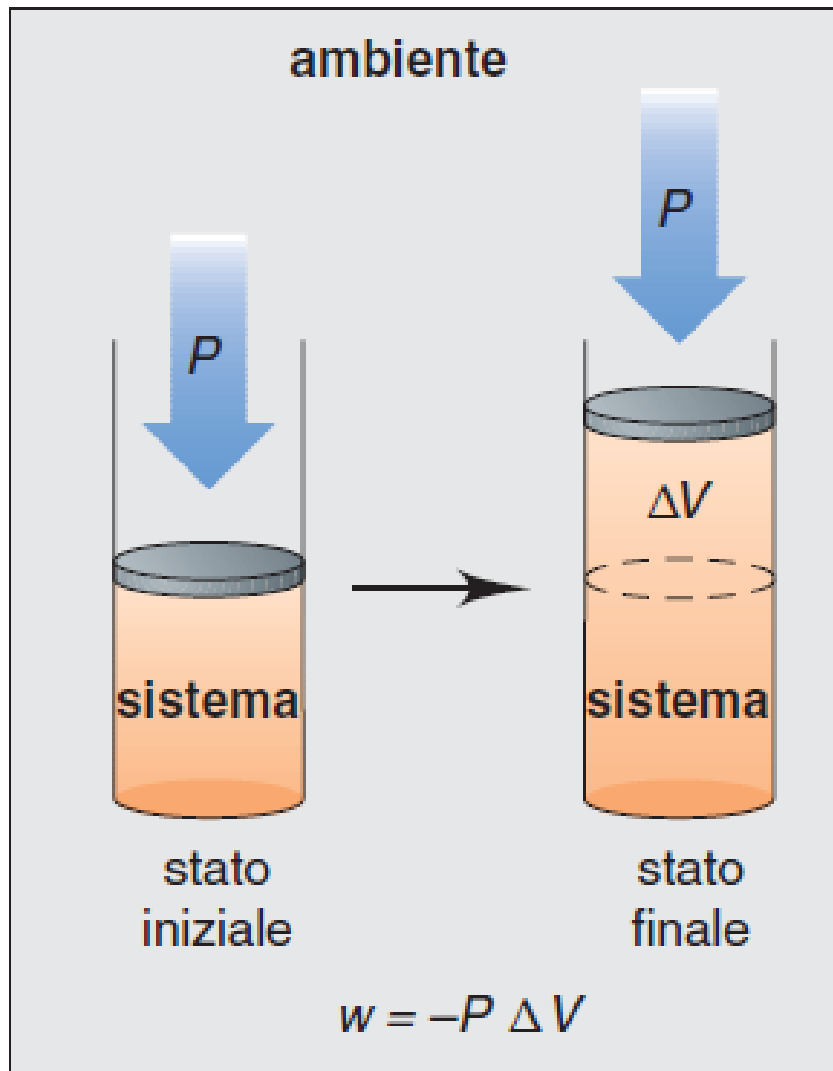


Anche se q e w per i due cammini sono diversi,
 ΔE totale non cambia.

Entalpia

Trasformazioni chimiche a pressione costante

Lavoro Pressione Volume (PV)



$$\Delta E = q + w$$

Il tipo più comune di lavoro chimico è il **lavoro PV** (lavoro compiuto da un gas in espansione contro una pressione esterna).

$$w = -P \Delta V$$

Incremento di volume ΔV contro una pressione esterna (P):

il sistema compie lavoro PV sull'ambiente:

$$w = -P \Delta V$$

Entalpia

- L'**Entalpia (H)** è definita come $H = E + PV$
- ΔH è la quantità di calore scambiata a **pressione costante**.

