

## TERMOCHIMICA

I<sup>a</sup> legge della termodinamica o della conservazione dell'energia:  
l'energia può essere scambiata da un corpo ad un altro o trasformata da una forma in un'altra ma non può mai crearsi o distruggersi

L'energia persa da un corpo è acquistata sempre da un altro e viceversa e nella stessa quantità (conservazione dell'energia)

### Sistemi Termodinamici

Definizione di Sistema: Un corpo o insieme di corpi considerato come l'entità che possiede o scambia energia. Il resto è l'ambiente esterno al sistema considerato.

**SISTEMA ISOLATO**: non scambia con l'esterno né materia, né energia

**SISTEMA CHIUSO** : non scambia materia

**SISTEMA APERTO** : scambia sia materia che energia

## SISTEMA CHIMICO

REAGENTI  $\longrightarrow$  PRODOTTI

$$E_{\text{reagenti}} \neq E_{\text{prodotti}}$$

Il sistema chimico di solito è un sistema chiuso che scambia energia con l'ambiente (ciò che è esterno al sistema)

E ciò che si riesce a misurare è l'energia scambiata dal sistema chimico con l'esterno ovvero:

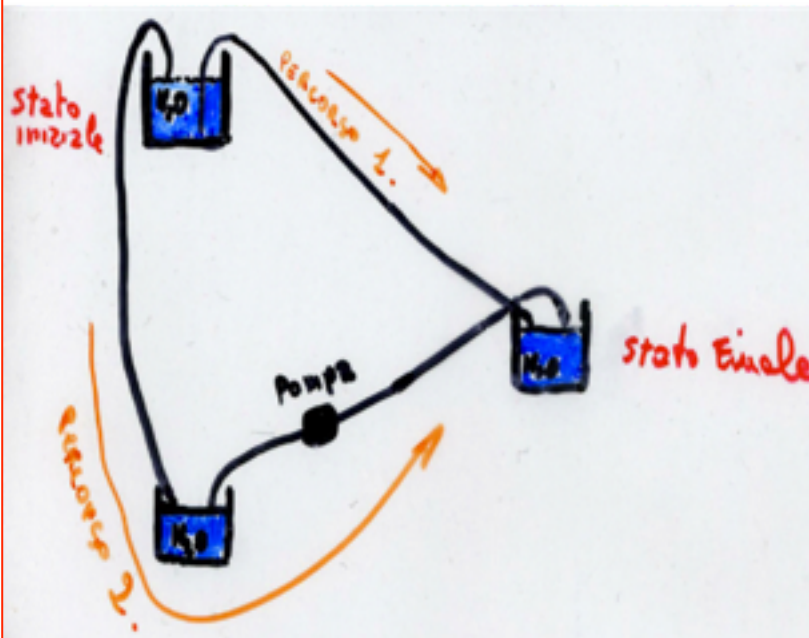
$$\Delta E = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$$

Non è possibile misurare tutta l'energia posseduta da un sistema chimico (una o più sostanze).

Quella che si misura è l'energia coinvolta (liberata o acquistata) dal sistema durante una sua trasformazione (da reagenti a prodotti).

## FUNZIONE DI STATO:

grandezza il cui valore è determinato completamente dallo stato del sistema nel momento in cui viene osservato.



Il percorso può cambiare ma lo stato iniziale e finale hanno sempre lo stesso valore della funzione di stato (in questo caso Energia potenziale in campo gravitazionale)

Esempi: Temperatura  
Energia  
Densità  
Viscosità  
Conducibilità, etc.

