

Lezione 8 Termochimica

Lezione 8 - Termochimica

- *Forme di energia e loro interconversione*
- *Entalpia: calori di reazione e trasformazioni chimiche*
- *Calorimetria: misura dei calori di reazione*
- *Legge di Hess*
- *Calori standard di reazione ($\Delta H^\circ_{\text{reazione}}$)*

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

L'energia potenziale

é l'energia che un corpo possiede in virtù della sua **posizione**.

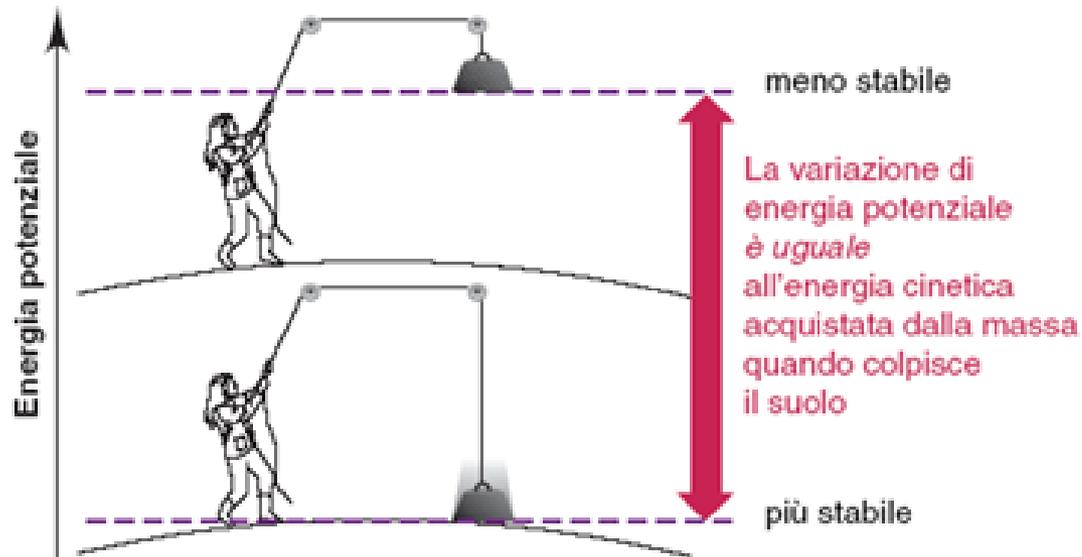
L'energia cinetica

é l'energia che un corpo possiede in virtù del suo **movimento**.

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.

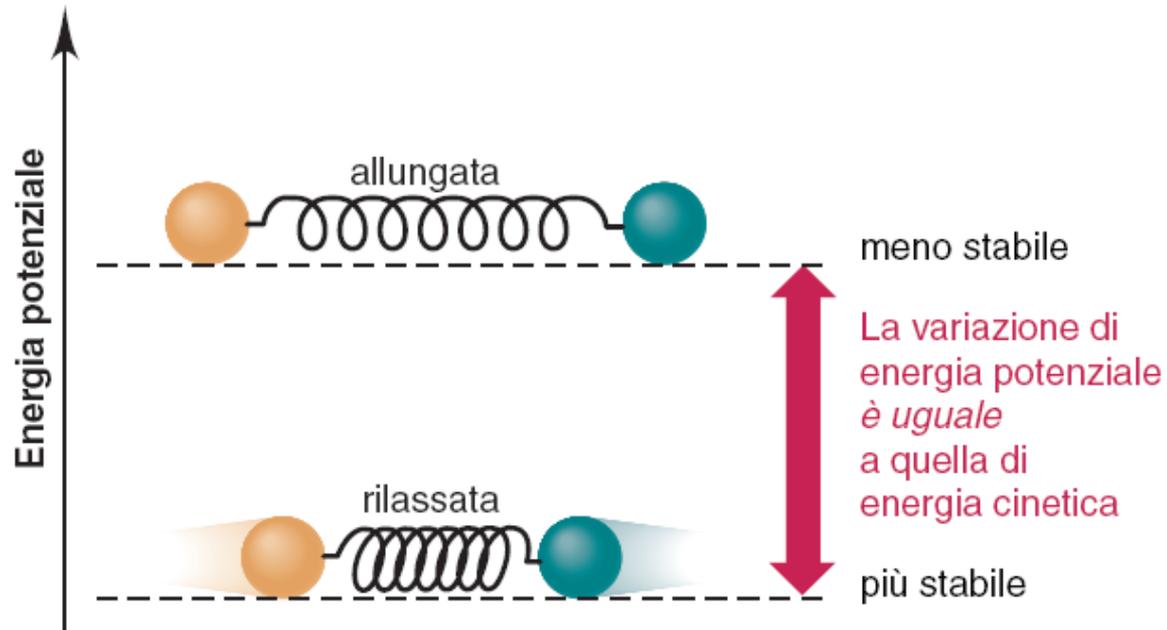
L'energia potenziale gravitazionale si converte in energia cinetica.



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.

Lo stato con minore energia è più stabile.