$$\Delta E = q_P + w_P$$

$$\Delta E = q_P - P\Delta V$$

$$q_P = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

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

Confronto tra ΔH e ΔE

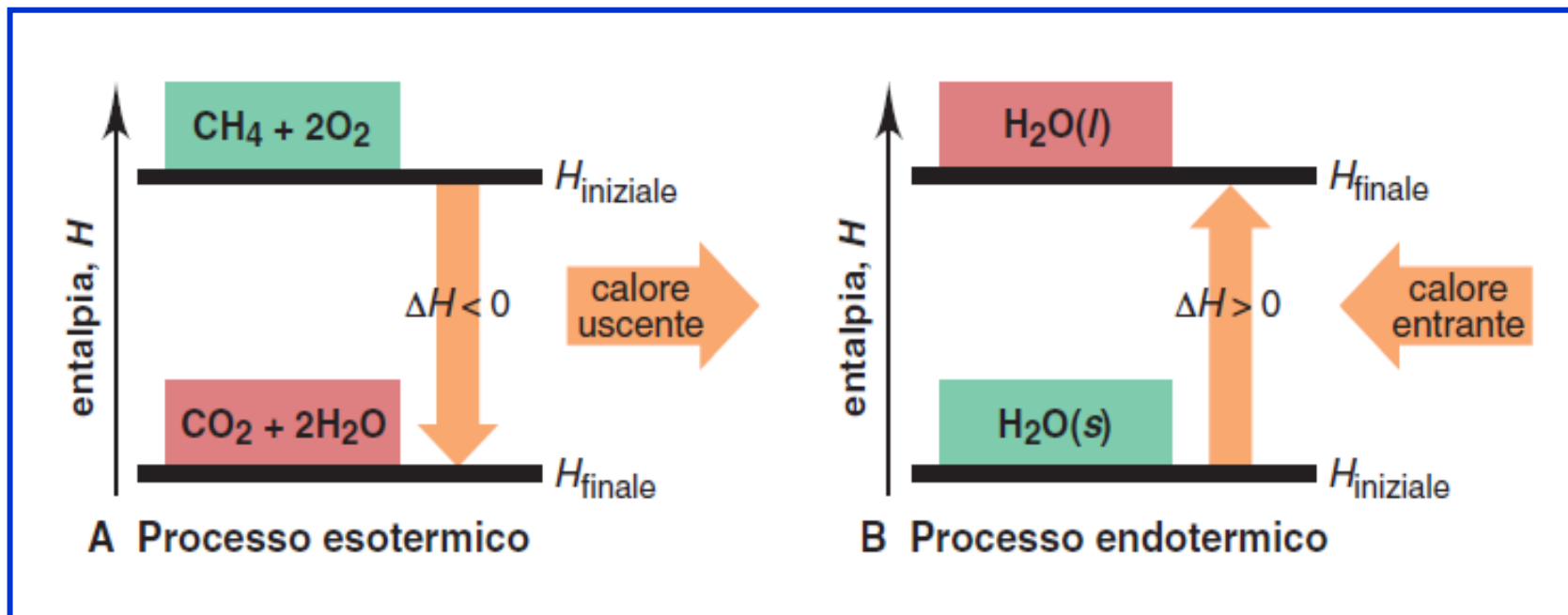
- ΔH è la quantità di calore scambiata a *pressione costante*.