## ENERGIA SCAMBIATA

$$\Delta E = E_{\text{DOPO LO SCAMBIO}} - E_{\text{PRIMA DELLO SCAMBIO}}$$

$$\Delta E = q - w$$

Quantità di calore che il sistema scambia con l'esterno

Lavoro che il sistema fa o subisce nei confronti dell'esterno

**q** è positivo se acquisito dal sistema  
è negativo se perduto o ceduto dal sistema all'esterno.

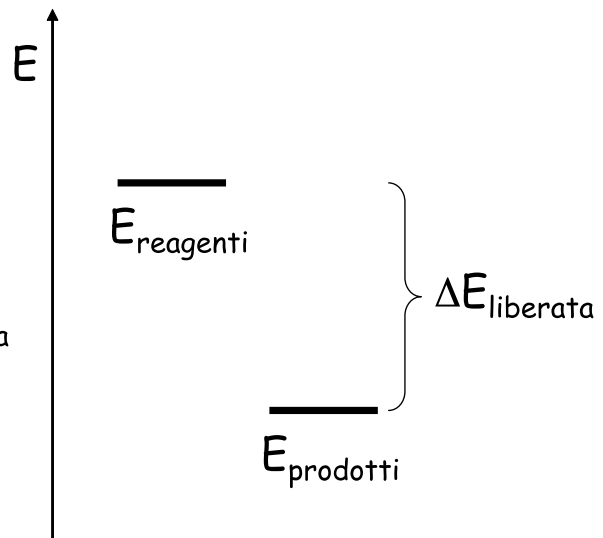
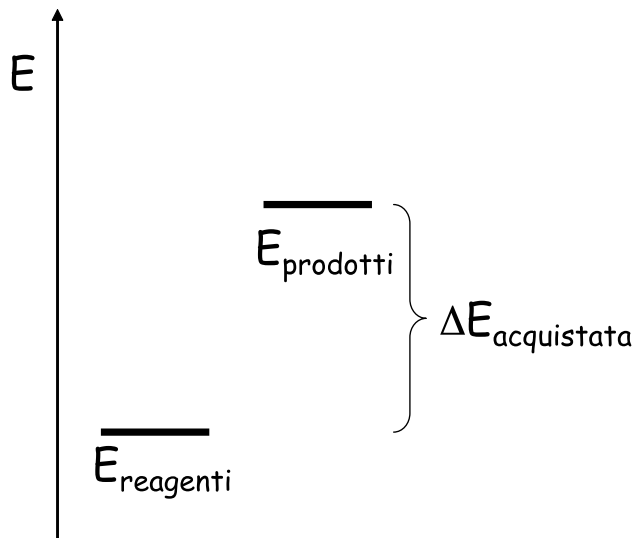
**w** è positivo se il sistema compie lavoro sull'esterno  
è negativo se il sistema subisce lavoro dall'esterno.

Il valore di  $\Delta E$  quindi dipende non solo dal valore ma anche dal segno di  $q$  e  $w$ .

# ENERGIA SCAMBIATA

I Caso:  $E_{\text{prodotti}} > E_{\text{reagenti}}$

II Caso:  $E_{\text{prodotti}} < E_{\text{reagenti}}$



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

I caso  $\Delta E > 0$  positivo  
II caso  $\Delta E < 0$  negativo

## QUANTITA' DI CALORE (q) = Energia Termica

Esperimento di Joule:  
relazione tra energia meccanica o gravitazionale ed energia termica

$$W = m \times a \times s$$

$$a = g = 9.806 \text{ metri/sec}^2$$

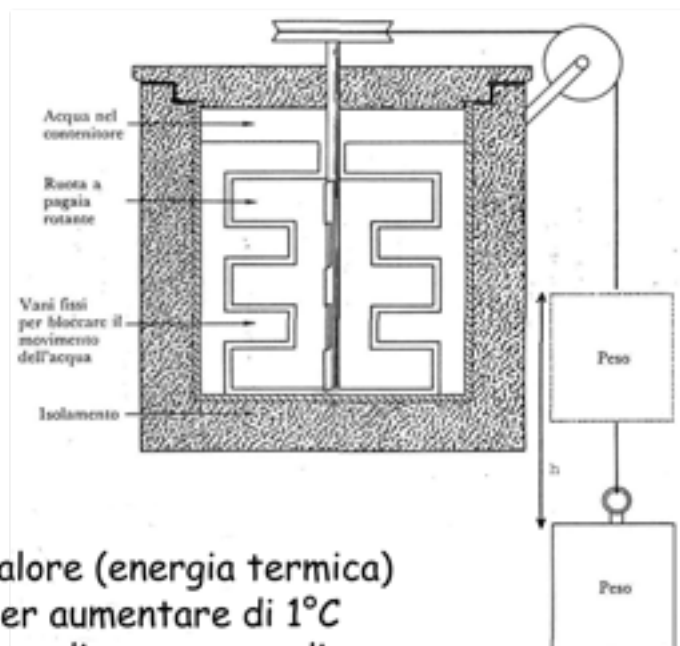
$$m = 1 \text{ kg}$$

$$s = h = 0.4267 \text{ metri}$$

per cui

$$W = 4.184 \text{ J}$$

$$= 1 \text{ cal}$$



1 **caloria (cal)** = quantità di calore (energia termica) necessaria per aumentare di  $1^\circ\text{C}$  la temperatura di un grammo di acqua

