

Termochimica

Tutor: Alessandro Marchetti



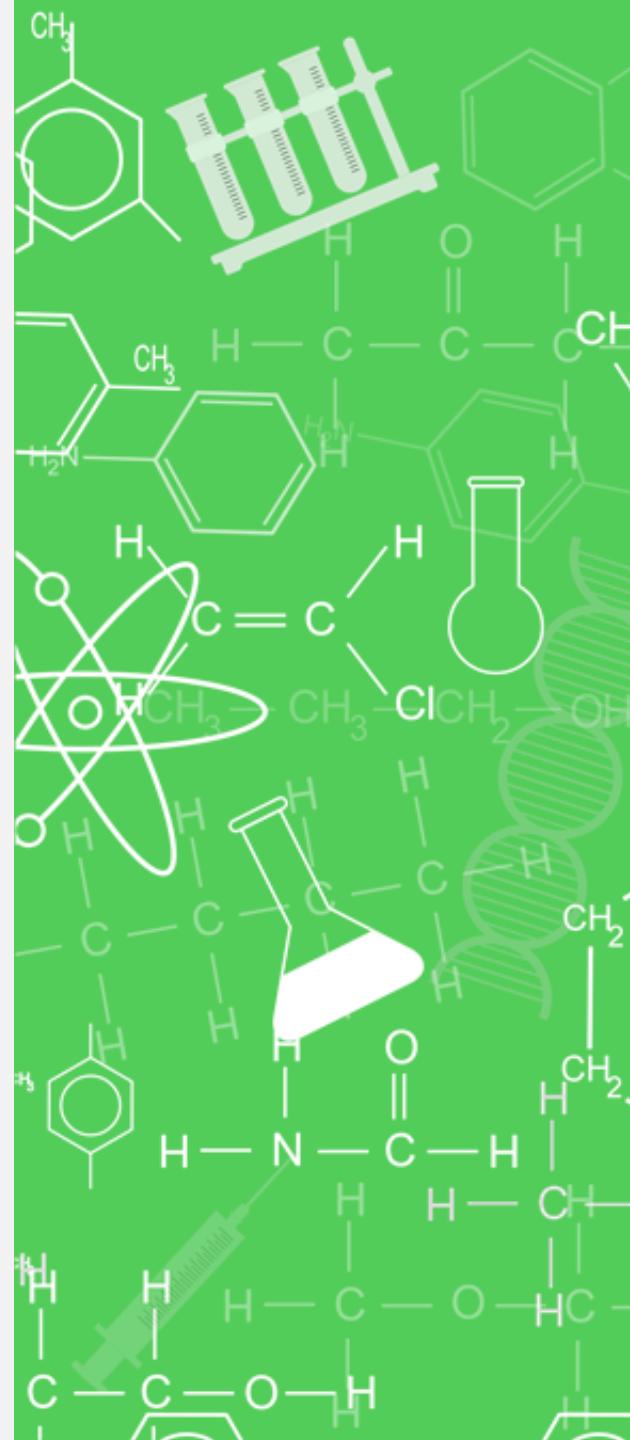
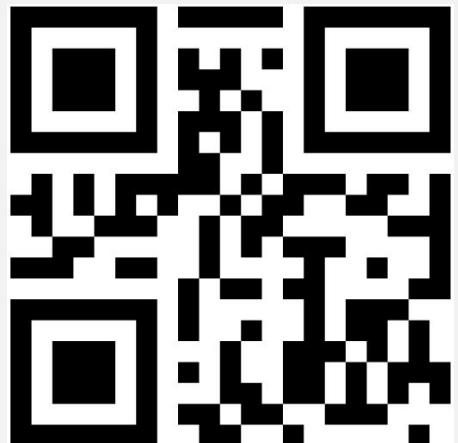
REGISTRAZIONE

Per registrare la tua presenza al tutorato:

- Vai sul sito www.tutorapp.polimi.it
e inserisci il mio codice persona

10488783

- Oppure scansiona il QR Code



Termochimica



RIPASSO TEORICO

Termochimica: branca della termodinamica che studia gli effetti termici determinati dalle reazioni chimiche, chiamati calori di reazione.

La somma delle energie cinetiche e potenziali di tutti i componenti del sistema prende il nome di **energia interna (E)**:

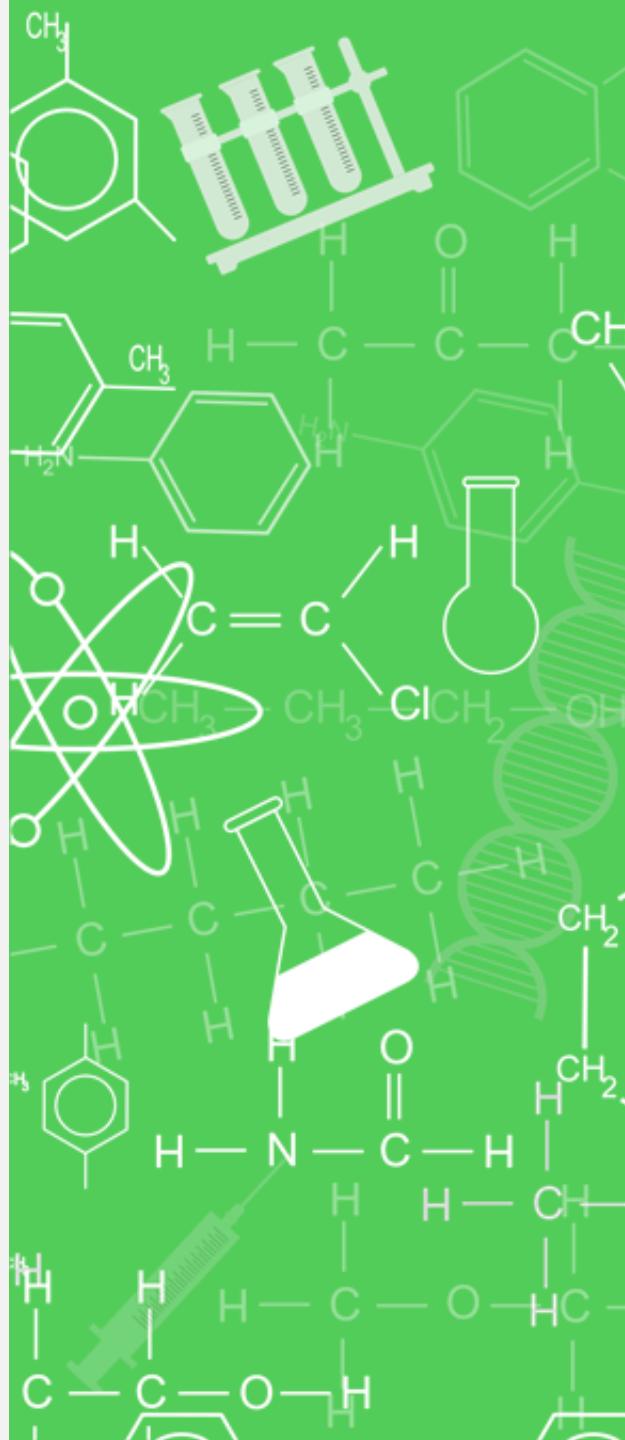
- È una funzione di stato
- Solitamente non è noto il valore assoluto, ma la variazione in seguito a una trasformazione