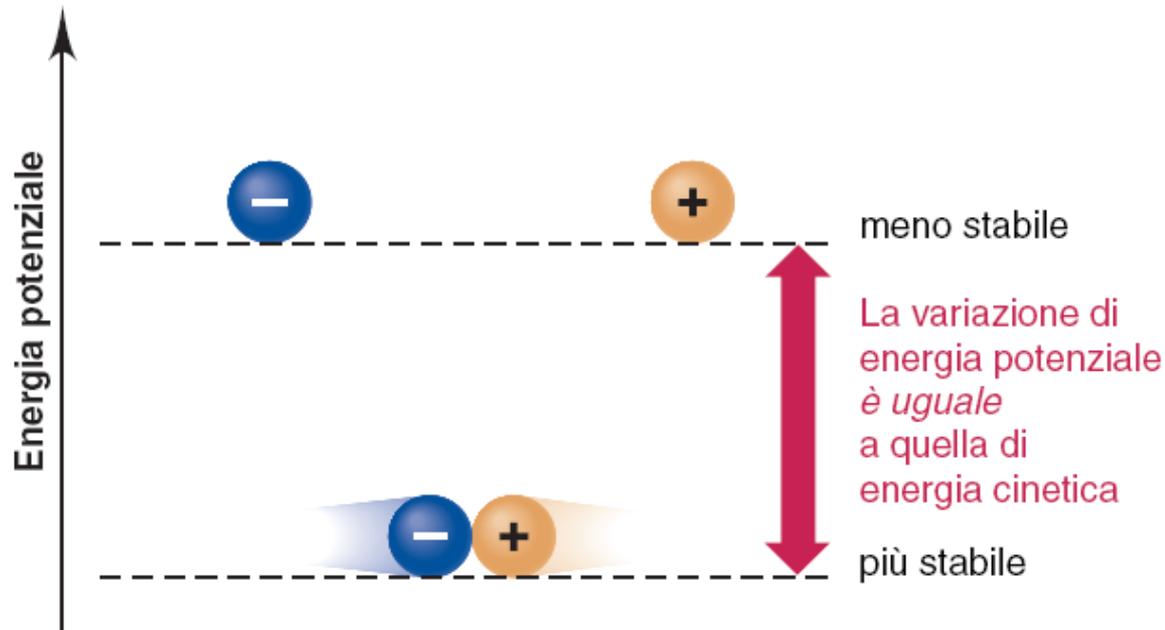
L'energia potenziale meccanica si converte in energia cinetica



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.

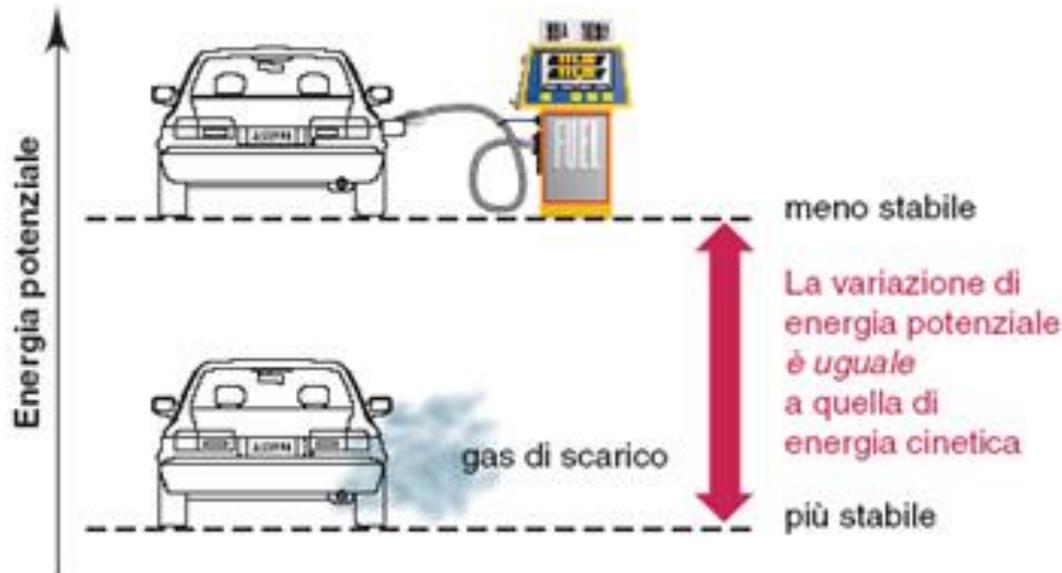
L'energia si conserva quando si trasforma

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.

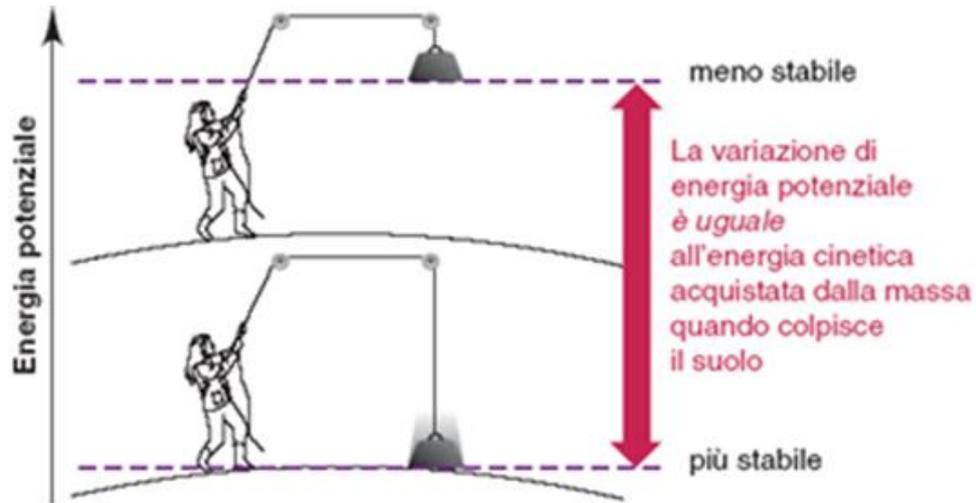
L'energia potenziale chimica si converte in energia cinetica



D 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.