$$q_P = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

- $\Delta H \approx \Delta E$

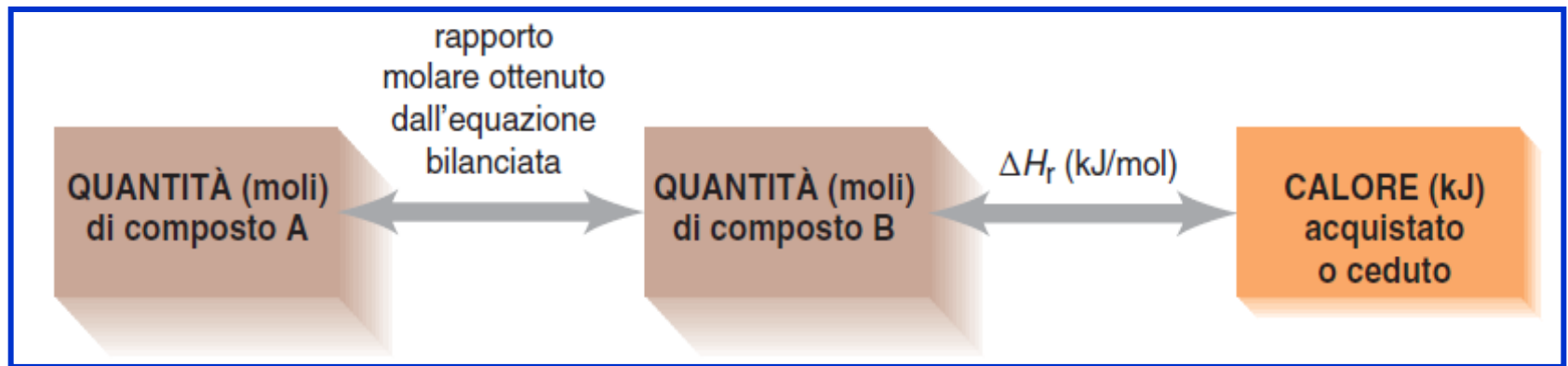
- Per reazioni a cui non partecipano gas
- Per reazioni in cui il numero totale di moli di gas non cambia
- Per reazioni in cui q_P è molto maggiore di $P\Delta V$, anche se il numero totale di moli di gas cambia

Entalpia per un processo esotermico e uno endotermico



Equazioni termochimiche

- Un'**equazione termochimica** è un'equazione bilanciata che include ΔH_r .
- Il segno di ΔH indica se la reazione è endotermica o esotermica.
- Il valore assoluto di ΔH è **proporzionale alla quantità di sostanza**.



Entalpie standard di formazione a 25°C (298K)

Entalpia di formazione di una sostanza pura è la variazione di entalpia associata alla formazione di una mole di tale sostanza a partire dagli elementi in condizioni standard (25°C, 1 atm)

Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
argento		carbonio		ossigeno	
Ag(s)	0	C(grafite)	0	O ₂ (g)	0
AgCl(s)	-127,0	C(diamante)	1,9	O ₃ (g)	143
azoto		CO(g)	-110,5	H ₂ O(g)	-241,8
N ₂ (g)	0	CO ₂ (g)	-393,5	H ₂ O(l)	-285,8
NH ₃ (g)	-45,9	CH ₄ (g)	-74,9	sodio	
NO(g)	90,3	CH ₃ OH(l)	-238,6	Na(s)	0
calcio		HCN(g)	135	Na(g)	107,8
Ca(s)	0	CS ₂ (l)	87,9	NaCl(s)	-411,1
CaO(s)	-635,1	cloro		zolfo	
CaCO ₃ (s)	-1206,9	Cl(g)	121,0	S ₈ (rombico)	0
		Cl ₂ (g)	0	S ₈ (monoclino)	2
		HCl(g)	-92,3	SO ₂ (g)	-296,8
		idrogeno		SO ₃ (g)	-396,0
		H(g)	218,0		
		H ₂ (g)	0		