$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale} = q + w$$

La conversione tra energia interna, lavoro e calore è regolato dal **1° principio della termodinamica**:

«La variazione dell'energia interna di un sistema è data dalla somma del calore e del lavoro scambiati»

«L'energia dell'universo non si crea né si distrugge, può solo essere convertita da una forma all'altra»



RIPASSO TEORICO

La quantità di energia che un sistema può scambiare con l'ambiente **a pressione costante** prendere il nome di **entalpia**:

$$H = E + PV$$

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

Per un processo termodinamico: $\Delta H > 0$ **ENDOTERMICO**
 $\Delta H < 0$ **ESOTERMICO**

Entalpia standard di formazione:

$$\Delta H_F^\circ [J/mol]$$

Variazione di entalpia associata alla reazione che produce 1 mole del composto a partire dagli elementi costituenti nei loro stati stabili, a 25 °C e 1 atm

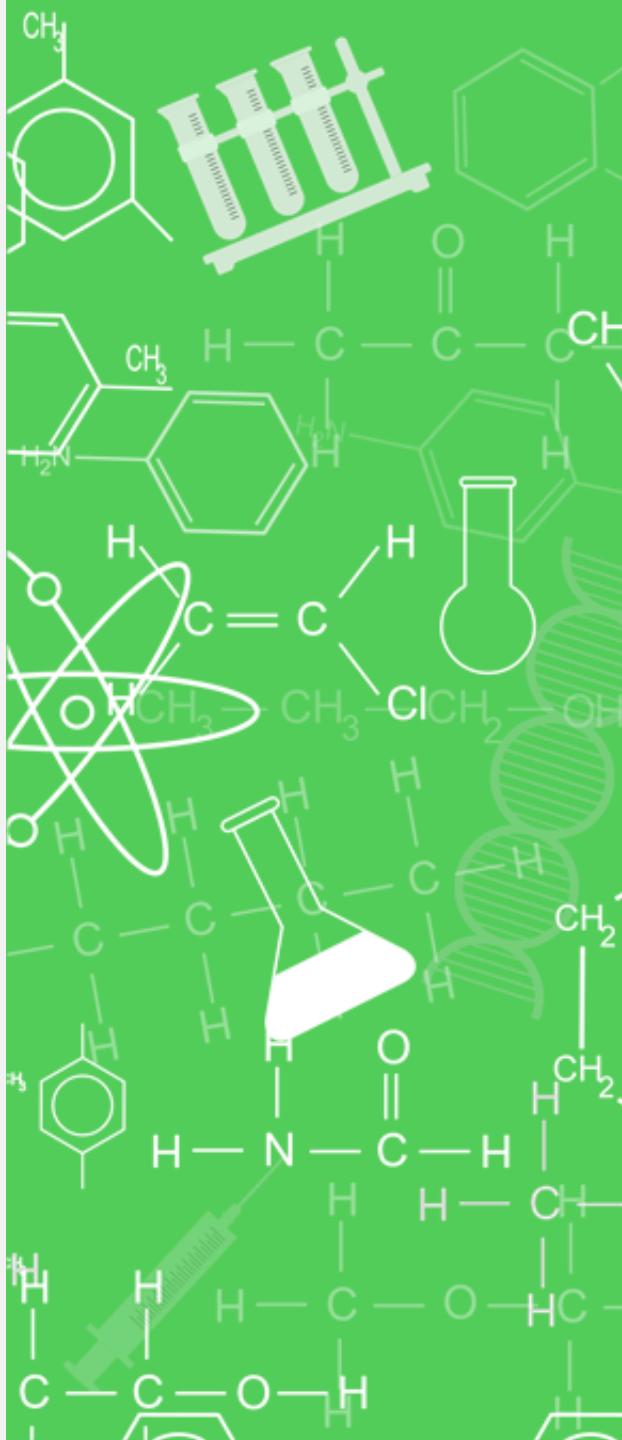
- Gli elementi nei loro stati standard hanno $\Delta H_F^\circ = 0$

Entalpia standard di reazione:

$$\Delta H_R^\circ [J/mol]$$

Variazione di entalpia di una reazione quando tutti i reagenti ed i prodotti si trovano in condizioni standard

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^{n_{prod}} v_i \cdot \Delta H_{F,i}^{\circ, \text{stochio}} - \sum_{i=1}^{n_{reag}} v_i \cdot \Delta H_{F,i}^{\circ, \text{reag}}$$



RIPASSO TEORICO

Legge di Hess:



Se una reazione è data dalla somma di due o più reazioni, la variazione di entalpia della reazione è data dalla somma delle variazione di entalpia delle reazioni sommate

$$Eq_3 = Eq_1 + Eq_2 \rightarrow \Delta H^\circ_{R3} = \Delta H^\circ_{R1} + \Delta H^\circ_{R2}$$



Entalpia molare di fusione:

$$\Delta H_{fus} \text{ [J/mol]}$$

Calore da trasferire a T e P costanti per far fondere 1 mole di sostanza



Entalpia molare di solidificazione:

$$\Delta H_{sol} = -\Delta H_{fus}$$



Entalpia molare di evaporazione:

