

Chimica Fisica

Laurea Triennale

Biologia molecolare



Termochimica

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail laura.orian@unipd.it



Relazione tra entalpia ed energia interna

$$dH = dU + d(PV)$$

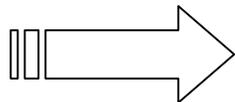
Solidi e liquidi
(a pressione moderata): $\Delta H \cong \Delta U$



la densità varia poco con la pressione



Il carbonato di calcio, CaCO_3 , esiste in due forme allotropiche (aragonite e calcite). La variazione di energia interna per il passaggio da calcite a aragonite è di $+0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se alla pressione di 1 atm le densità dei due solidi sono 2.71 g cm^{-3} e 2.93 g cm^{-3} , quale è la variazione di entalpia?



$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

Integrando e poi sostituendo:

$$PM(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{calcite}) = 100 \text{ g mol}^{-1} / 2.71 \text{ g cm}^{-3} = 36.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{aragonite}) = 100 \text{ g mol}^{-1} / 2.93 \text{ g cm}^{-3} = 34.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} P\Delta V &= 1.01325 * 10^{-5} \text{ N m}^{-2} * (34.1 - 36.9) * 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= -0.3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Una variazione trascurabile rispetto al valore di ΔU !

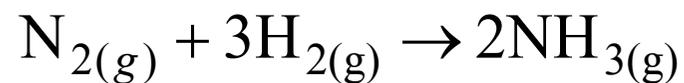
Se sono coinvolti gas e liquidi o solidi, si considerano solo le moli di gas.
Se i gas si trattano come gas ideali:

$$PV = nRT; \quad d(PV) = d(nRT)$$

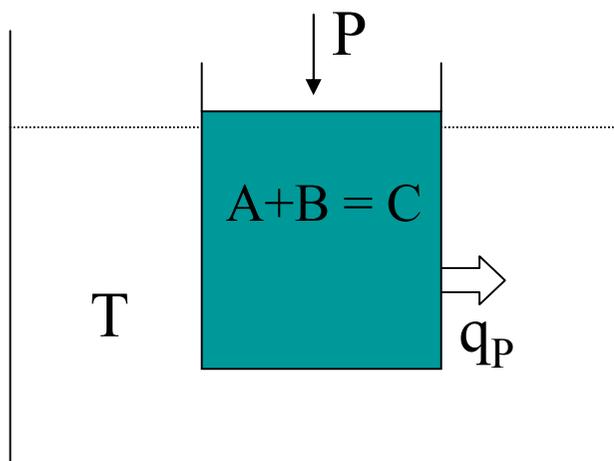
Integro e considero costante la temperatura



$$\Delta n = 1; \quad \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT = \Delta U + RT$$



$$\Delta n = -2; \quad \Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT = \Delta U - 2RT$$



Tipiche condizioni per
le reazioni chimiche ...

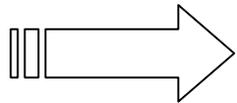
Stato standard

Lo stato standard di una specie chimica alla temperatura T è la sua forma stabile a quella temperatura e alla pressione di 1 atm (o di 1 bar).

Lo stato standard dipende dalla temperatura !



Consideriamo la formazione del diamante in condizioni geofisiche. La densità della grafite è 2.27 g cm^{-3} e quella del diamante 3.52 g cm^{-3} , alla pressione di 500 Kbar. Quanto differisce ΔU da ΔH nella transizione da grafite a diamante?



$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H - \Delta U = P\Delta V_m$$

$$\text{Poiché } V_m = \frac{PM}{\rho}$$

$$\Delta H - \Delta U = PPM \left(\frac{1}{\rho_d} - \frac{1}{\rho_g} \right) =$$