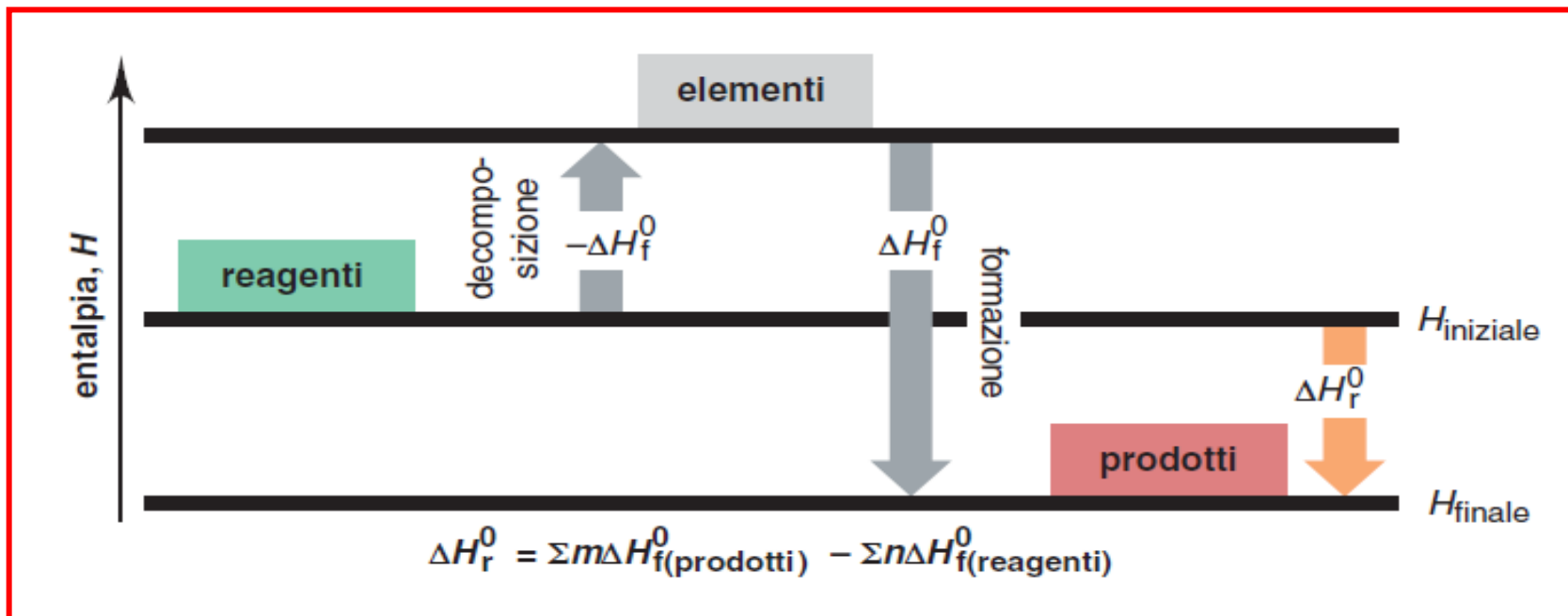
Legge di Hess

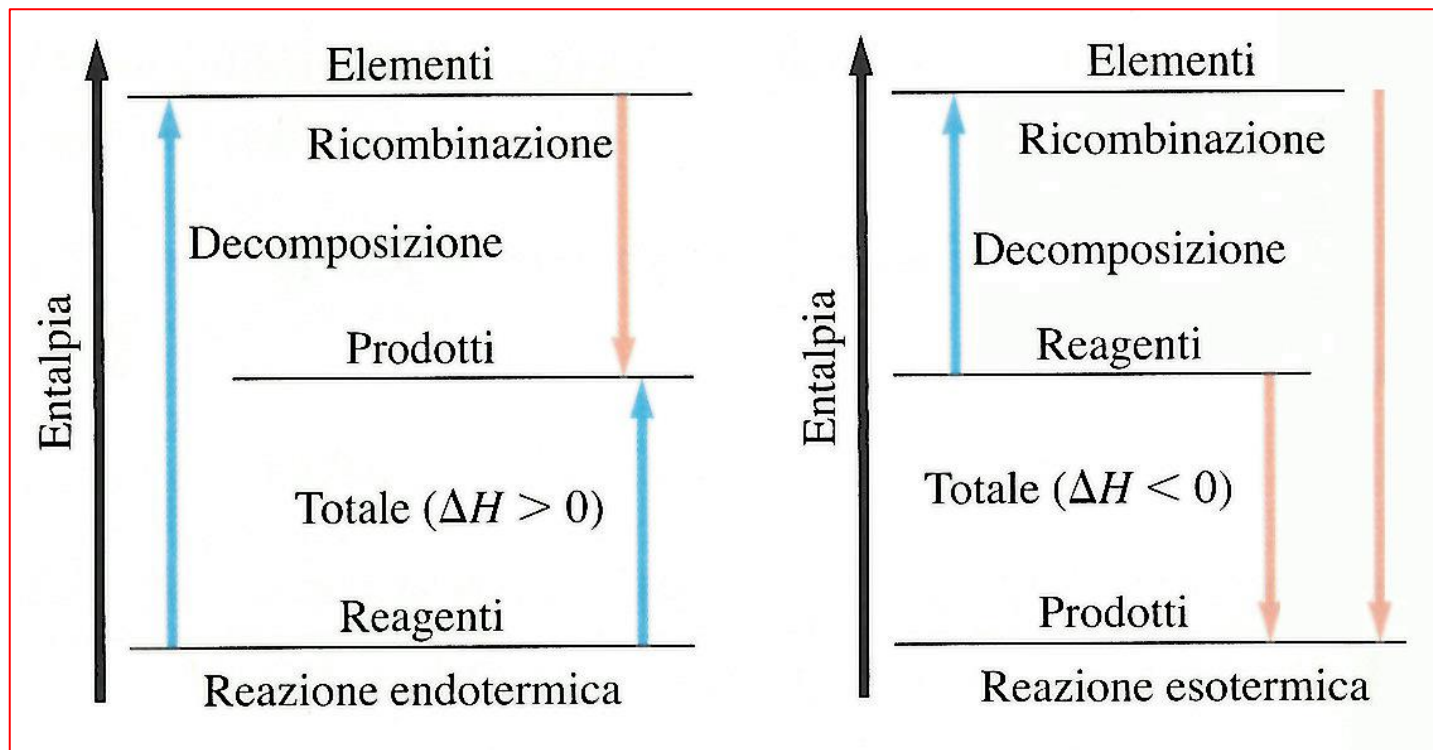
La variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia delle sue singole tappe.