## ENERGIA INTERNA

Misura di  $\Delta E$  se  $W = 0$  ovvero in un sistema chiuso

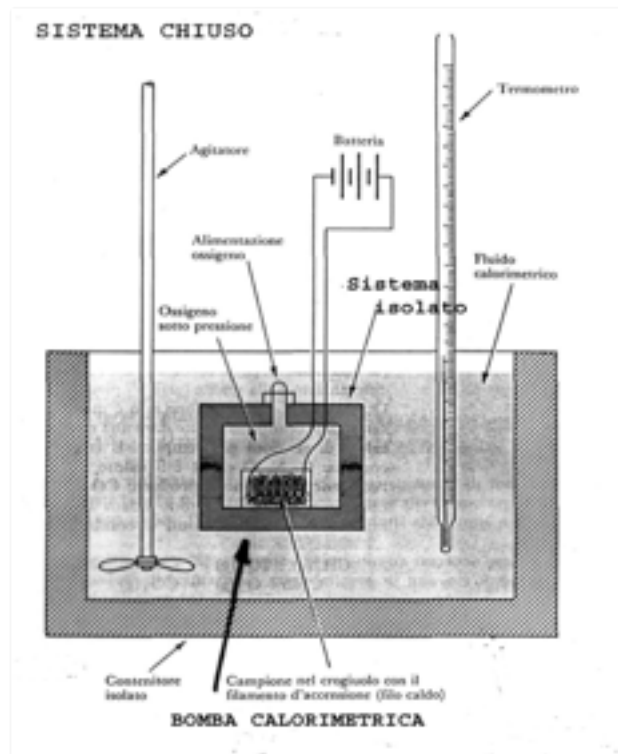
$$\Delta E = q_v$$

$q$  si determina da una semplice misura di  $\Delta T$ .

Infatti:  $q = C_t \times \Delta T$   
dove  $C_t$  = capacità termica  
ovvero quantità di calore necessaria per far cambiare di  $1^\circ\text{C}$  la temperatura di un corpo.

$$C_t = m \times C_s$$

$C_s$  = calore specifico  
dipende dal tipo di sostanza ( 1 grammo)



Nota la  $C_t$  del calorimetro da una misura di  $\Delta T$  si trova  $q$  e  $q = \Delta E$

## ENTALPIA

Nella maggior parte delle reazioni chimiche il volume di reazione cambia per cui  $\Delta E \neq q$  ed il sistema scambia lavoro con l'esterno. Si definisce quindi un'altra funzione di stato:

### I'ENTALPIA (H)

Ovvero l'energia misurata a pressione costante

$$\Delta H = q_p$$

Allora

Se  $\Delta H > 0$  la reazione si dice ENDOTERMICA

ovvero avviene con ACQUISIZIONE di calore dall'esterno

Se  $\Delta H < 0$  la reazione si dice ESOTERMICA

ovvero avviene con CESSIONE di calore all'esterno

## ENTALPIA DI REAZIONE Quantità di calore a pressione costante

Se  $\Delta H < 0$  significa che  $H_{\text{dopo reazione}} < H_{\text{prima reazione}}$

Ovvero il sistema ha perso energia e l'ambiente esterno l'ha guadagnata

La reazione è **ESOTERMICA**

Al contrario

Se  $\Delta H > 0$  significa che  $H_{\text{dopo reazione}} > H_{\text{prima reazione}}$

Il sistema ha guadagnato energia che l'ambiente esterno ha fornito e quindi perso.

La reazione allora **ENDOTERMICA**

Il calorimetro, per mezzo di una misura di  $\Delta T$ , misura  $q_p$  e quindi  $\Delta H$  ovvero le entalpie in gioco nelle reazioni chimiche indicando se forniscono energia (esotermiche) o richiedono energia (endotermiche) e quanta.