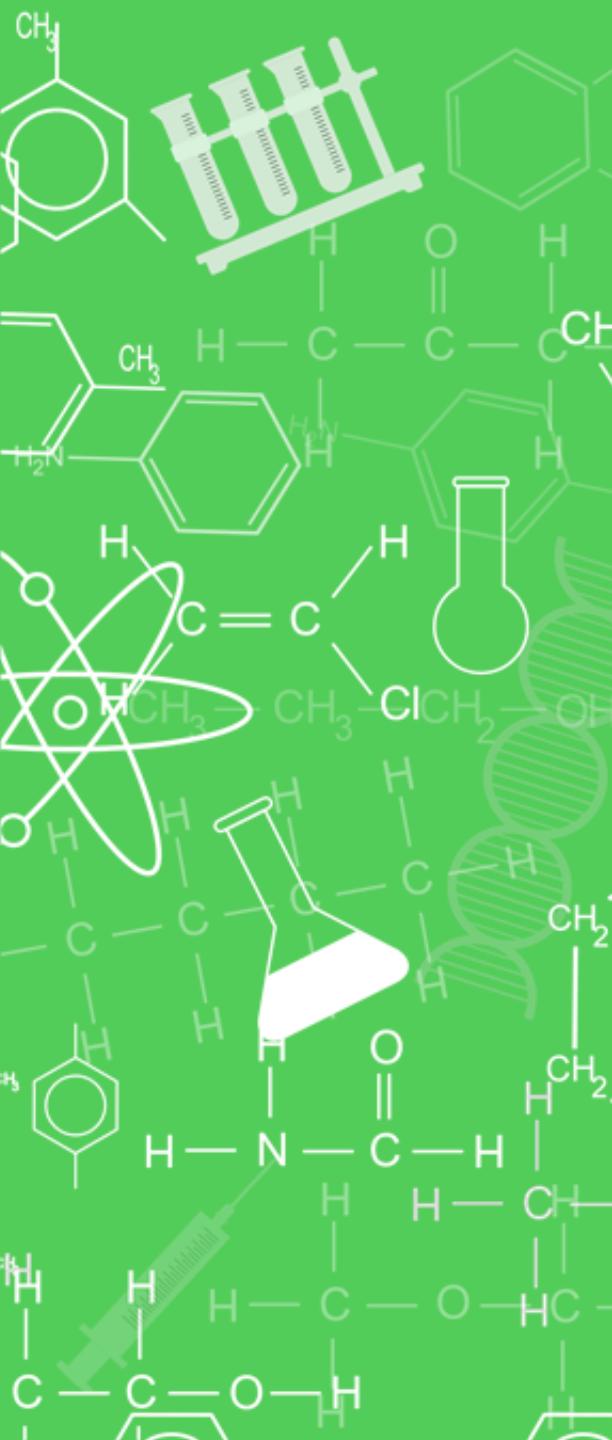
$$\Delta H_{ev} \text{ [J/mol]}$$

Calore da trasferire a T e P costanti per far evaporare 1 mole di sostanza



Entalpia molare di condensazione:

$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{ev}$$

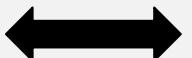


RIPASSO TEORICO

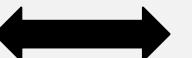
Il 1° principio della termodinamica **non** fornisce informazioni sulla **spontaneità** di un processo.

2° principio della termodinamica:

In un processo spontaneo aumento il disordine



Tutti i processi irreversibili sono spontanei



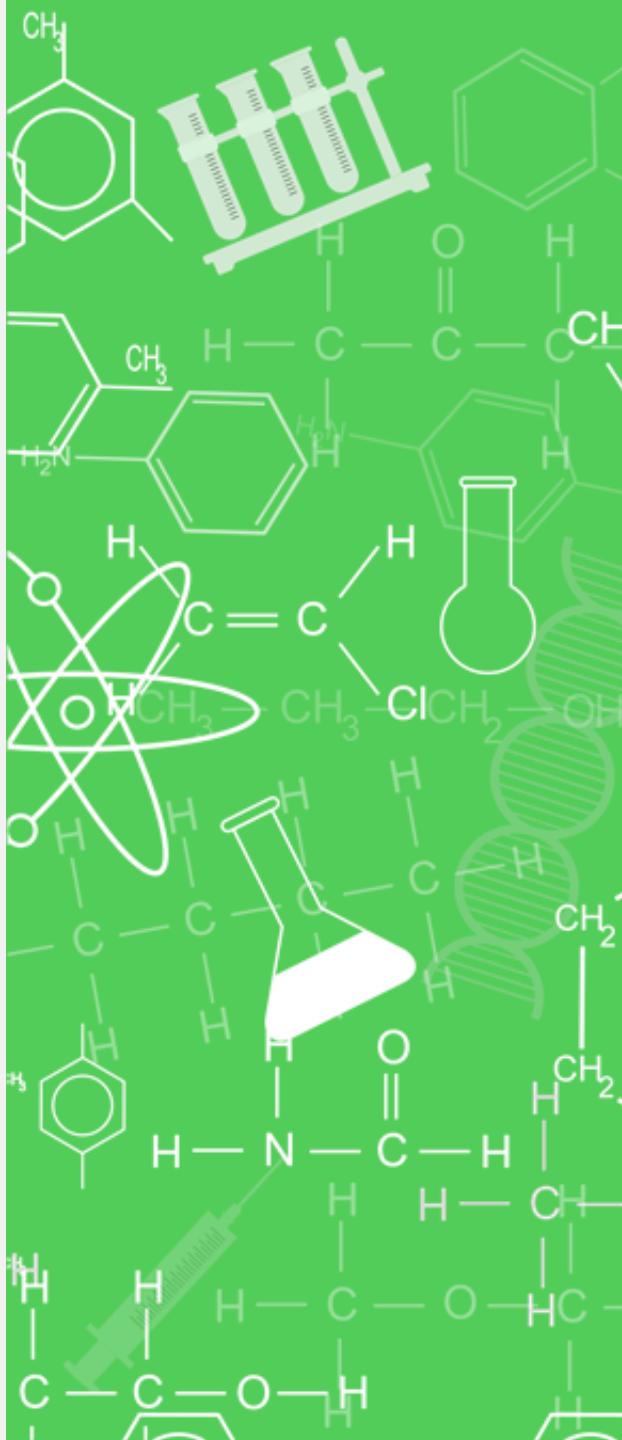
In un processo spontaneo, per tornare indietro bisogna trasformare calore in lavoro

Il disordine dell'universo è in costante aumento

Il **disordine** della materia in un campione di sostanza, o sistema, può essere misurato tramite l'**entropia (S)**

3° principio della termodinamica

«Un cristallo perfetto allo zero assoluto ($T = 0\text{ K}$) ha entropia uguale a zero.»



