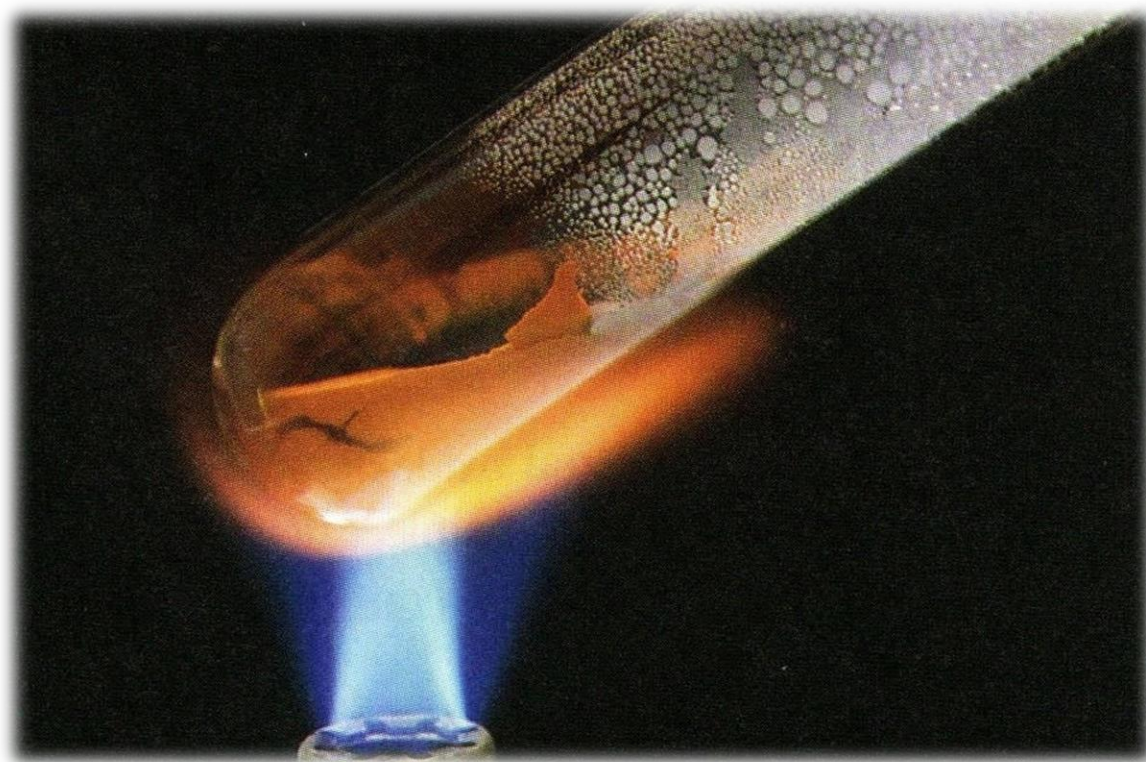




## 9. TERMOCHIMICA



**FUNZIONE DI STATO:** PROPRIETÀ CHE DIPENDE SOLO DALLO STATO IN CUI IL SISTEMA SI TROVA E NON DALLA SUA STORIA PRECEDENTE. ESEMPI: ENERGIA INTERNA, ENTALPIA, ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA. ESSE SONO COMPLETAMENTE DETERMINATE QUANDO SONO FISSATE  $T$ ,  $p$ ,  $V$  E  $x$  DEL SISTEMA

**ENERGIA:** CAPACITÀ DI COMPIERE LAVORO. PUÒ MANIFESTARSI SOTTO FORMA DI CALORE, LAVORO MECCANICO, LAVORO ELETTRICO, ... SI MISURA IN JOULE (J) O IN CALORIE (cal):  $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$

**1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:**  $\Delta E = Q + W$ , DOVE  $Q$  È IL CALORE E  $W$  IL LAVORO. PER CONVENZIONE,

- SEGNO + AL CALORE ASSORBITO DAL SISTEMA
- SEGNO - AL CALORE CEDUTO DAL SISTEMA
- SEGNO + SE IL LAVORO È COMPIUTO SUL SISTEMA
- SEGNO - SE IL LAVORO VIENE FATTO DAL SISTEMA

SE IL LAVORO È SOLO DI COMPRESSIONE O ESPANSIONE, ESSO SI PUÒ ESPRIMERE COME  $W = - p\Delta V$ . QUINDI SI HA:  $\Delta E = Q - p\Delta V$ .