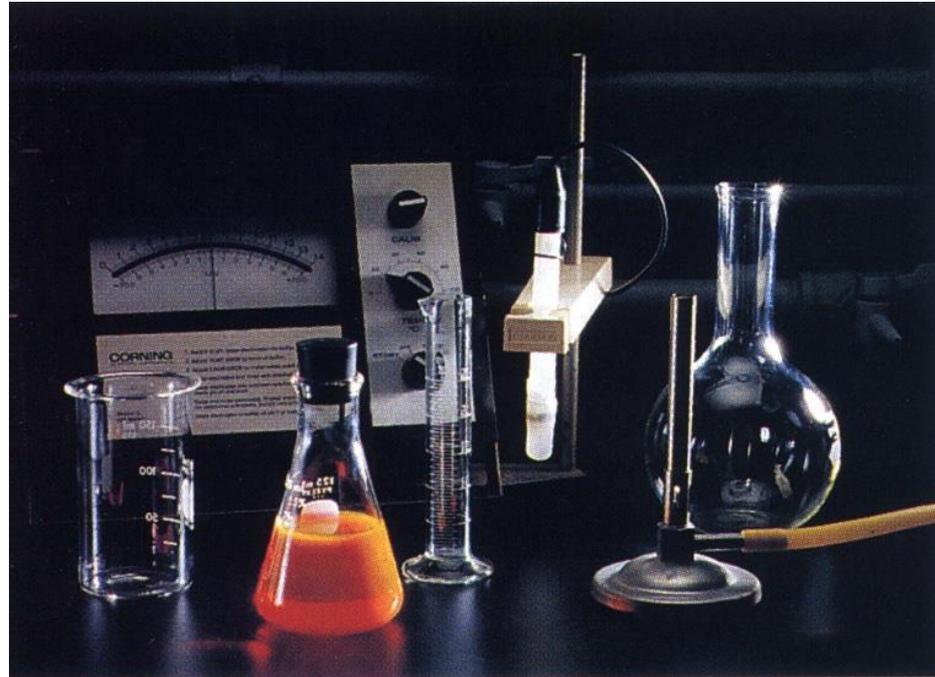
Trasferimento e interconversione di energia



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

Il sistema e l'ambiente

Sistema + Ambiente = Universo



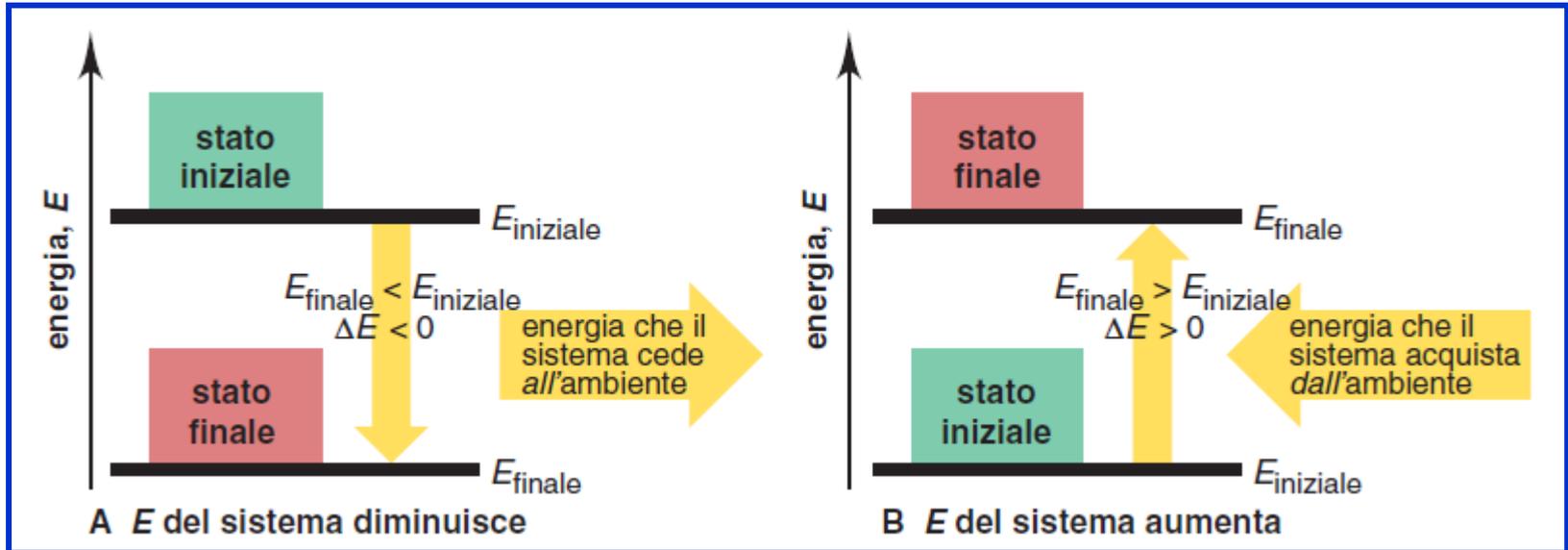
- Il **sistema** è *il contenuto* del matraccio (soluzione arancione).
- L'**ambiente** è tutto il resto, incluso il matraccio stesso.

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.