RIPASSO TEORICO

L'entropia è una **funzione di stato**, a differenza del calore fornito:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Entropia molare standard:

$S^\circ [J/(mol \cdot K)]$

Entropia molare associata ai composti nei loro stati standard, a 25 °C e 1 atm

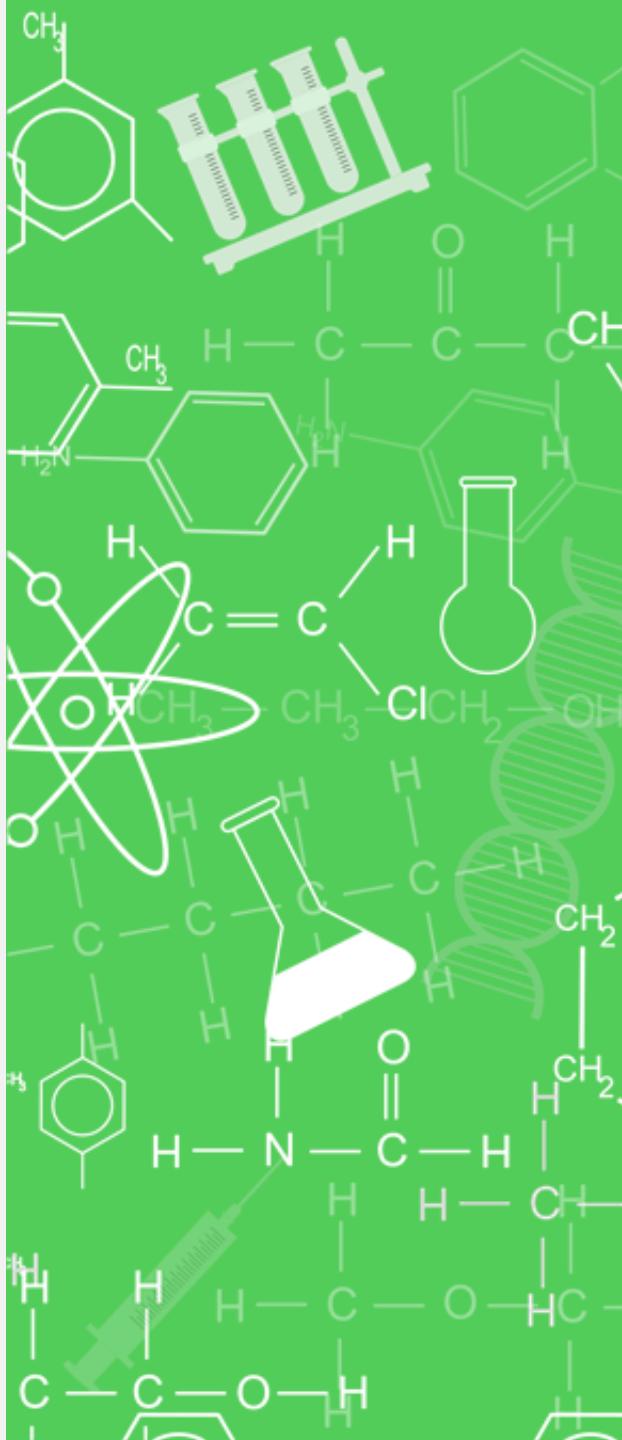
- S° aumenta secondo l'ordine: solidi < liquidi < gas
- S° aumenta con la temperatura

Entropia molare standard di reazione:

$\Delta S_R^\circ [J/(mol \cdot K)]$

Variazione di entropia di una reazione quando tutti i reagenti ed i prodotti si trovano in condizioni standard

$$\Delta S_R^\circ = \sum_{i=1}^{n_{prod}} v_i \cdot S_{F,i \text{ prod}}^\circ - \sum_{i=1}^{n_{reag}} v_i \cdot S_{F,i \text{ reag}}^\circ$$



RIPASSO TEORICO

Dal 2° principio della termodinamica, la condizione di spontaneità risulta:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} > 0$$

Energia libera di Gibbs: Grandezza che misura la capacità di produrre lavoro utile del sistema