- SE IL PROCESSO VIENE CONDOTTO A VOLUME COSTANTE:  $\Delta E = Q$
- SE IL PROCESSO VIENE CONDOTTO A PRESSIONE COSTANTE:  $\Delta E = Q - p\Delta V \rightarrow Q = \Delta E + p\Delta V = \Delta H$

$\Delta H$  (**VARIAZIONE DI ENTALPIA**) È IL CALORE ACQUISTATO O CEDUTO IN UNA TRASFORMAZIONE CHE AVVENGA A  $p$  COSTANTE

PER UNA REAZIONE ESOTERMICA, SI HA CHE  $\Delta H < 0$ , E NUMERICAMENTE  $\Delta H = H_{\text{FINALE}} - H_{\text{INIZIALE}}$

IL  $\Delta H$  DI REAZIONE DIPENDE DALLO STATO DI AGGREGAZIONE DI REAGENTI E PRODOTTI. I VALORI DI ENTALPIA SONO TABULATI E VENGONO FORNITI PER UNA MOLE DI SOSTANZA



# $\Delta H$ DI REAZIONE

ESISTONO 2 METODI PER CALCOLARE I VALORI DI  $\Delta H$  DI REAZIONE:

**USARE I CALORI STANDARD TABULATI DI FORMAZIONE DELLE SOSTANZE** (IN KJ/mol O Kcal/mol). SI TRATTA DEL CALORE ASSORBITO (O RILASCIATO) QUANDO UNA MOLE DI COMPOSTO SI FORMA A PARTIRE DAGLI ELEMENTI NEI LORO STATI STANDARD, A 1 atm E AD UNA CERTA TEMPERATURA (25 °C).

$$\Delta H_{\text{reaz}}^0 = \sum_p \text{coeff}_p \Delta H_{\text{form}}^0(\text{prod}) - \sum_r \text{coeff}_r \Delta H_{\text{form}}^0(\text{reag})$$

**USARE LA LEGGE DI HESS:** IL  $\Delta H$  DI REAZIONE È INDIPENDENTE DAL NUMERO DI STADI IN CUI IL PROCESSO AVVIENE, CONTA SOLO LO STATO INIZIALE E QUELLO FINALE. SI PUÒ QUINDI SFRUTTARE LA COMBINAZIONE LINEARE DELLE ENTALPIE RELATIVE A PIÙ STADI DA CUI IL PROCESSO SI PUÒ CONSIDERARE COSTITUITO



**ES 9.1]** Calcolare il  $\Delta H$  di formazione di  $\text{CH}_4$  a partire dagli elementi, sapendo che il suo  $\Delta H$  di combustione è  $-212.79$  kcal/mol e che le  $\Delta H$  di formazione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  sono rispettivamente  $-93.69$  kcal/mol e  $-68.3$  kcal/mol.



**ES 9.2]** Calcolare la quantità di calore che si ottiene bruciando 1.00 kg di carbone che contiene il 78.0% di C e l'8.10% di H<sub>2</sub>; il complementare a 100 sono umidità e ceneri. I  $\Delta H$  di combustione di C e H<sub>2</sub> sono rispettivamente -93.69 kcal/mol e -68.3 kcal/mol.



**ES 9.3]** L'aria prelevata da una miniera contiene metano. Bruciando 10 L di aria (NTP) si ottiene un calore di combustione pari a -1635 cal. Calcolare la percentuale di volume di metano nell'aria, sapendo che il  $\Delta H$  di combustione del metano vale -212.79 kcal/mol.



**ES 9.4]** Calcolare il  $\Delta H^\circ$  per la reazione  $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(\text{idr})}^+ + e^-$ , sapendo che il  $\Delta H^\circ$  di sublimazione di Na vale 104.6 kJ/mol, il  $\Delta H^\circ$  di ionizzazione di  $\text{Na}_{(g)}$  vale 493.7 kJ/mol e il  $\Delta H^\circ$  di idratazione dello ione  $\text{Na}^+$  è -397.5 kJ/mol.





**ES 9.5]** La combustione di 1.00 moli di glucosio avviene ad 1.00 atm e 20.0 °C. Se si liberano -673 kcal, quanto vale la  $\Delta E$  della reazione?



**ES 9.6]** Sapendo che per la combustione di una mole di  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  vale  $\Delta E = -673$  kcal e che per la combustione di una mole di  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  vale  $\Delta E = -2707.1$  kcal, calcolare i valori di  $\Delta H$  per la combustione del glucosio e dell'acido stearico a  $T = 293.2$  K e 1.00 atm.  **$R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**

LO STATO DI UN SISTEMA È CARATTERIZZATO NON SOLO DAL VALORE DELLA ENERGIA INTERNA (E), MA ANCHE DALLA SUA DISTRIBUZIONE, CHE VARIA DURANTE UN PROCESSO CHIMICO.

L' ENTROPIA (**S**) È UNA FUNZIONE TERMODINAMICA DI STATO CHE DESCRIVE LA DISTRIBUZIONE DI ENERGIA DI UN SISTEMA IN UN CERTO STATO.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

PER OGNI SOSTANZA, S È DATO COME  $\Delta S$  PER IL RISCALDAMENTO DI UNA MOLE DI QUELLA SOSTANZA DALL' 0 ASSOLUTO ALLA TEMPERATURA **T**.

LA VARIAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DI ENERGIA DURANTE UNA REAZIONE CHIMICA (A  $p$  E  $T$  COSTANTI) È DATA DALLA RELAZIONE:

$$\Delta S = S_{PROD} - S_{REAG}$$

OGNI SISTEMA CHIMICO TENDE AD EVOLVERE VERSO UNO STATO PIÙ STABILE ( $\Delta H < 0$ ) E VERSO UNA DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA PIÙ DISPERSA ( $\Delta S > 0$ ). NE CONSEGUENTE CHE UNA GRANDEZZA CHE PREVEDA LA SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE DEVE TENERE CONTO SIA DI  $\Delta H$  CHE DI  $\Delta S$ .

