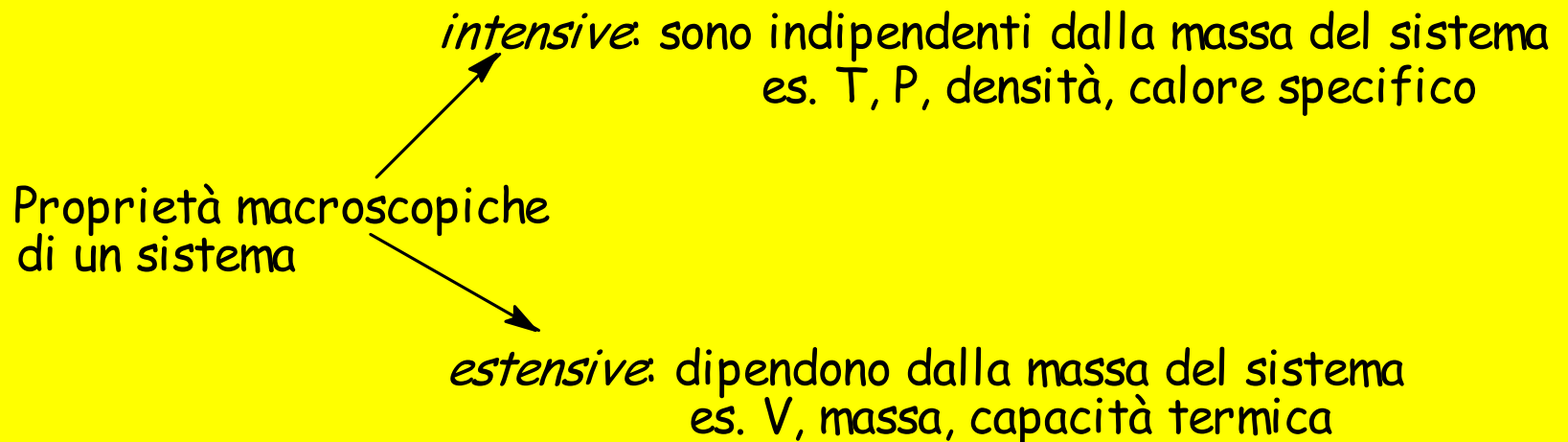


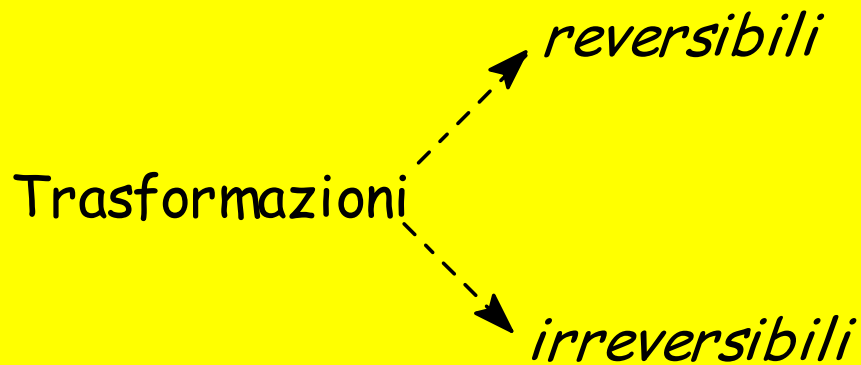
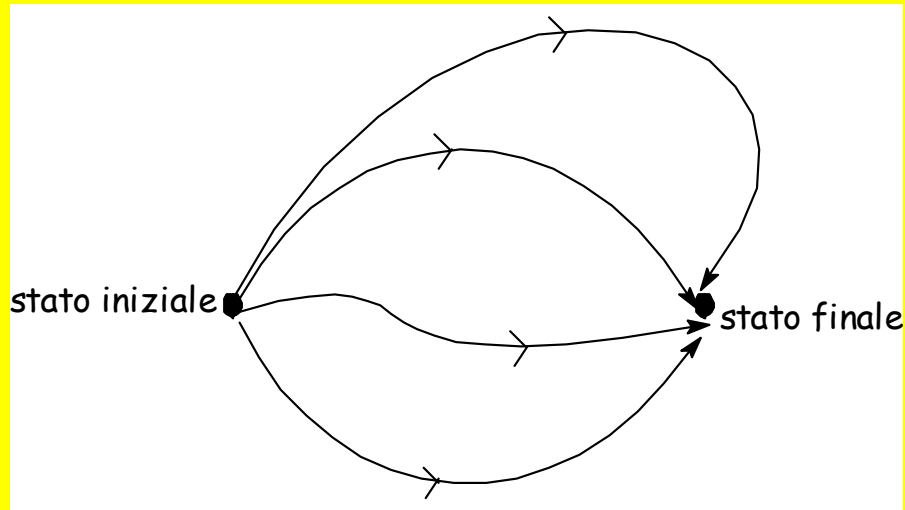
Termodinamica