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb}$$

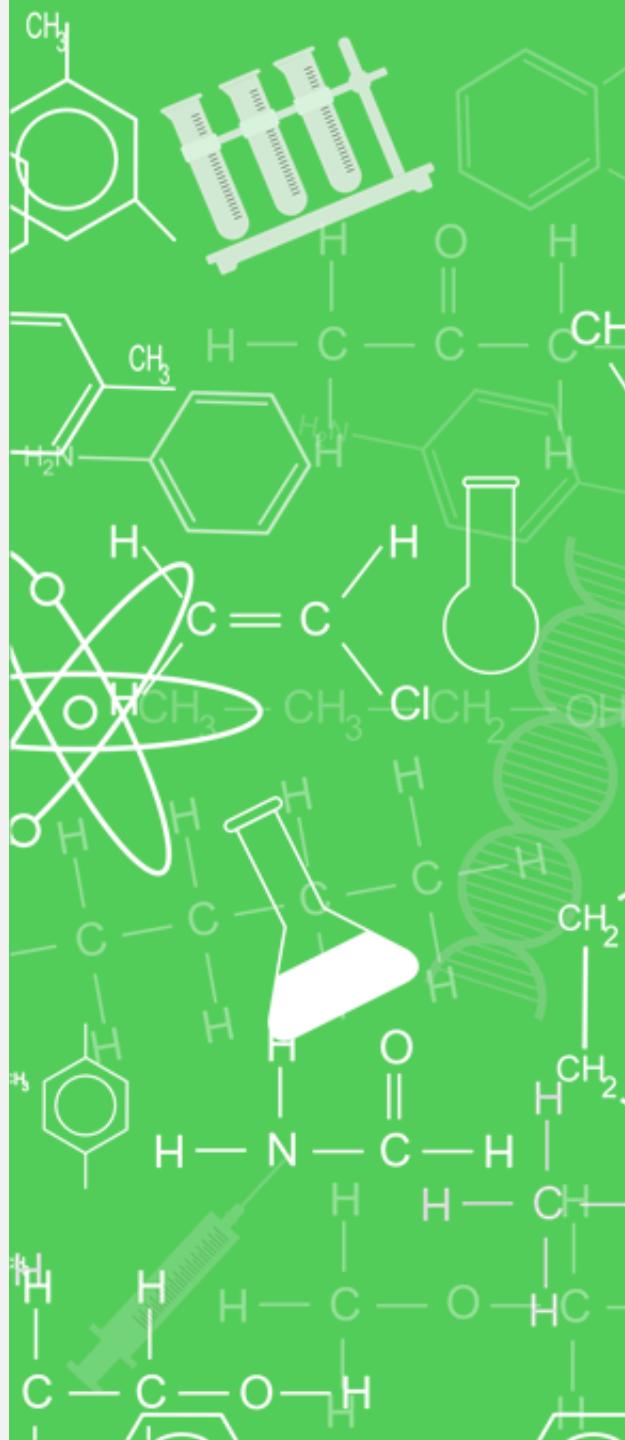
↓

$$\Delta S_{amb} = -\Delta H_{sis}/T$$

$\Delta G < 0$ Reazione spontanea

$\Delta G = 0$ Reazione all'equilibrio

$\Delta G > 0$ Reazione NON spontanea



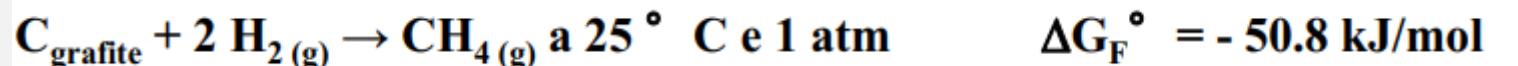
RIPASSO TEORICO

Condizioni standard:

Energia libera standard di formazione:

$$\Delta G_F^\circ \text{ [J/mol]}$$

Variazione di energia libera per la reazione di formazione di un determinato composto a partire dagli elementi, a $T = 25^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$.



Energia libera standard di reazione:

$$\Delta G_R^\circ \text{ [J/mol]}$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum_{i=1}^{n_{\text{prod}}} v_i \cdot \Delta G_{F,i}^\circ \text{ prod} - \sum_{i=1}^{n_{\text{reag}}} v_i \cdot \Delta G_{F,i}^\circ \text{ reag}$$

Condizioni non standard:

Espressione generica di ΔG_R :

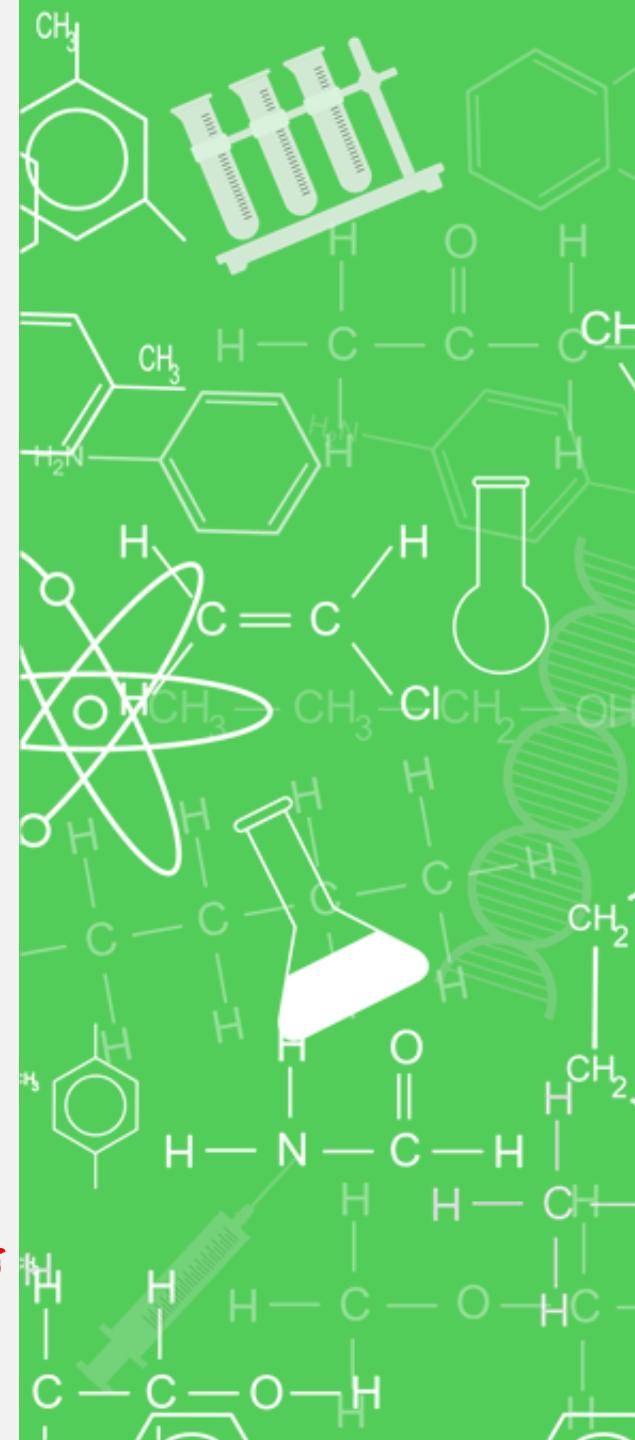
$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$$

→ APPROXIMAZIONE
 $\Delta H_R^\circ, \Delta S_R^\circ = \text{cost}$

Espressione generica di ΔG_R° :

$$\Delta G_R^\circ = -RT \cdot \ln(K_{eq})$$



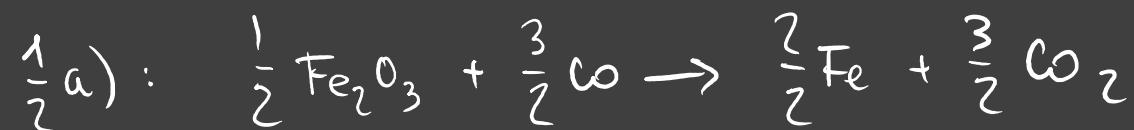
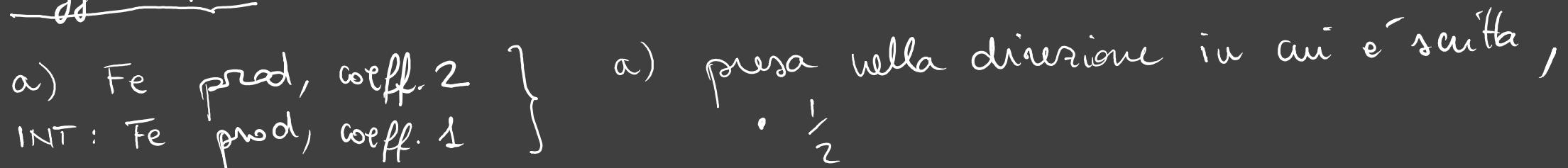
ESERCIZI