### Tabella dei $\Delta H$ di combustione

Entalpie di combustione di alcuni combustibili e di sostanze pure			
COMBUSTIBILI	$(-\Delta H_{\text{combustione}})$ (kJ g <sup>-1</sup> )	$(-\Delta H_{\text{combustione}})$ (kJ l <sup>-1</sup> )	$(-\Delta H_{\text{combustione}})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<i>Solidi</i>			
Legna*	≈ 25	—	—
Torba*	≈ 20	—	—
Lignite (carbone bruno)*	≈ 30	—	—
Carbone bituminoso (carbone nero)*	≈ 33	—	—
Antracite*	≈ 35	—	—
Grafite	32,76	—	394,9
Glucosio	15,57	—	2803,0
<i>Liquidi</i>			
Benzina	—	≈ 33 800	—
Cherosene	—	37 000	—
Combustibile Diesel	—	38 000	—
Olio da riscaldamento	—	38 500	—
Etano	48,30	31 897	4163,1
Ottano	47,71	33 519	5450,5
Metanolo, CH <sub>3</sub> OH	22,67	17 944	726,5
Idrogeno (liquido, 20 K)	142,9	10 120	285,9
<i>Gas</i>			
Metano	55,64	39,72	890,3
Etano	51,99	69,59	1559,8
Propano	50,45	99,04	2219,9
Gas di carbone	—	≈ 78	—
Acetilene	49,98	57,98	1299,6
Etilene	50,39	62,95	1411,0
Idrogeno	142,9	12,75	285,8

\* Questi valori si intendono per combustibili anidri, normalmente questi combustibili consegnano una certa quantità di acqua.

# ENTALPIA standard ( $\Delta H^\circ$ )

I valori di Entalpia sono molto importanti e vengono riportati nelle tabelle dell'HANDBOOK

Tutte le grandezze, soprattutto quelle termodinamiche, per essere confrontabili Vengono riportate come misurate nelle stesse condizioni sperimentali, ovvero in condizioni STANDARD. Esse vengono indicate nell'handbook e variano a seconda della grandezza considerata.

Condizioni standard per l'Entalpia:

- Temperatura iniziale 25°C
- Stato delle sostanze come scritto nelle reazioni
- Rapporti molari come scritti nelle reazioni
- Pressione di 1 Atm
- reagenti a sinistra e prodotti a destra

Non esiste un valore di entalpia assoluto: ciò che si misura è sempre un  $\Delta H$  che si riporta come  $\Delta H^\circ$ . Nelle tabelle inoltre vengono riportati solamente i

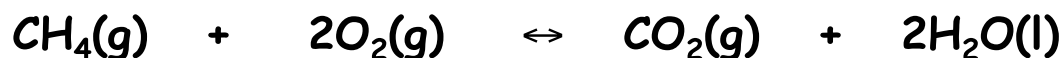
$\Delta H^\circ_f$  ovvero  $\Delta H^\circ$  di formazione

## $\Delta H^\circ$ di formazione di alcune sostanze

Entalpie standard di formazione			
SOSTANZA	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	SOSTANZA	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub> (g)	-74,5	NO(g)	+90,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226,8	NO <sub>2</sub> (g)	+33,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52,3	NH <sub>3</sub> (g)	-46,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,7	SO <sub>2</sub> (g)	-296,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g) (ciclopropano)	+53,3	SO <sub>3</sub> (g)	-395,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g) (n-propano)	-103,8	O <sub>3</sub> (g)	+142,7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g) (ciclobutano)	+28,4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g) (n-butano)	-126,1	HNO <sub>3</sub> (l)	-174,1
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (g) (ciclopentano)	-78,4	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (s)	+73,2
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g) (n-pentano)	-146,4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1273,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l) (benzene)	+49,0	NaOH(s)	-425,6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g) (cicloesano)	-123,3	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	-511,7
CO(g)	-110,5	Tutti gli elementi	
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	(nella forma più stabile)	0
H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	C(diamante)	+1,90
H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	H(g, atomico)	+218,0
		C(g, atomico)	+716,7