Trasferimento di energia interna (E) tra sistema e ambiente

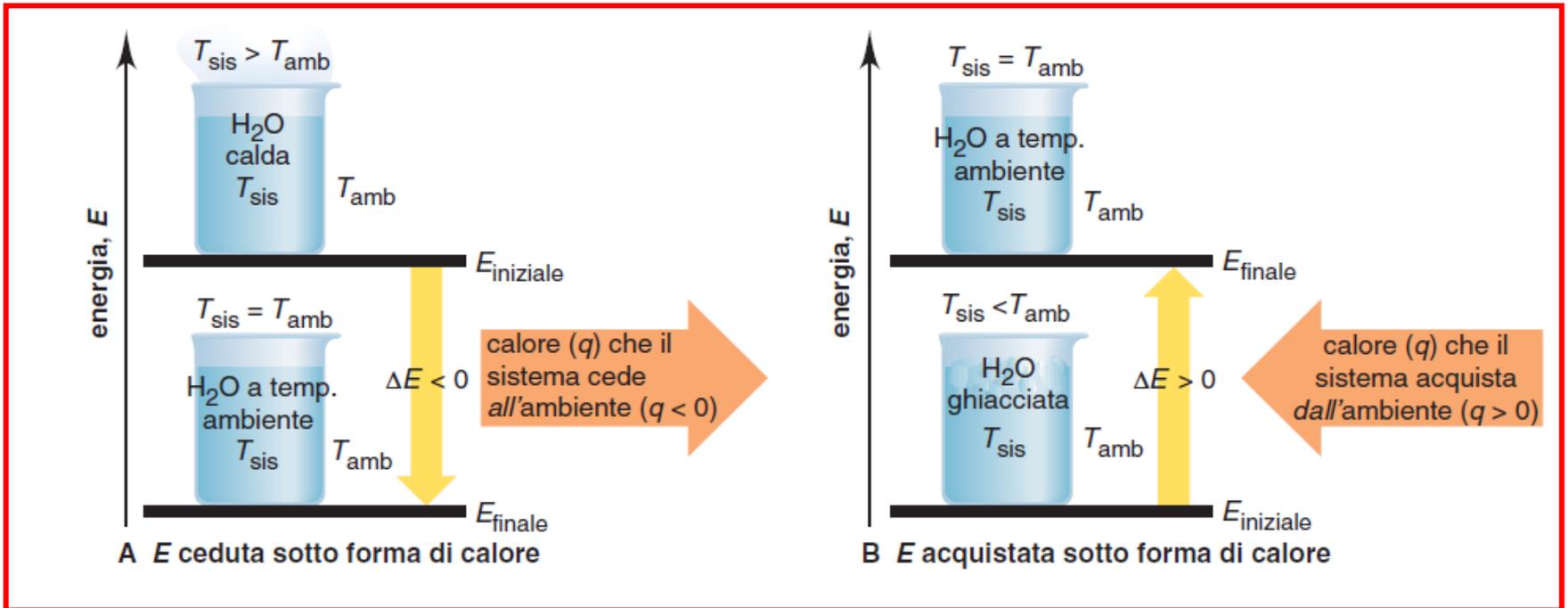


$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}} = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta E = q + w$$

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

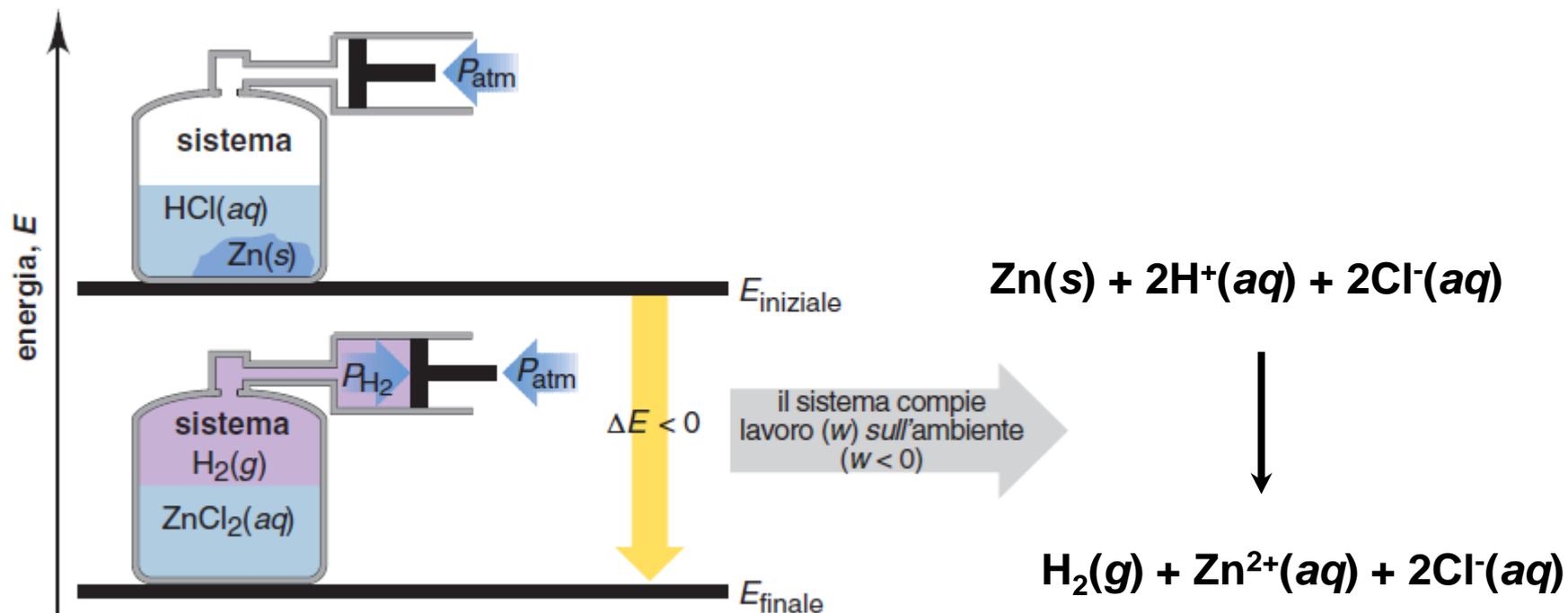
Trasferimento di energia sotto forma di calore