1. Calcolare l'entalpia molare standard (ΔH_R°) della seguente reazione a partire dai valori riportati in tabella:

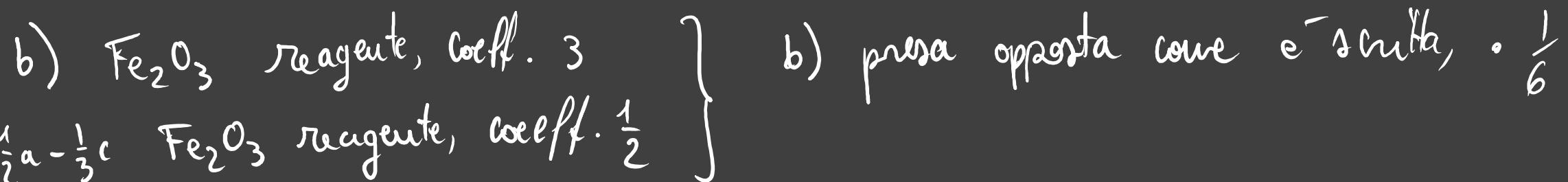
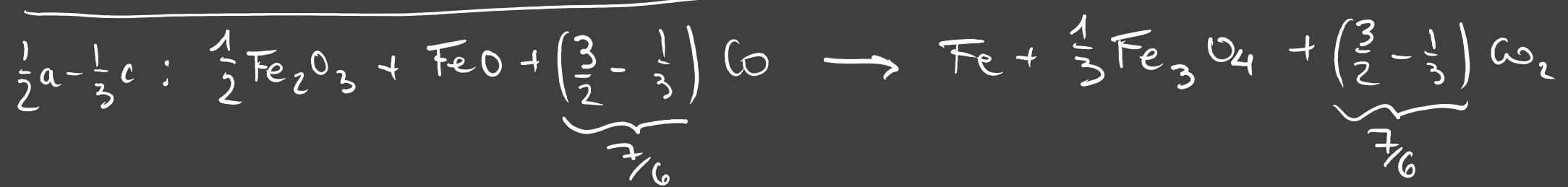
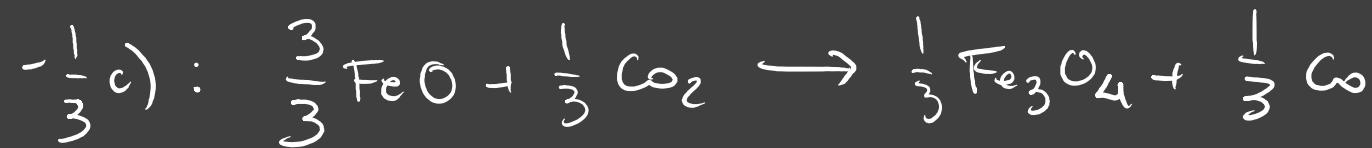


a	$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$	$\Delta H_{R,a}^\circ = -28 \text{ kJ/mol}$
b	$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$	$\Delta H_{R,b}^\circ = -59 \text{ kJ/mol}$
c	$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$	$\Delta H_{R,c}^\circ = +38 \text{ kJ/mol}$

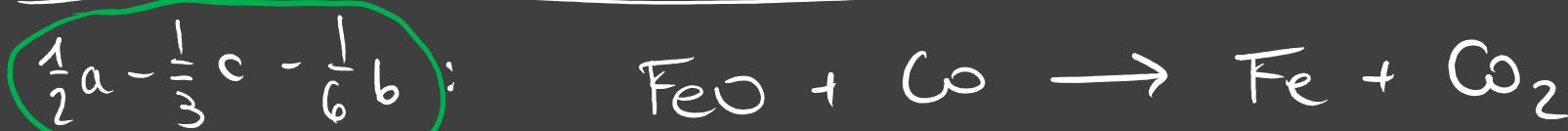
Legge di Hen:



ESERCIZI



ESERCIZI



$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ &= \frac{1}{2} \cdot \Delta H_{R,a}^\circ - \frac{1}{3} \Delta H_{R,c}^\circ - \frac{1}{6} \Delta H_{R,b}^\circ = \\ &= \frac{1}{2} \cdot (-28) - \frac{1}{3} (+38) - \frac{1}{6} (-59) = -16.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}\end{aligned}$$

ESERCIZI

2. Calcolare a quale pressione di CO_2 si raggiunge l'equilibrio della reazione:



alle temperature di 298 K e 700 K, sapendo che $\Delta G_{F,\text{CaCO}_3(s)}^\circ = -1130 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{F,\text{CaO}(s)}^\circ = -604.6 \text{ kJ/mol}$,
 $\Delta G_{F,\text{CO}_2(g)}^\circ = -394.6 \text{ kJ/mol}$:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

All'equilibrio: $\Delta G_R = 0 \Rightarrow 0 = \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$
 $Q = K_{\text{eq}}$ $\Delta G_R^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$

$$\begin{aligned} \underline{\Delta G_R^\circ} : \quad & \Delta G_R^\circ = \Delta G_F^\circ, \text{CaO}(s) + \Delta G_F^\circ, \text{CO}_2(g) - \Delta G_F^\circ, \text{CaCO}_3(s) \\ & = -604.6 + (-394.6) - (-1130) = 130.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\underline{K_{\text{eq}}} : \quad K_{\text{eq}} = \prod_{i=1}^n P_i^{v_i} = P_{\text{CO}_2}$$

ESERCIZI

$$\Delta G_R^\circ = - R \cdot T \cdot \ln(P_{CO_2})$$

$$-\frac{\Delta G_R^\circ}{R \cdot T} = \ln(P_{CO_2})$$

$$\Rightarrow P_{CO_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{R \cdot T}\right)$$

$$@ T_1 = 298K \rightarrow P_{CO_2}^1 = \exp\left(-\frac{130.8 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K}\right) = 1 \cdot 10^{-23} \text{ atm}$$

$$@ T_2 = 700K \rightarrow P_{CO_2}^2 = \exp\left(-\frac{130.8 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 700K}\right) = 1.73 \cdot 10^{-10} \text{ atm}$$

ESERCIZI

3. Per una determinata reazione chimica, che procede a pressione e temperatura costante, si ha $\Delta S < 0$. Cosa si può concludere a proposito della spontaneità della reazione?