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

ΔH per un processo complessivo si può calcolare conoscendo i valori di ΔH per le singole tappe.

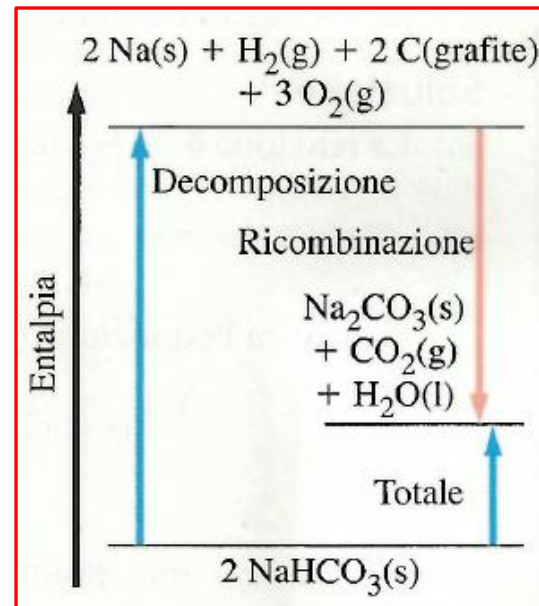
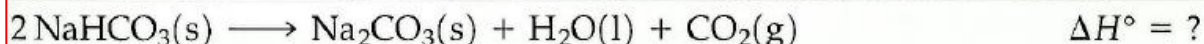
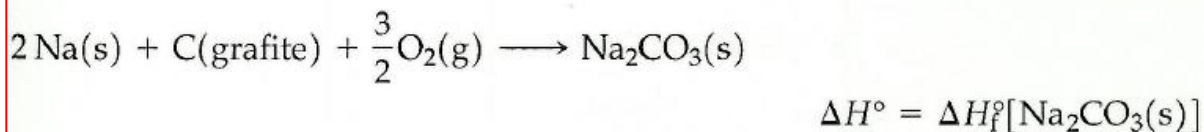
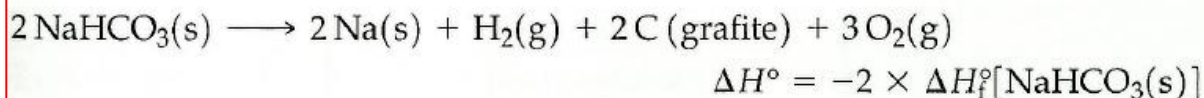
*Determinazione dell'entalpia di reazione ΔH_r°
dalle entalpie di formazione ΔH_f°*





$$\Delta H^\circ = \sum v_p \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum v_r \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