Il sistema cede calore

Il sistema acquista calore

Trasferimento di energia sotto forma di lavoro



Il sistema compie lavoro *sull'ambiente*

Convenzioni sui segni per q , w e ΔE

$$q \quad + \quad w \quad = \quad \Delta E$$

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

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

- significa che il sistema **rilascia** calore

* Per w : + significa lavoro fatto **sul** sistema;

- significa lavoro fatto **dal** sistema.

Il principio di conservazione dell'energia

Prima legge della Termodinamica

l'energia totale dell'universo è costante.

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

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

Unità di misura dell'energia

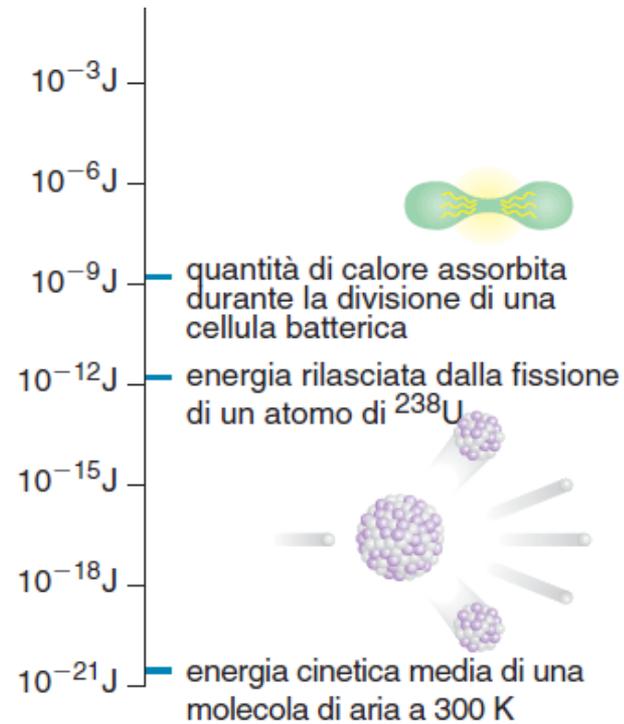
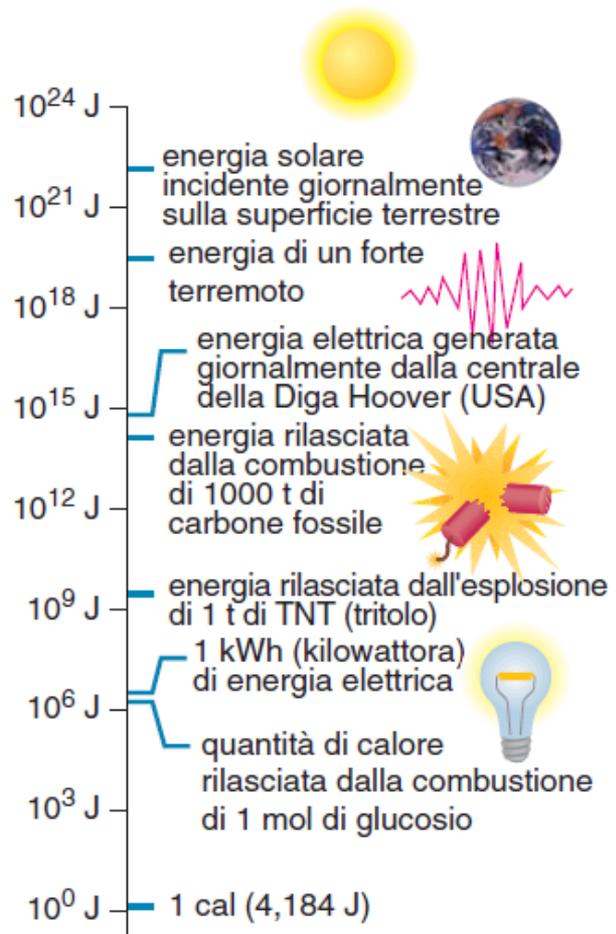
- L'unità di misura dell'energia nel SI è il **joule (J)**.