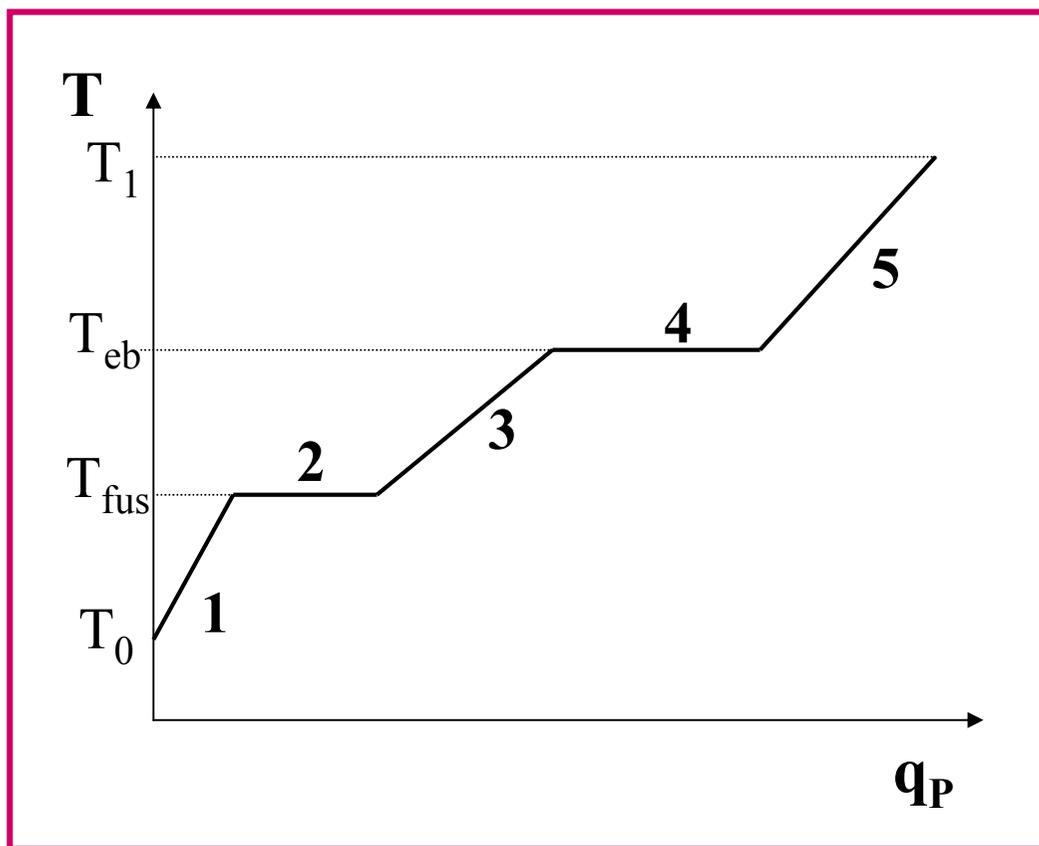
$$= 500 \times 10^3 \times 10^5 \times 12.01 \times \left(\frac{1}{3.52} - \frac{1}{2.27} \right) =$$

$$= -9.39 \times 10^{10} \text{ Pa cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -93.9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Consideriamo due tipi di processi: reazioni chimiche e passaggi di stato.

a) *Passaggi di stato* A certe temperature una specie chimica può esistere in equilibrio tra due (o tre) stati fisici.

Se si fornisce calore a pressione costante: $T < T_{\text{fus}}$,



1. Riscaldamento del solido,

$$DH_1 = q_P = C_P^{\text{solido}}(T_{\text{fus}} - T_0)$$

2. Fusione del solido,

$$DH_2 = DH_{\text{fus}}^0$$

3. Riscaldamento del liquido,

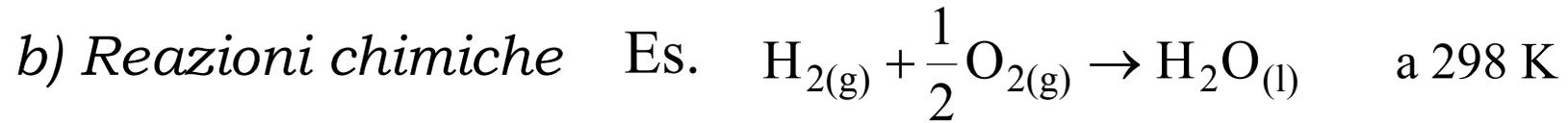
$$T_{\text{fus}} < T < T_{\text{eb}},$$
$$DH_3 = q_P = C_P^{\text{liquido}}(T_{\text{eb}} - T_{\text{fus}})$$

4. Ebollizione del liquido,

$$DH_4 = DH_{\text{eb}}^0$$

5. Riscaldamento del vapore,

$$T_{\text{eb}} < T$$
$$DH_5 = q_P = C_P^{\text{vapore}}(T_1 - T_{\text{eb}})$$



reazione standard: reagenti e prodotti sono nel loro stato standard a questa temperatura.

$$\Delta H_{\text{reazione}}^{\circ} = H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - H^{\circ}(\text{H}_{2(\text{g})}) - \frac{1}{2}H^{\circ}(\text{O}_{2(\text{g})})$$

$$\boxed{\Delta H_{\text{reazione}}^{\circ} = \sum_{\text{prodotti}} \nu_P H^{\circ} - \sum_{\text{reagenti}} \nu_R H^{\circ}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{q_P = \Delta H_{\text{reazione}}^{\circ}}$$

Devo tener conto della stechiometria della reazione!