Esempio di determinazione dell'entalpia di reazione ΔH°_r dalle entalpie di formazione ΔH°_f



$$\Delta H^\circ = \sum v_p \Delta H^\circ_f(\text{prodotti}) - \sum v_r \Delta H^\circ_f(\text{reagenti})$$

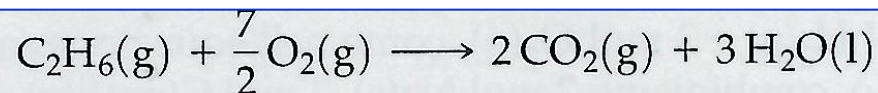
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{decomposizione}} + \Delta H^\circ_{\text{ricombinazione}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{decomposizione}} = -2 \times \Delta H^\circ_f[\text{NaHCO}_3(\text{s})]$$

$$\Delta H^\circ_{\text{ricombinazione}} = \Delta H^\circ_f[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})]$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] - 2 \times \Delta H^\circ_f[\text{NaHCO}_3(\text{s})]$$

Esempio di determinazione dell'entalpia di reazione ΔH°_r dalle entalpie di formazione ΔH°_f



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \{2 \text{ mol CO}_2 \times \Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \times \Delta H^\circ_f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]\} \\ &\quad - \{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \times \Delta H^\circ_f[\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})] + \frac{7}{2} \text{ mol O}_2 \times \Delta H^\circ_f[\text{O}_2(\text{g})]\} \\ &= 2 \text{ mol CO}_2 \times (-393.5 \text{ kJ/mol CO}_2) + 3 \text{ mol H}_2\text{O} \times (-285.8 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}) \\ &\quad - 1 \text{ mol C}_2\text{H}_6 \times (-84.7 \text{ kJ/mol C}_2\text{H}_6) - \frac{7}{2} \text{ mol O}_2 \times 0 \text{ kJ/mol O}_2 \\ &= -787.0 \text{ kJ} - 857.4 \text{ kJ} + 84.7 \text{ kJ} = \mathbf{-1559.7 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Calorimetria

Il calore specifico

$$q = c \times m \times \Delta T$$

q = calore ceduto o acquistato

c = calore specifico

m = massa in g

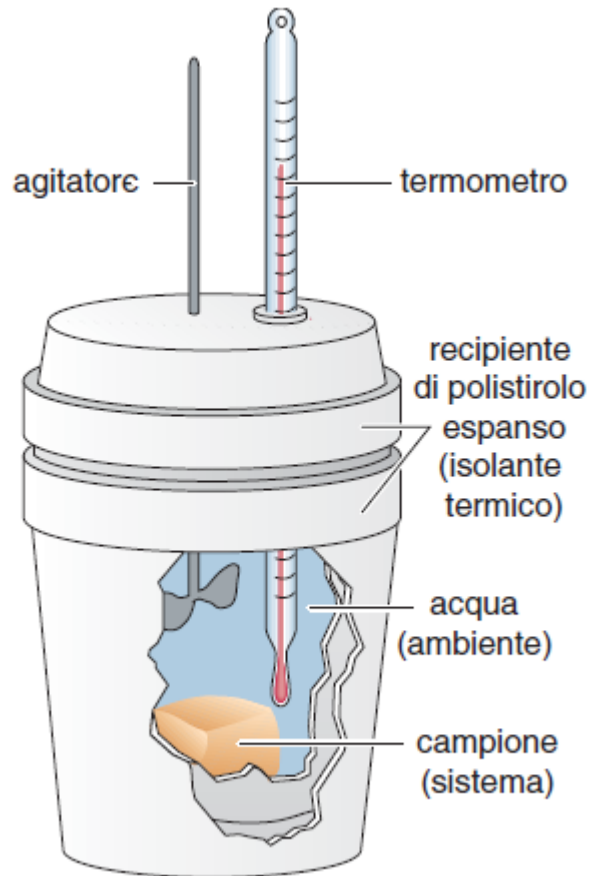
$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$

Il **calore specifico** o **capacità termica specifica** (c) di una sostanza è la quantità di calore necessaria per variare di **1 K** la temperatura di **1 grammo** di sostanza.