- a) Se la reazione è esotermica, è spontanea solo a basse temperature
- b) La reazione non è mai spontanea
- c) Se la reazione è endotermica, è spontanea solo ad alte temperature
- d) Se la reazione è endotermica, è spontanea solo a basse temperature
- e) Se la reazione è esotermica, è spontanea solo ad alte temperature

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R > 0$$

[κ]

$\Delta H_R < 0$ $\Delta S_R < 0$

a) $\Delta H_R < 0$, $\Delta G_R < 0$ a bassa T

VERA, se $\Delta H_R < 0 \Rightarrow \Delta G_R < 0$ a bassa T

b) $\Delta G_R < 0$ mai

FALSO

ESERCIZI

c) $\Delta H_R > 0$, $\Delta G_R < 0$ solo a alte T

FALSO, se $\Delta H_R > 0$, ΔG_R sempre > 0

d) $\Delta H_R > 0$, $\Delta G_R < 0$ solo a basse T

FALSO, se $\Delta H_R > 0$, ΔG_R sempre < 0

e) $\Delta H_R < 0$, $\Delta G_R < 0$ solo a alte T

FALSO, se $\Delta H_R < 0$, $\Delta G_R < 0$ solo a basse T

ESERCIZI

4. La variazione standard di energia libera di Gibbs per la reazione



è 29.05 kJ/mol a 298 K. Prevedere in quale direzione evolverà la reazione e calcolarne il ΔG quando la concentrazione di NH_3 è 0.1 M, mentre quella di NH_4^+ e OH^- è 0.001 M.

STD ($T = 298\text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $[i] = 1 \text{ M}$) : $\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$

NON STD perché $[i] \neq 1 \text{ M}$, quindi :

$$\Delta G_R = \underbrace{\Delta G_R^\circ}_{\substack{\Delta G_R \\ \text{in STD}}} + \underbrace{R \cdot T \cdot \ln(Q)}_{\substack{\text{Deviazione dalle} \\ \text{cond. STD}}}$$

$$\Delta H_R^\circ = 29.05 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

ESERCIZI

$$\underline{Q} : Q = \prod_{i=1}^n [i]^{v_i} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{0.001 \cdot 0.001}{0.1} = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$\underline{\Delta G_R} : \Delta G_R^\circ = 29.05 \cdot 10^3 \frac{J}{mol} + 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298K \cdot \ln(1 \cdot 10^{-5}) = 525.9 \frac{J}{mol}$$

$\Delta G_R > 0$ NON È SPONTANEA

Dirigenza reazione :

$Q > K_{eq} \rightarrow$ Rear. SX (reagenti)

$Q = K_{eq} \rightarrow$ Equilibrio

$Q < K_{eq} \rightarrow$ Rear. DX (prod)

$$\underline{K_{eq}} : \Delta G_R^\circ = -RT \cdot \ln(K_{eq}) \Rightarrow K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{R \cdot T}\right) \\ = \exp\left(-\frac{29.05 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298}\right) = 8.087 \cdot 10^{-6}$$

ESERCIZI

$$Q = 1 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{eq} = 8.087 \cdot 10^{-6}$$

$Q > K_{eq} \Rightarrow$ Verso SX

ESERCIZI

5. Si consideri la seguente reazione in condizioni standard:



Nota che $\Delta H_{F,N_2O(g)}^\circ = 81.6 \text{ kJ/mol}$, verificare se esiste una temperatura alla quale la formazione di N_2O è spontanea.

$$\Delta G_R < 0$$

$$\Delta G_R = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$$

$$\underline{\Delta H_R^\circ}: \Delta H_R^\circ = \Delta H_{F,N_2O(g)}^\circ - \cancel{\Delta H_{F,N_2(g)}^\circ} - \frac{1}{2} \cdot \cancel{\Delta H_{F,O_2(g)}^\circ}$$
$$= 81.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{ENDOTERMICA}$$

$$\underline{\Delta S_R^\circ}: \begin{array}{l} \text{REAG: } 1 N_2 + \frac{1}{2} O_2 = 1.5 \text{ mol: gas} \\ \text{PROD: } 1 N_2O = 1 \text{ mole gas} \end{array}$$

1.5 mol: gas \rightarrow 1 mole gas ORDINANTE, $\Delta S_R^\circ < 0$

ESERCIZI

$$\Delta G_R = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ > 0$$

Diagram illustrating the components of ΔG_R :

- $\Delta H_R^\circ > 0$ (Exothermic reaction)
- $T \cdot \Delta S_R^\circ < 0$ (Temperature times entropy change)
- > 0 (Final result)

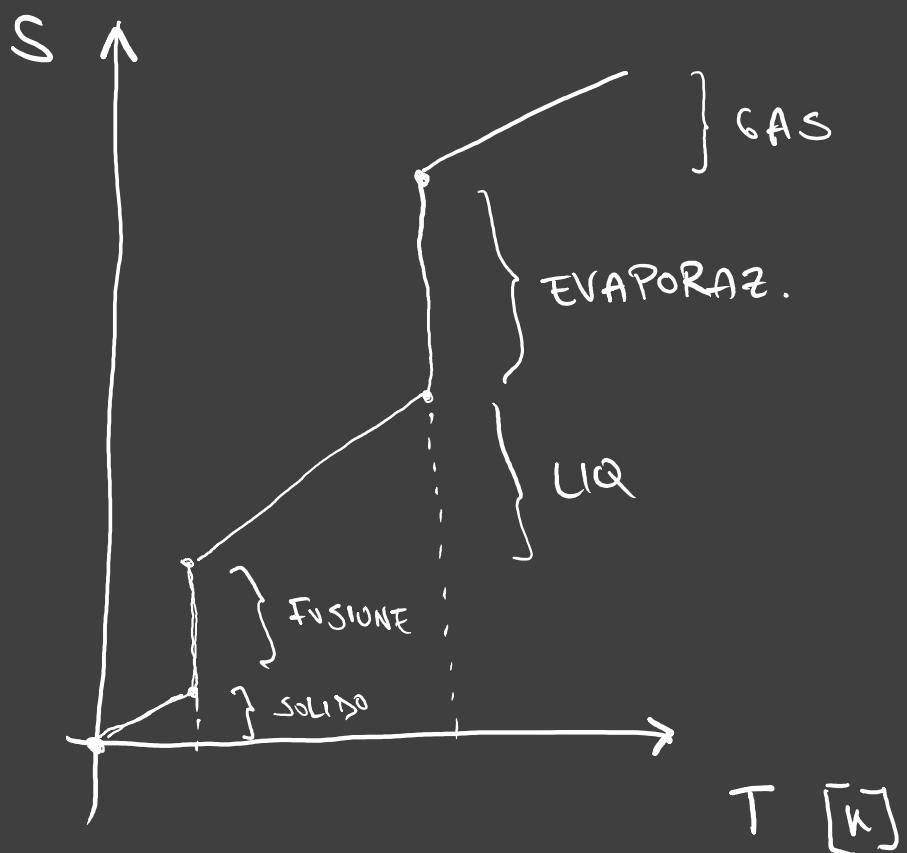
$$\Delta H_R \text{ sempre } > 0$$

\Rightarrow NON esiste una T a cui la reazione
e' spontanea.