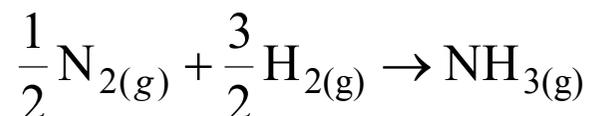
Sperimentalmente si misura il calore di reazione

$$q_{\text{reazione}} = -q_P$$

- una reazione endotermica (cioè che avviene assorbendo calore dall'esterno) ha calore di reazione negativo e q_P positivo;
- una reazione esotermica (che libera calore nell'ambiente) ha calore di reazione positivo e q_P negativo.

Le entalpie standard sono tutte **relative**: per convenzione si pongono uguali a **zero** le entalpie standard degli **elementi** nel loro stato stabile alla temperatura T e a 1 bar.

Es. entalpia di $\text{H}_{2(g)}$ a 298 K = 0
 entalpia di $\text{N}_{2(g)}$ a 298 K = 0
 entalpia di $\text{NH}_{3(g)}$ a 298 K : entalpia della reazione



cioè si misura il calore scambiato da questa reazione a 298 K e 1 atm, e quella è l'entalpia standard di $\text{NH}_{3(g)}$ (cambiata di segno !)

Per ogni specie chimica sono tabulate le **entalpie standard di formazione** a 298 K (e eventualmente a altre temperature).

Le entalpie standard di formazione servono a calcolare le entalpie di reazione (e quindi i calori di reazione).

Thermochemical Properties of selected substances at 298 K and 1 atm

Species	Phase(Matter)	Chemical Formula	ΔH_f° (J/mol)
Aluminium			
Aluminium	Solid	Al	0
Aluminium Chloride	Solid	AlCl ₃	-705.63
Aluminium Oxide	Solid	Al ₂ O ₃	-1675.7
Aluminium sulphate	Solid	Al ₂ (SO ₄) ₃	-3440
Barium			
Barium Chloride	Solid	BaCl ₂	-858.6
Barium Carbonate	Solid	BaCO ₃	-1213
Barium hydroxide	Solid	Ba(OH) ₂	-944.7
Barium Oxide	Solid	BaO	-548.1
Barium Sulfate	Solid	BaSO ₄	-1473.2
Beryllium			
Beryllium	Solid	Be	0
Beryllium Hydroxide	Solid	Be(OH) ₂	-902.5
Beryllium oxide	Solid	BeO	-609.4(25)
Boron			
Boron Trichloride	Solid	BCl ₃	-402.96
Bromine			
Bromine	Liquid	Br ₂	0
Bromine	Gas	Br	111.884
Bromine	Gas	Br ₂	30.91
Bromine trifluoride	Gas	BrF ₃	-255.60

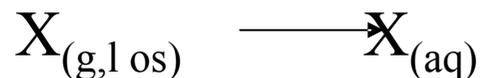
Entalpie

- Entalpia di cambiamento di stato fisico (physical change enthalpy)

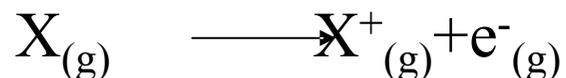
Fusione, vaporizzazione, sublimazione



- Entalpia di solvatazione (solution enthalpy)



- Entalpia di ionizzazione (ionization enthalpy)

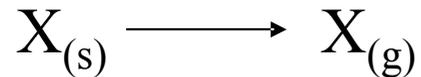


- Entalpia di formazione e rottura di legame (bond formation/dissociation enthalpy)



- **Entalpia di atomizzazione** (atomization enthalpy)

Entalpia standard che si riferisce alla separazione di tutti gli atomi di un composto chimico. Per solidi elementari:



- **Entalpia di cambiamento chimico** (chemical change enthalpy)

Entalpia di combustione, di idrogenazione.