**EQUAZIONE DI GIBBS-HELMOLTZ:**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

SE  $\Delta G < 0$ , LA REAZIONE È SPONTANEA, E VICEVERSA.

SE  $\Delta G = 0$ , LA REAZIONE È ALL'EQUILIBRIO, E VALE LA RELAZIONE

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln(K_{EQ}) = 0$$

VALE INOLTRE:

$$\Delta G^0 = \sum_p \text{coeff}_p \Delta G_{form}^0(\text{prod}) - \sum_r \text{coeff}_r \Delta G_{form}^0(\text{reag})$$



**ES 9.7]** La reazione  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} + \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  ha  $\Delta S^\circ = -227.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $\Delta H^\circ = -165.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $25.0^\circ\text{C}$ . **A)** Calcolare  $\Delta G^\circ$ . **B)** In quali condizioni di pressione e temperatura è favorita la reazione? **C)** Calcolare  $K_{\text{eq}}$  a  $750 \text{ K}$  ipotizzando che  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  non varino con la temperatura.

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K_{\text{EQ}})$$

**ES 9.8]** Le entalpie di combustione della formaldeide ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) e del metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sono, rispettivamente,  $-136.42 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $-173.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Calcolare l'entalpia della reazione:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , sapendo che l'entalpia di combustione dell'idrogeno è  $-68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

$-31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$

**ES 9.9]** 500.0 L di una miscela gassosa a NTP sono costituiti dal 35.00% di  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 25.00% di  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  e 40.00% di  $\text{H}_2$ . Calcolare il calore sviluppato nella combustione della miscela, se le entalpie di combustione dei singoli gas sono rispettivamente  $-372.81 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $-683.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $-68.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

$-7331 \text{ kcal}$

**ES 9.10]** Calcolare il  $\Delta H^\circ$  per la decomposizione del carbonato di calcio nel suo ossido e  $\text{CO}_2$ , sapendo che i  $\Delta H^\circ_{\text{form}}$  di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$  sono rispettivamente  $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-635.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-1206.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$177.9 \text{ kJ mol}^{-1}$



**ES 9.11]** Calcolare il calore sviluppato dalla combustione di 500 mL di benzene, avente densità  $0.880 \text{ g cm}^{-3}$ , sapendo che le  $\Delta H^\circ_{\text{form}}$  di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e benzene sono rispettivamente  $-393.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-285.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $48.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$$-1.84 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

**ES 9.12]** Le variazioni di entalpia e di entropia nella trasformazione a pressione costante di una certa sostanza valgono rispettivamente  $1400 \text{ kcal}$  e  $5 \text{ kcal K}^{-1}$ . Determinare il campo di temperatura entro il quale la trasformazione è spontanea.

$$T > 280 \text{ K}$$

**ES 9.13]** Il pentacloruro di fosforo si decompone a cloro e tricloruro di fosforo. Sapendo che i  $\Delta G^\circ_{\text{form}}$  del pentacloruro e del tricloruro sono rispettivamente  $-305 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-272.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcolare il valore della costante di equilibrio a  $25^\circ\text{C}$ .

$$1.84 \cdot 10^{-6}$$

**ES 9.14] Rispondere ai seguenti quesiti:**

12- Quale delle seguenti reazioni condotte a T = cost dovrebbe comportare una minima variazione di entropia ?

- 1)  $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$
- 2)  $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\text{(s)}$
- 3)  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$
- 4)  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$
- 5)  $\text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)}$

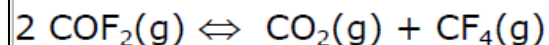
**Risp:**

19- Nella combustione di 31,50 grammi di eptano, con formazione di  $\text{H}_2\text{O}$  vapore, quanti kJ vengono svolti?

( $\Delta H$  di formazione di  $\text{C}_7\text{H}_{16} = -210,9 \text{ kJ/mol}$ )

**Risp:**

11- In accordo con la reazione:



si trovato è che all'equilibrio 8,0 mol di  $\text{CO}_2$  e 5,0 mol di  $\text{CF}_4$  coesistono con 3,0 mol di  $\text{COF}_2$ .

La reazione ha  $\Delta H > 0$ . Quale dei seguenti enunciati è falso?

- 1) Un aumento di T sposta l'equilibrio verso destra
- 2) Un aumento di T sposta l'equilibrio verso sinistra
- 3) La posizione dell'equilibrio non è influenzata da variazioni di pressione.
- 4)  $K_p = K_c = 40/9$

**Risp:**

19- Calcolare il calore (in kJ) che si svolge quando 4,6 Litri di  $\text{H}_2$  reagiscono con  $\text{N}_2$  alla pressione di 200 atm e alla temperatura di 523 K ponendo che la reazione sia completa e che il  $\Delta H$  di formazione dell'ammoniaca a 25°C rimanga invariato a 250°C

**Risp:**

5; 2; -1408 kJ; -658 kJ