$$T [K] > 0$$

ESERCIZI

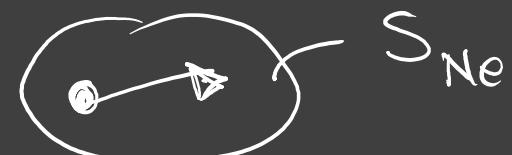
6. Porre le seguenti sostanze in ordine di entropia molare assoluta (S°) decrescente:



$$S_{sol} < S_{liq} < S_{gas}$$

$$S_{NH_3(g)} > S_{Ne(g)} > S_{Hg(l)} > S_{Al(s)}$$

GAS MONOATOMICO :



$$S_{Ne} > S_{NH_3}$$

GAS POLIATOMICO :



$$S_{NH_3} > S_{Ne}$$

ESERCIZI

7. Calcolare l'entalpia molare standard di formazione (ΔH_F°) di As_2O_3 , sapendo che $\Delta H_{F,As_2O_5}^\circ = -915 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e che ΔH_R° della seguente reazione è pari a $-259 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{F, As_2O_5}^\circ - \cancel{\Delta H_{F, O_2}^\circ} - \Delta H_{F, As_2O_3}^\circ$$

↑ ↑ ↑ ↑
✓ ✓ ✓ ?

$$\Rightarrow \Delta H_{F, As_2O_3}^\circ = -\Delta H_R^\circ + \Delta H_{F, As_2O_5}^\circ$$
$$= -259 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + \left(-915 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -656 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

ESERCIZI

8. Si consideri la reazione



Avente all'equilibrio a 100°C e 25.3 atm la seguente composizione percentuale: A: 22.7%, B: 35.4%, C: 41.9%. Calcolare ΔG° della reazione in kJ.

$$T, P \neq \text{STD} \rightarrow \Delta G_R = \Delta G_R^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(Q)$$

$$\text{Eq: } \Delta G_R = 0 = \Delta G_R^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$$

$$\Delta G_R^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{\text{eq}})$$

$T = 100^{\circ}\text{C} = 373\text{ K}$, $P_{\text{TOT}} = 25.3\text{ atm}$, Comp % moli NOTA

$$P_{A,\text{eq}} = P_{\text{TOT}} \cdot \%A = 25.3 \text{ atm} \cdot 0.227 = 5.7431 \text{ atm}$$

$$P_{B,\text{eq}} = P_{\text{TOT}} \cdot \%B = 25.3 \text{ atm} \cdot 0.354 = 8.9562 \text{ atm}$$

$$P_{C,\text{eq}} = P_{\text{TOT}} \cdot \%C = 10.6 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow K_{\text{eq}} = \frac{P_{C,\text{eq}}}{(P_{A,\text{eq}})^2 \cdot P_{B,\text{eq}}} = \frac{10.6}{(5.7431)^2 \cdot 8.9562} = 0.0359$$

ESERCIZI

$$\Delta G_R^\circ = - 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 373\text{K} \cdot \ln(0.035\text{g}) = 10.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

ESERCIZI

9. Si consideri la reazione:



$\Delta H_R^\circ = 42.1 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S_R^\circ = 38.3 \text{ cal/(K}\cdot\text{mol)}$ a 25°C . Determinare a quale temperatura la miscela rimane costante nel tempo.

T per cui la composizione del sistema: n_{CaCO_3} , n_{CaO} , n_{CO_2} } cost

\Rightarrow all' equilibrio, n delle specie coinvolte nella reazione è cost.

$$\Delta G_R = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ \Rightarrow \text{Eq: } \Delta G_R = 0 = \Delta H_R^\circ - T_{eq} \cdot \Delta S_R^\circ$$

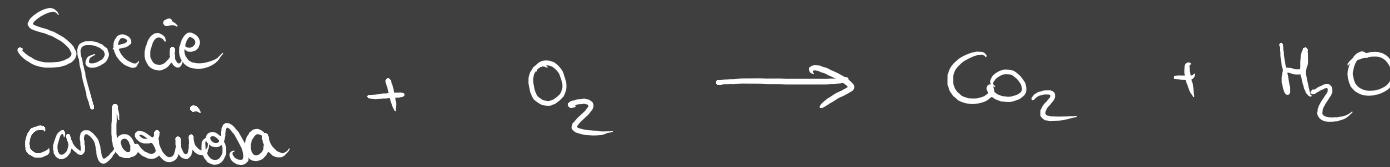
$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ} = \frac{42.1 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}}{38.3 \frac{\text{cal}}{\text{mole}\cdot\text{K}}} = 1093 \text{ K}$$

ESERCIZI

10. Calcolare l'entalpia di combustione a 25 °C del metanolo (CH_3OH) dai seguenti dati:

$$\Delta H_{F,\text{CO}_2}^\circ = -394 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{F,\text{H}_2\text{O}}^\circ = -286 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{F,\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = -238 \text{ kJ/mol}$$

Comb :



ESOTERM.



$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ &= \Delta H_{F,\text{CO}_2}^\circ + \Delta H_{F,\text{H}_2\text{O}}^\circ \cdot 2 - \Delta H_{F,\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \frac{3}{2} \cdot \Delta H_{F,\text{O}_2}^\circ \\ &= -394 + (-286) \cdot 2 - (-238) - \frac{3}{2} \cdot 0 \\ &= -728 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

ESERCIZI



$$\begin{aligned}\Delta H_R^\circ &= 2 \cdot \Delta H_F^\circ, \text{CO}_2 + 4 \cdot \Delta H_F^\circ, \text{H}_2\text{O} - 2 \Delta H_F^\circ, \text{CH}_3\text{OH} - 3 \Delta H_F^\circ, \text{O}_2 \\ &= -1'456 \frac{\text{kJ}}{2 \text{mol CH}_3\text{OH}} = -728 \frac{\text{kJ}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}\end{aligned}$$

CONTATTI

Per dubbi, domande, chiarimenti e proposte di esercizi da risolvere nelle lezioni successive:



alessandro.marchetti@polimi.it



Alessandro Marchetti
(10488783)