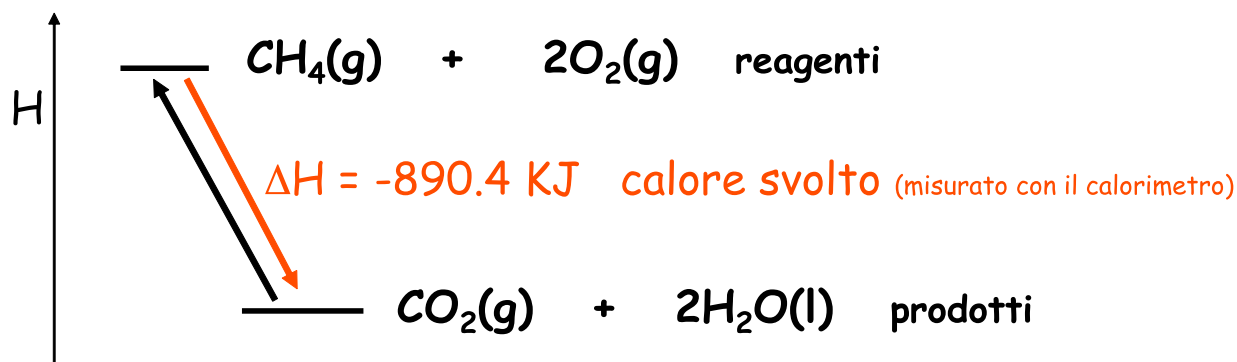


## VARIAZIONE DI ENTALPIA NELLE REAZIONI



La reazione scritta in senso opposto sarebbe endotermica ma con lo stesso valore di  $\Delta H$  cambiato di segno.

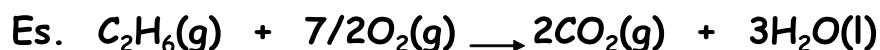
$$\Delta H = -890.4 \text{ KJ} \quad (\text{esotermica})$$



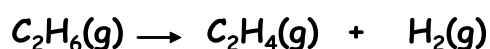
$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

## Legge di HESS

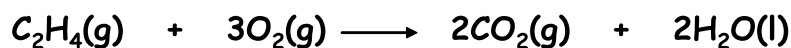
La variazione di entalpia di una reazione è la stessa indipendentemente dal cammino attraverso il quale la reazione avviene. (Derivazione del fatto che l'entalpia è una funzione di stato)



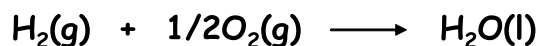
$$\Delta H^\circ = -1560.4 \text{ KJ}$$



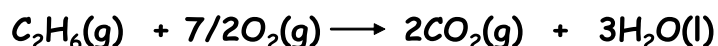
$$\Delta H^\circ = +136.2 \text{ KJ}$$



$$\Delta H^\circ = -1410.8 \text{ KJ}$$

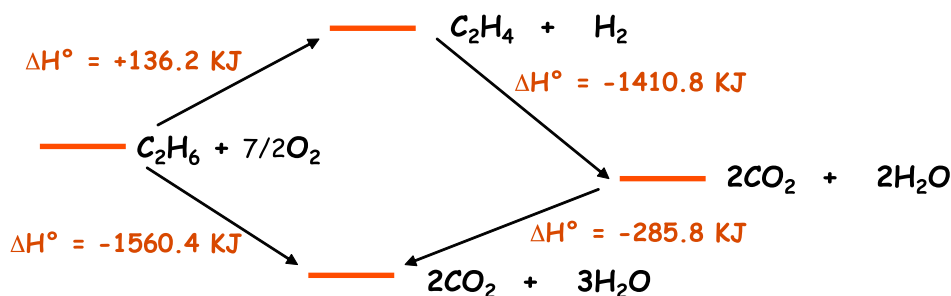


$$\Delta H^\circ = -285.8 \text{ KJ}$$

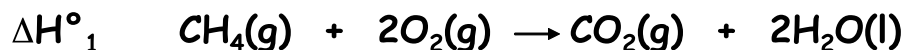


---

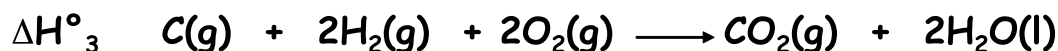
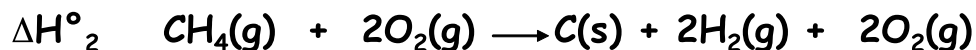

$$\Delta H^\circ = -1560.4 \text{ KJ}$$



Es.