- **Entalpia di formazione** (formation enthalpy)

Elementi allo stato di riferimento \longrightarrow composto

- **Entalpia di reticolo** (lattice enthalpy)



Trasformazioni <i>fisiche</i>	Trasformazioni <i>chimiche</i>
Fusione $\Delta_{fus}H^\circ$	Formazione $\Delta_f H^\circ$
Evaporazione $\Delta_{vap}H$	Reazione $\Delta_{reaz}H^\circ$
Sublimazione $\Delta_{subl}H^\circ$	Combustione $\Delta_c H^\circ$
Soluzione $\Delta_{sol}H^\circ$	Idrogenazione $\Delta_H H^\circ$
Transizione cristallina $\Delta_{trs}H^\circ$	

Entalpia di cambiamento di stato fisico

Può essere entalpia di vaporizzazione, fusione o sublimazione, che si indicano rispettivamente come $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ e $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$.



Importante!!

La variazione di entalpia di un processo che procede in un verso è uguale ed opposta a quella dello stesso processo che va in verso contrario.

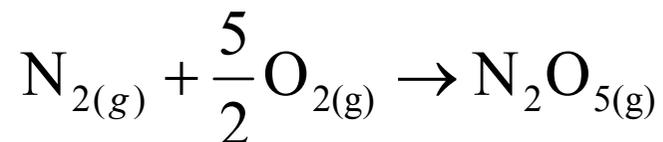
Si definisce **calore latente** il calore assorbito (per mole di sostanza, e con solo lavoro di volume) in una **transizione di fase** per dati (p, T)

Legge di Hess

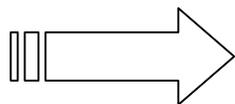
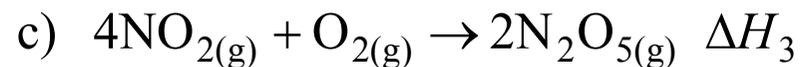
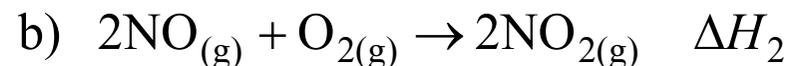
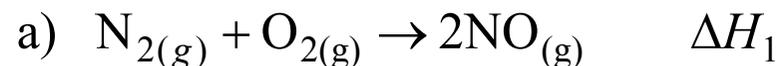
Se una reazione R si può scrivere come la somma di tante reazioni R_1 , R_2 , ecc., l'entalpia standard della reazione R è uguale alla somma delle entalpie delle reazioni $R_1 + R_2 + \text{ecc.}$



L'entalpia della reazione di formazione del pentossido di diazoto



si può calcolare conoscendo l'entalpia delle reazioni



La reazione si può scrivere come “a + b + 1/2 c” e la sua entalpia è

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \frac{1}{2} \Delta H_3$$

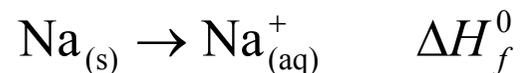
Entalpia di solvatazione $A_{(g)} \rightarrow A_{(solv)} ; A_{(s)} \rightarrow A_{(solv)}$

Se sono coinvolte specie ioniche...



$$\Delta H_{\text{reaz}}^0 = 2\Delta H_f^0(\text{Na}_{\text{aq}}^+) + 2\Delta H_f^0(\text{OH}_{\text{aq}}^-) - 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}_l)$$

Come misurare l'entalpia di formazione di UNO ione?



è impossibile perchè si ottengono sempre DUE ioni di segno opposto

Per convenzione $\Delta H_f^0(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0$ a tutte le temperature



già misurato

Dipendenza dell'**entalpia** dalla **temperatura**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P ; \quad C_P - C_V = nR$$

$$dH = dq_P = C_p dT$$

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

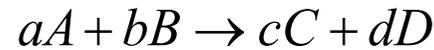
Se C_p è a sua volta indipendente dalla temperatura....

$$H(T_2) - H(T_1) = C_p (T_2 - T_1)$$

Spesso si tiene conto della dipendenza della capacità termica dalla temperatura:

$$C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Legge di Kirchhoff per le entalpie di reazione



$$\Delta H_{\text{reaz}}^0(T_1) = c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D) - a\Delta H_f^0(A) - b\Delta H_f^0(B)$$