Calori specifici (c) di alcuni elementi, composti e materiali

Sostanza	Calore specifico (J/g·K)	Sostanza	Calore specifico (J/g·K)
Elementi		Materiali solidi	
aluminio, Al	0,900	legno	1,76
grafite, C	0,711	cemento	0,88
ferro, Fe	0,450	vetro	0,84
rame, Cu	0,387	granito	0,79
oro, Au	0,129	acciaio	0,45
Composti			
acqua, H ₂ O(l)	4,184	glicole etilenico, (CH ₂ OH) ₂ (l)	2,42
alcol etilico, C ₂ H ₅ OH(l)	2,46	tetracloruro di carbonio, CCl ₄ (l)	0,862

Calorimetro a pressione costante

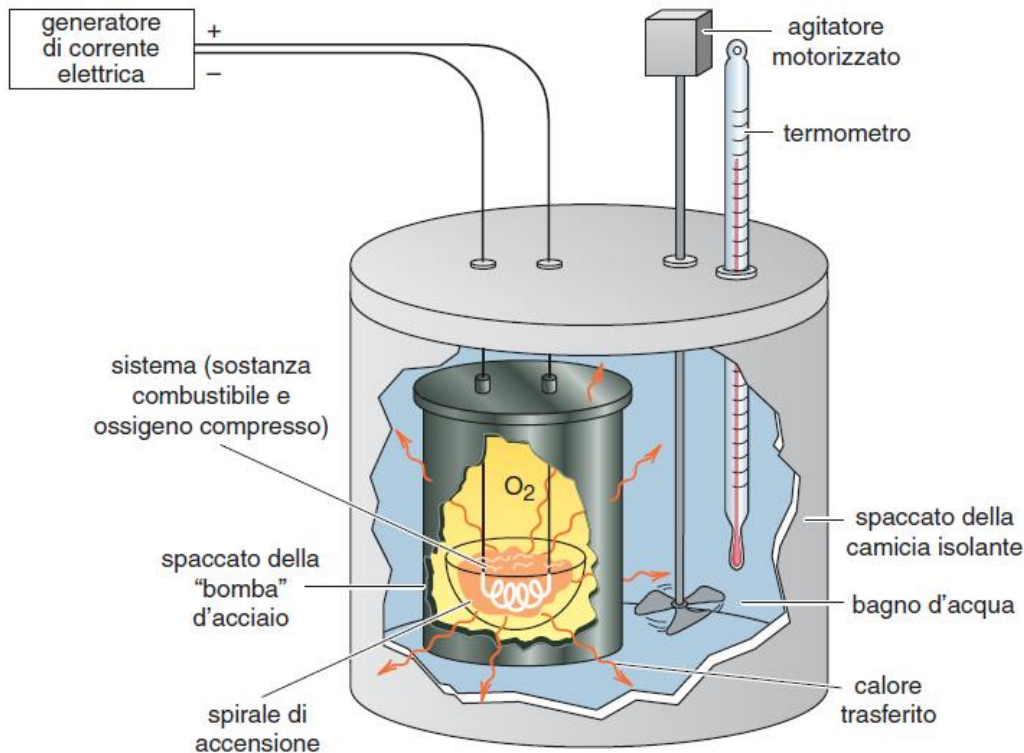


- Misura della quantità di calore **a pressione costante (q_P)**.
- Massa nota di acqua (o di soluzione) in un recipiente termicamente isolato, provvisto di un termometro e di un agitatore.

- Misura $T_{iniziale}$ dell'acqua
- Svolgimento del processo (introduzione di un corpo riscaldato, di un sale solubile, di una soluzione, ecc.),
- Agitazione e misura T_{finale} dell'acqua

Bomba calorimetrica

- Misura del calore di combustione a volume costante (q_v).



- Agitazione del bagno d'acqua e misura della T_{iniziale}
- La spirale riscaldata elettricamente accende il sistema (sostanza combustibile in O_2) nella "bomba" d'acciaio.
- Rilascio del calore dalla reazione di combustione al calorimetro
- Misura della T_{max} raggiunta.