La reazione si potrebbe così scomporre:



$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$$

$\Delta H^\circ_3$  = somma delle  $\Delta H^\circ_f$  di  $\text{CO}_2(\text{g})$  e di  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H^\circ_2$  = l'opposto delle  $\Delta H^\circ_f$  di  $\text{CH}_4(\text{g})$  e di  $\text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_{f(\text{prodotti})} - \Delta H^\circ_{f(\text{reagenti})} = 1(\Delta H^\circ_f \text{CO}_2(\text{g})) + 2(\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 1(\Delta H^\circ_f \text{CH}_4(\text{g})) - 2(\Delta H^\circ_f \text{O}_2(\text{g}))$$

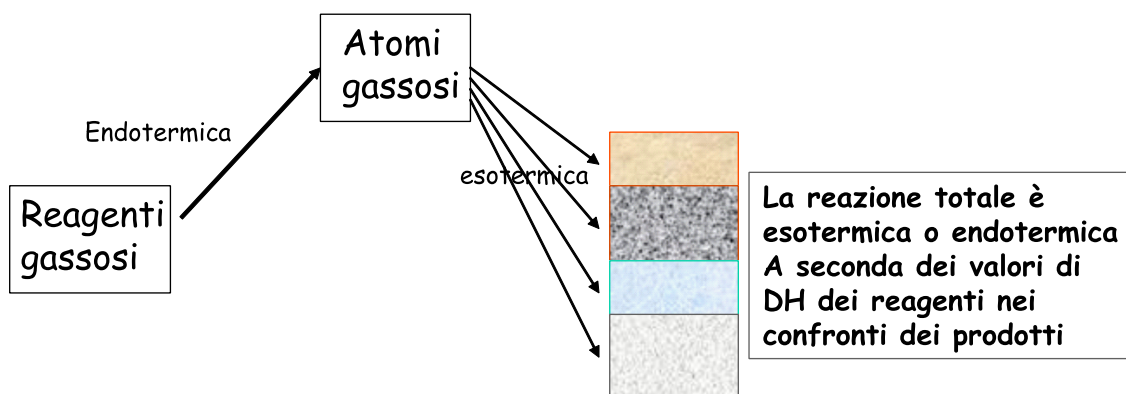
### Energia chimica nei legami

Conoscendo le energie dei legami che sono coinvolti in reazioni chimiche si può risalire almeno approssimativamente alla  $\Delta H^\circ$  di queste reazioni

$$\Delta H^\circ = \sum \text{Energie dei legami scissi} - \sum \text{Energie dei legami formati}$$

Considerando la legge di Hess si può scomporre ogni reazione

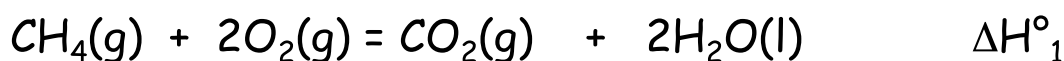
In due parti: 1. Scissione di tutti i legami nelle molecole dei reagenti  
2. Formazione di tutti i legami delle molecole-prodotti





### Esempio:

Calcolare il  $\Delta H^\circ$  della reazione:



La reazione si potrebbe così scomporre:



Così  $\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3$  ma  
 $\Delta H^\circ_3 =$  somma delle  $\Delta H^\circ_f$  di  $\text{CO}_2(\text{g})$  e di  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 $\Delta H^\circ_2 (=$  somma delle  $\Delta H^\circ_f$  di  $\text{CH}_4(\text{g})$  e di  $\text{O}_2(\text{g})$ )

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_f \text{ prodotti} - \Delta H^\circ_f \text{ reagenti}$$
$$1(\Delta H^\circ_f \text{ CO}_2(\text{g})) + 2(\Delta H^\circ_f \text{ H}_2\text{O}(\text{l})) - 1(\Delta H^\circ_f \text{ CH}_4(\text{g})) - 2(\Delta H^\circ_f \text{ O}_2(\text{g}))$$

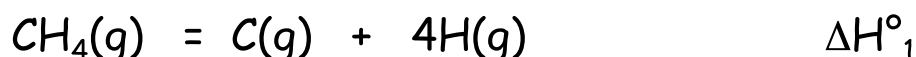
e dai valori tabulati:

$$\Delta H^\circ_1 = (-393.5) + 2(-285.8) - (-74.8) - 2(0) = -890.3 \text{ kJ/mole}$$