Per ogni specie chimica


$$H(A, T_2) - H(A, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(A) dT$$

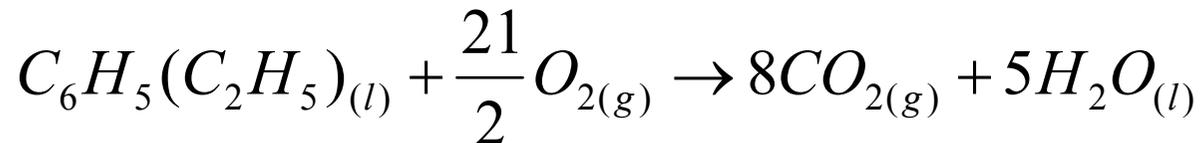
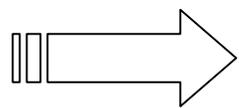
$$\Delta C_P = cC_P(C) + dC_P(D) - aC_P(A) - bC_P(B)$$

$$\Delta H_{\text{reaz}}^0(T_2) - \Delta H_{\text{reaz}}^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$



L'entalpia standard di formazione dell'etilbenzene è $-12.5 \text{ KJ mol}^{-1}$. Calcolare la sua entalpia standard di combustione.

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ KJ mol}^{-1}$

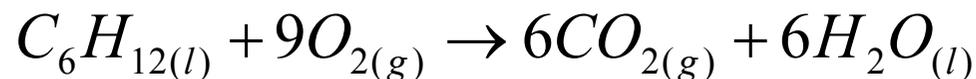
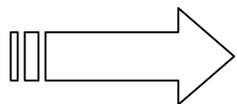


$$\Delta H_c^\circ = 8 \times (-393.51) + 5 \times (-285.83) - (-12.5) = -4564.73 \text{ KJ mol}^{-1}$$



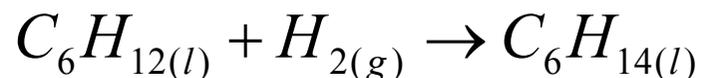
Calcolare l'entalpia standard di idrogenazione dell'1-esene ad esano sapendo che l'entalpia standard di combustione dell'1-esene è $-4003 \text{ KJ mol}^{-1}$. $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{g}) = -198.7 \text{ KJ mol}^{-1}$

$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ KJ mol}^{-1}$



$$-4003 = 6 \times (-393.51) + 6 \times (-285.83) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{l})$$

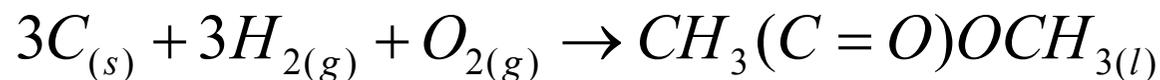
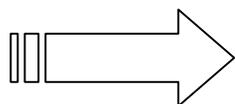
$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}, l) = -73.04 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{idr}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}, l) = -198.7 - (-73.04) = -125.7 \text{ KJ mol}^{-1}$$



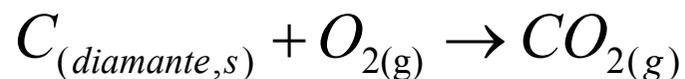
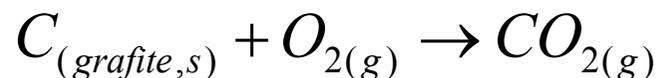
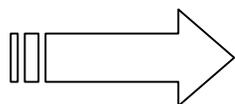
Calcolare l'energia interna standard di formazione dell'acetato di metile liquido dalla sua entalpia standard di formazione che è -442 KJ mol^{-1} .



Poiché $\Delta n = -4$, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3(\text{CO})\text{OCH}_3, l) = -442 + 9.9 = -432 \text{ KJ mol}^{-1}$



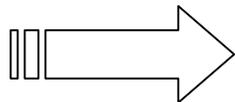
Se l'entalpia di combustione della grafite è $-393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ e quella del diamante è $-395.41 \text{ KJ mol}^{-1}$, calcolare la variazione di entalpia nella transizione da grafite a diamante.



La differenza tra le entalpie delle due reazioni prese nell'ordine dà 1.90 KJ mol⁻¹.