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

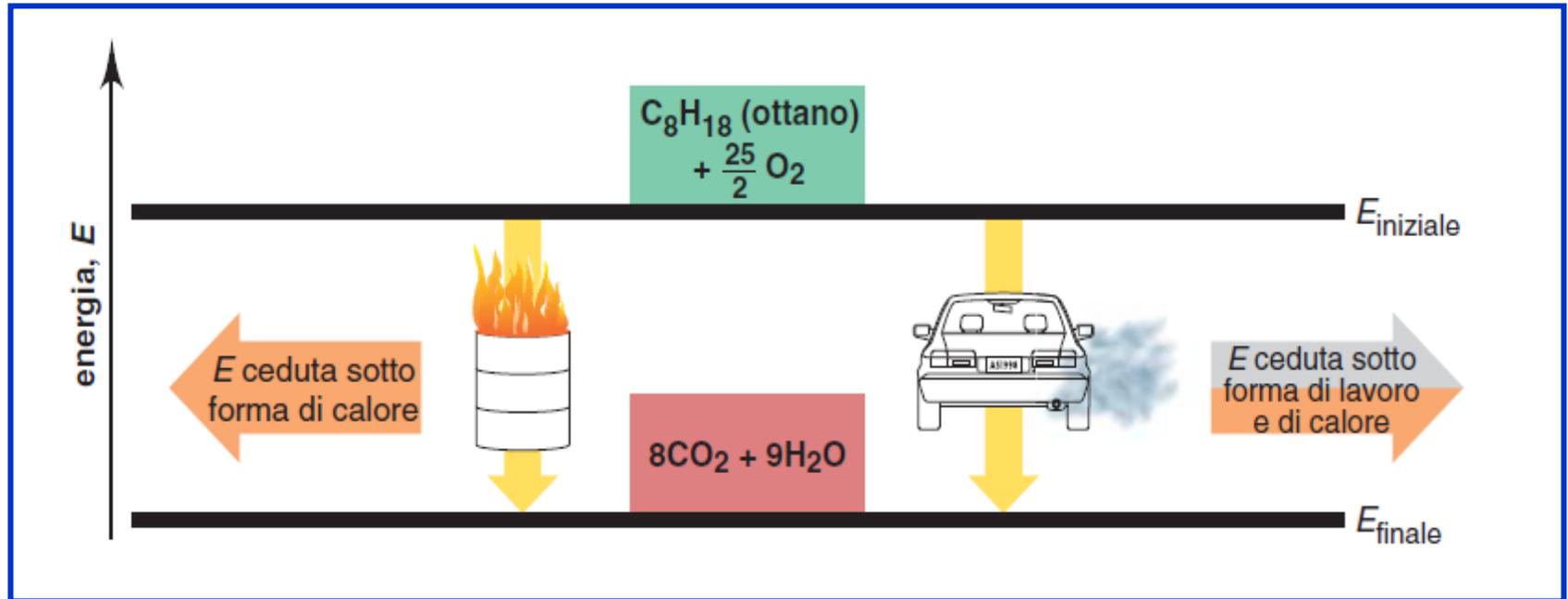
- La **caloria** è l'unità di misura del calore nel sistema cgs: 1 cal è la quantità di calore che si deve fornire a una massa d'acqua di 1 g per innalzarne la temperatura di 1°C (da 14,5°C a 15,5 °C).

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

Ordini di grandezza di alcune quantità di energia



Due diversi cammini per la variazione di energia di un sistema

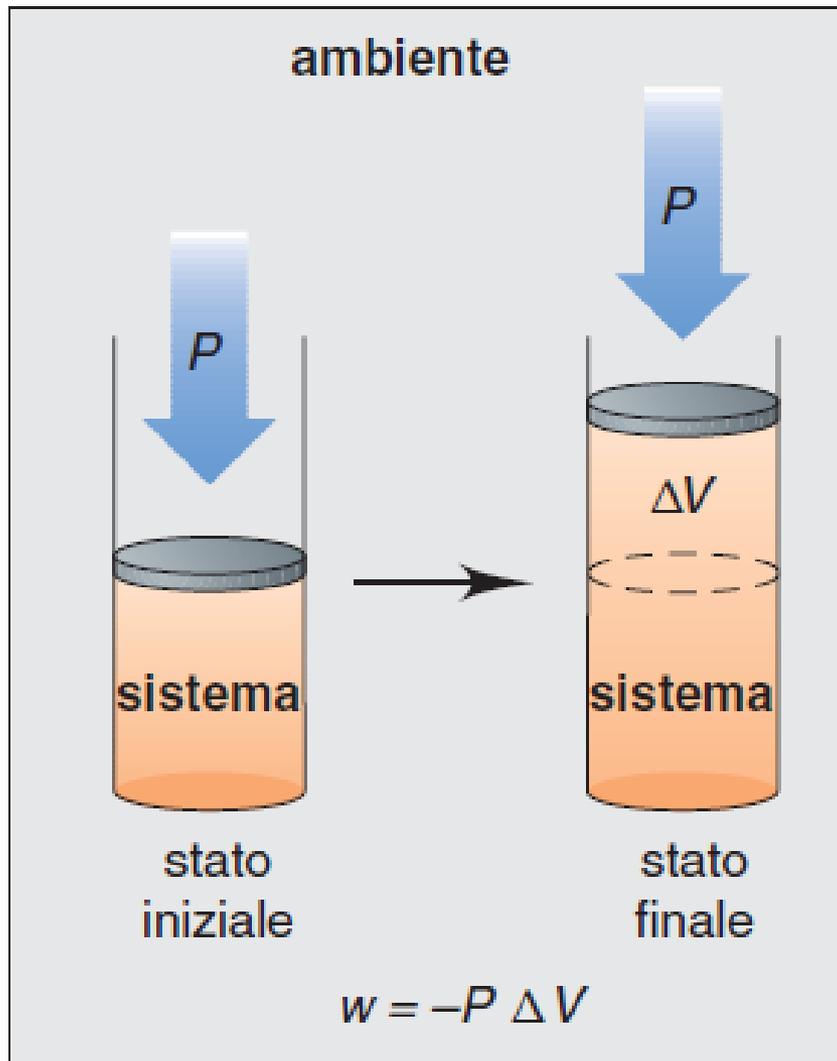


Anche se q e w per i due cammini sono diversi,
 ΔE totale non cambia.