### Esempio

Determinazione del  $\Delta H^\circ_f$  del legame C-H

Se consideriamo la reazione:



L'energia coinvolta in questa reazione è l'energia richiesta per rompere 4 legami C-H, quindi  $1/4\Delta H^\circ_1 =$  Energia del legame C-H

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_f(\text{C}_{\text{atomico}}) + 4 \times \Delta H^\circ_f(\text{H}_{\text{atomico}}) - \Delta H^\circ_f(\text{CH}_4(\text{g})) =$$

$$716.7 + 4 \times 218.0 - (-74.5) = 1663.2 \text{ kJ/mole}$$

$$1663.2/4 = \mathbf{415.8 \text{ kJ/mole}}$$

Per definire i legami multipli si devono considerare molecole che hanno quei legami. Le energie legate ai legami multipli sono più grandi rispetto a quelli singoli.

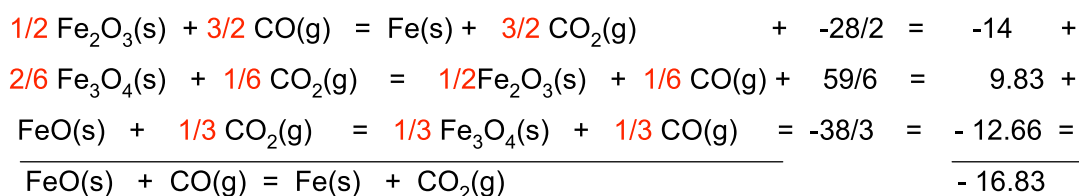
### Esempio:

Determinare il  $\Delta H^\circ$  per la reazione  $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  sapendo che :



### Risposta:

Per ottenere il  $\Delta H^\circ$  della reazione considerata bisogna sommare la prima reazione divisa per due con la seconda rovesciata e divisa per sei e la terza pure rovesciata divisa per tre.



### Esempio:

Determinare il  $\Delta H^\circ$  per la reazione  $\text{S(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = \text{SO}_2\text{(l)}$

sapendo che :



### Risposta:

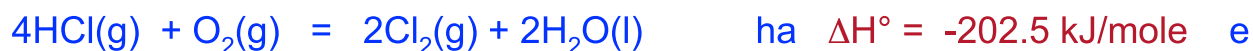
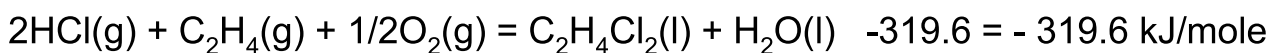
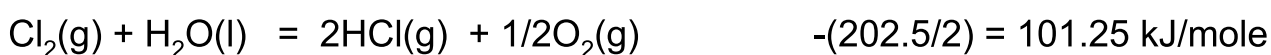
Per definire il  $\Delta H^\circ$  si dovrà sommare la prima reazione alla seconda invertita e divisa per due:



**Esempio:**

Calcolare il  $\Delta H^\circ$  per la reazione  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{l})$

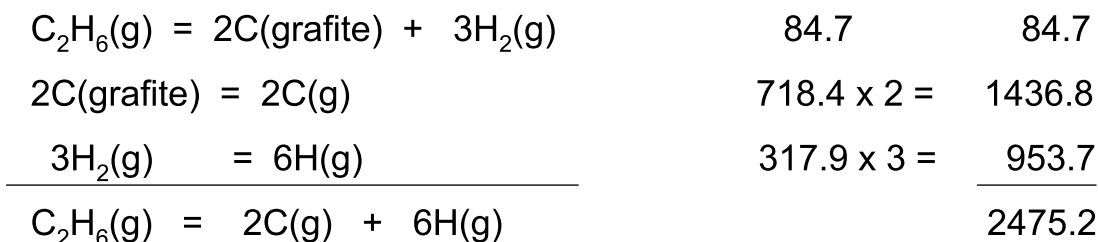
sapendo che :

**Risposta:**

**Calcolare l'energia ( $\Delta H^\circ$ ) del legame C-C dai seguenti dati:**



e considerando che l'energia di un legame C-H è  $\Delta H^\circ = 416 \text{ kJ/mole}$

**Risposta:**

A questo valore deve essere sottratto il valore  $416 \times 6 = 2496$

$$2475.2 - 2496 = -20.8 \text{ kJ/mole}$$