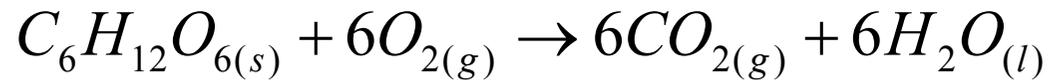


Quando 0.3212 g di glucosio C₆H₁₂O₆ sono bruciati in un calorimetro di capacità termica 641 JK⁻¹, la temperatura aumenta di 7.793 K. Calcolare l'entalpia standard molare di combustione, l'energia interna standard di combustione, l'entalpia standard di formazione del glucosio.



$$Q = C\Delta T = 641 \times 7.793 = 4995.3 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{comb}} = -4995.3 \times 180.16 / 0.3212 = -2.8 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$$



Poiché $\Delta n_g = 0$, $\Delta U_{\text{comb}} = \Delta H_{\text{comb}} = -2.80 \times 10^6 \text{ J}$!

Per calcolare l'entalpia di formazione del glucosio tengo conto delle entalpie di formazione dell'acqua e dell'anidride carbonica:

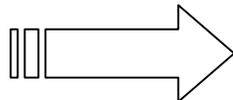
$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ KJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = 6x \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6x \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s})$$

$$\begin{aligned} \text{Quindi: } \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) &= 6x(-393.51) + 6x(-285.83) - (-2.8 \times 10^3) = \\ &= -1276 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



Dell'acqua viene fatta bollire alla pressione di 1.0 atm. Facendo passare una corrente elettrica di 0.50 A da una presa a 12.0 V per 300 s attraverso una resistenza in contatto termico con l'acqua, 0.798 g di acqua vaporizzano. Calcolare ΔU_m e ΔH_m al punto di ebollizione. AIUTO: lavoro elettrico $w_{el}=i \cdot v \cdot t$.


$$P = \text{cost}$$

Il lavoro elettrico 'entra' nel sistema come calore.

$$w_{el} = \Delta H = i \cdot v \cdot t = 0.50 \times 12 \times 300 = 1.8 \text{ KJ}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0.798}{18.0} = 0.0443 \text{ mol}$$

$$\Delta H_m = \frac{1.8}{0.0443} = 41 \text{ KJ mol}^{-1}$$

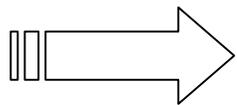
$$H = U + PV \quad dH = dU + PdV + VdP = dU + PdV \text{ a } P \text{ costante}$$

Considerando il vapore un gas perfetto

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = 38 \text{ KJ mol}^{-1}$$



25.0 g di un liquido sono raffreddati da 290 K a 275 K a pressione costante, estraendo 1.2 KJ di energia sotto forma di calore. Calcolare q e ΔH e stimare la capacità termica del campione.



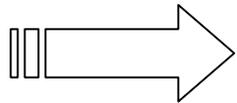
A pressione costante $\Delta H=q$, quindi vale proprio 1.2 KJ. Con quale segno? Negativo perché è calore ceduto dal sistema!

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$C_p = \frac{1.2}{15} = 80 \text{ JK}^{-1}$$



La capacità termica dell'aria a temperatura ambiente e pressione atmosferica è circa $21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Quanto calore serve per innalzare la temperatura di una stanza $5 \times 5 \times 3 \text{ m}^3$ di 10 K ? Se si trascurano le perdite quanto tempo impiegherà un condizionatore da 1 KW per scaldare? AIUTO: $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$



$$V = 75 \text{ m}^3$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \times 75 \times 10^3}{0.08206 \times 298} = 3.07 \times 10^3 \text{ mol}$$

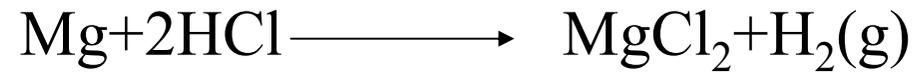
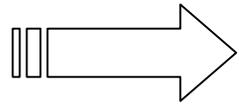
$$q = nC_p\Delta T = 3.07 \times 10^3 \times 21 \times 10 = 640 \text{ KJ}$$

$$t = \frac{q}{W} = 640 \text{ s} \approx 11 \text{ min}$$

In realtà sto trascurando nel problema il riscaldamento di mobili e pareti.



Mettendo una strisciolina di Mg di 15 g in un recipiente contenente acido cloridrico, questa si scioglie. Calcolare il lavoro fatto dal sistema come risultato della reazione a condizioni normali.



$$n_{\text{Mg}} = \frac{m}{PM} = \frac{15}{24.31} = 0.617 \text{ mol} = n_{\text{H}_2}$$

$$\Delta V \approx V_f = \frac{nRT}{P_f}$$

$$w = P_f \Delta V = nRT = 1.5 \text{ KJ}$$