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**.

$$\Delta E = q_P + w_P$$

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

$$\Delta H = \Delta E + \Delta PV$$

Confronto tra ΔH e ΔE

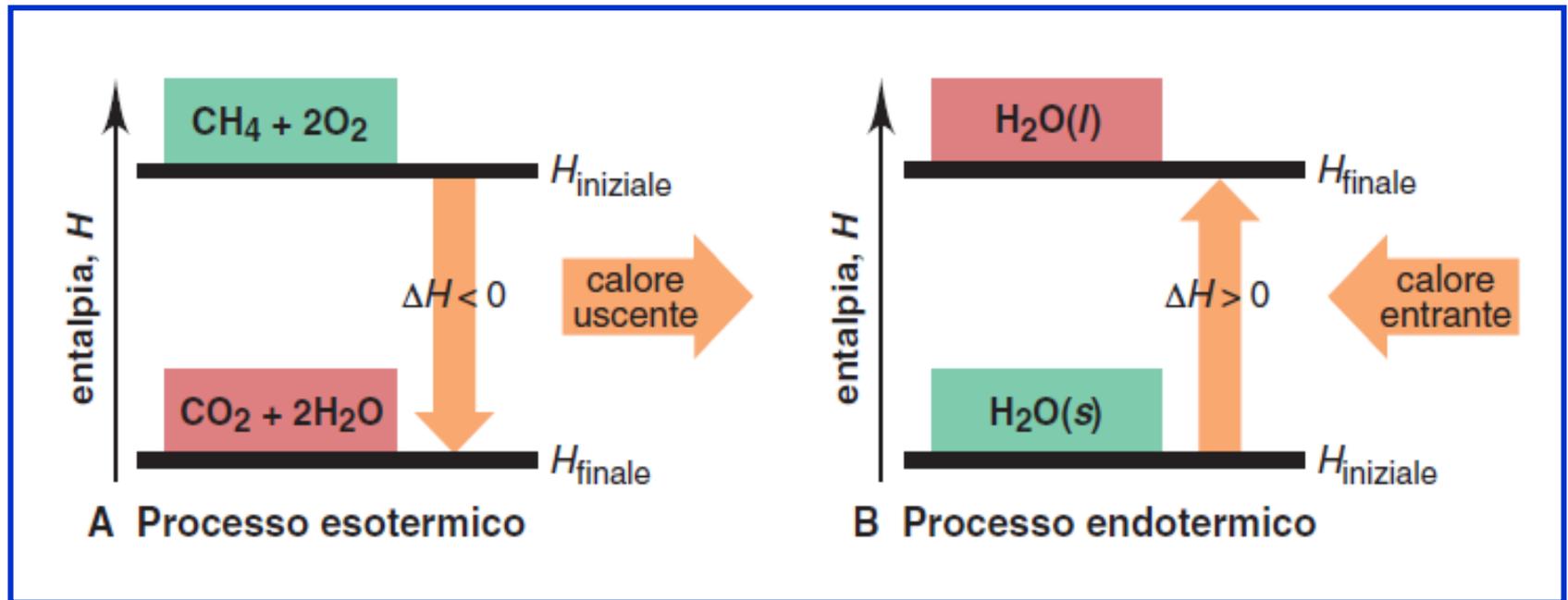
- ΔH è la quantità di calore scambiata a *pressione costante*.

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

- $\Delta H \approx \Delta E$

- 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



Calorimetria

Il calore specifico

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

q = calore ceduto o acquistato

c = calore specifico

m = massa in g

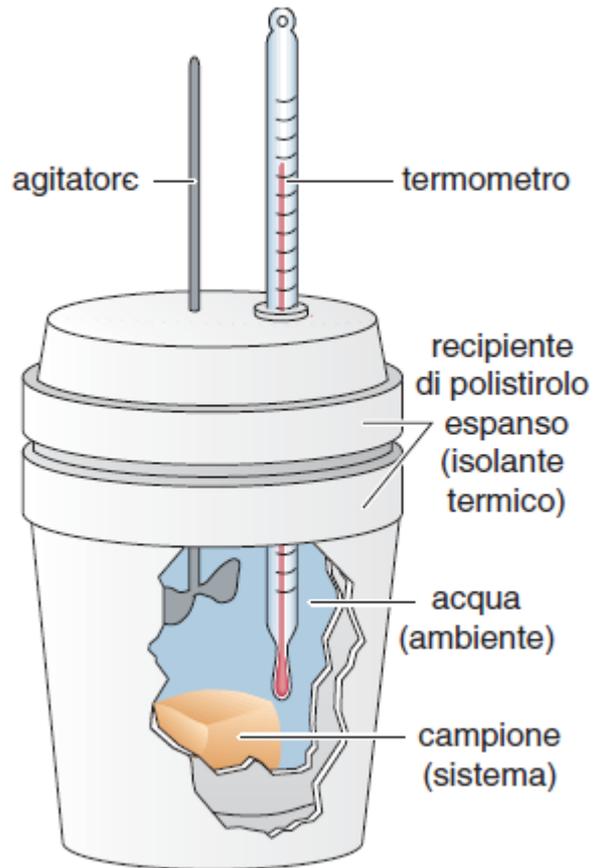
$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$

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

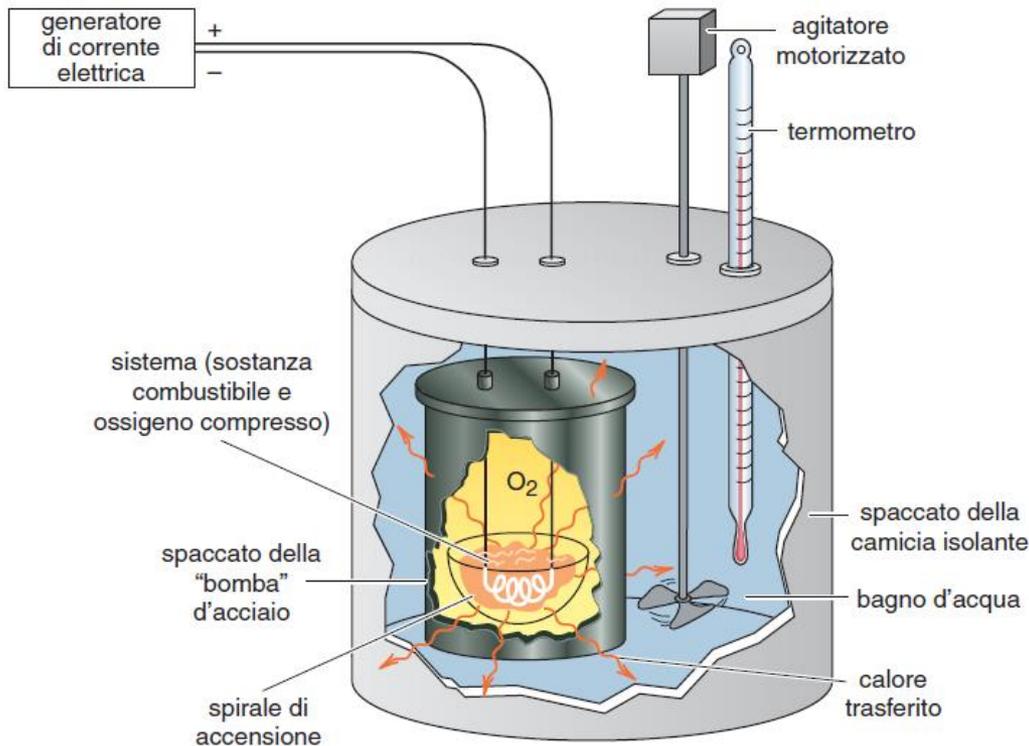


- Misura della quantità di calore **a pressione costante (q_P)**.
- Massa nota di acqua (o di soluzione) in un recipiente termicamente isolato, provvisto di un termometro e di un agitatore.

- 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

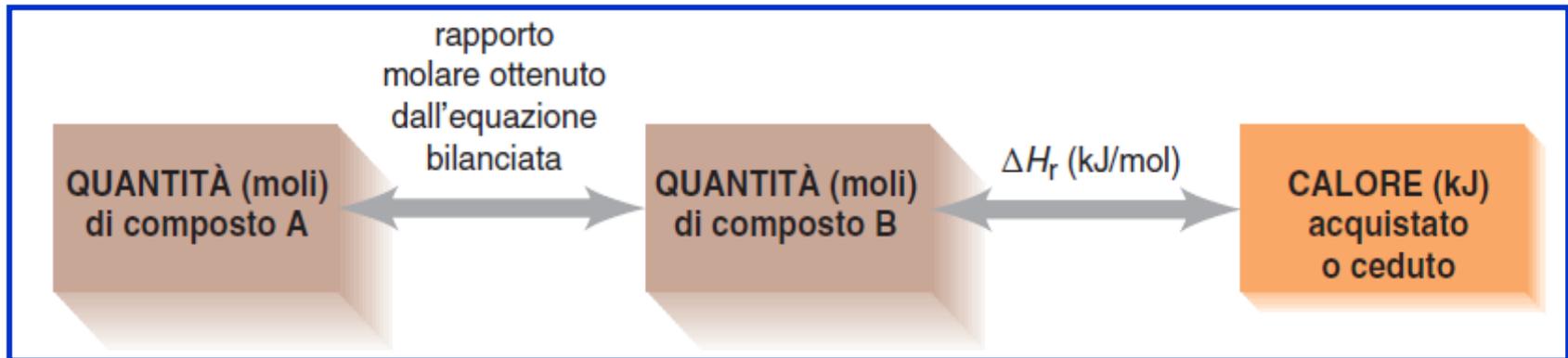
- Misura del calore di combustione a volume costante (q_v).



- 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.

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**.



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.

Alcune entalpie standard di formazione a 25°C (298K)

Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
argento	
Ag(s)	0
AgCl(s)	-127,0
azoto	
N ₂ (g)	0
NH ₃ (g)	-45,9
NO(g)	90,3
calcio	
Ca(s)	0
CaO(s)	-635,1
CaCO ₃ (s)	-1206,9

Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
carbonio	
C(grafite)	0
C(diamante)	1,9
CO(g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
CH ₄ (g)	-74,9
CH ₃ OH(l)	-238,6
HCN(g)	135
CS ₂ (l)	87,9
cloro	
Cl(g)	121,0
Cl ₂ (g)	0
HCl(g)	-92,3
idrogeno	
H(g)	218,0
H ₂ (g)	0

Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
ossigeno	
O ₂ (g)	0
O ₃ (g)	143
H ₂ O(g)	-241,8
H ₂ O(l)	-285,8
sodio	
Na(s)	0
Na(g)	107,8
NaCl(s)	-411,1
zolfo	
S ₈ (rombico)	0
S ₈ (monoclino)	2
SO ₂ (g)	-296,8
SO ₃ (g)	-396,0

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