Definizioni:

- ◆ *sistema*
- ◆ *ambiente*
- ◆ *sistema isolato*
- ◆ *sistema chiuso*
- ◆ *sistema adiabatico*
- ◆ *stato di un sistema*



◆ *funzione di stato*



Una trasformazione reversibile può essere rappresentata su di un *diagramma di stato* (sugli assi sono riportate le variabili di stato)

I° Principio della termodinamica

È il principio di *conservazione dell'energia*

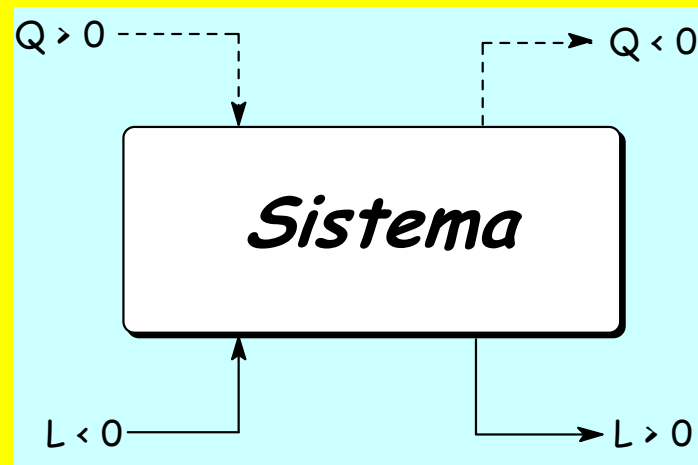
$$\Delta U = Q - L$$

ΔU (o ΔE) = energia *interna* del sistema (E potenziale + E cinetica)

Q = calore assorbito o ceduto dal sistema

L = lavoro compiuto dal o sul sistema

In un sistema chiuso la variazione di energia interna ΔU è uguale alla differenza tra la quantità di energia assorbita dal sistema sotto forma di calore Q e la quantità di energia erogata come lavoro L



Osservazioni:

- l'energia interna U dipende dallo stato interno del sistema, generalmente determinato da pressione, temperatura e composizione.
- a differenza di U , Q e L non sono funzioni di stato
- in una trasformazione *adiabatica* (senza scambio di calore con l'ambiente), il lavoro uguaglia la variazione di energia interna:

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -L$$

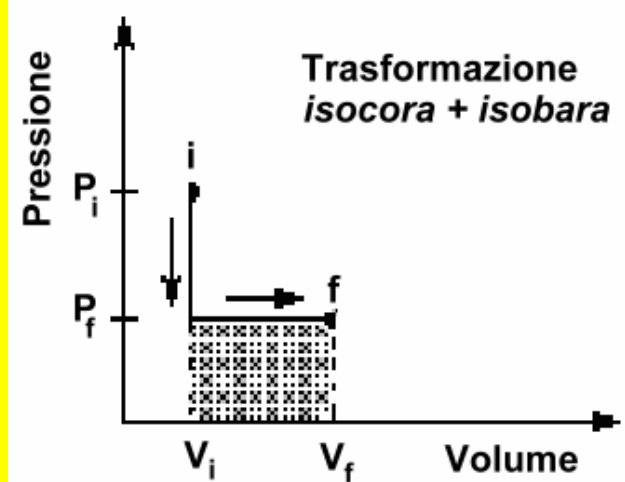
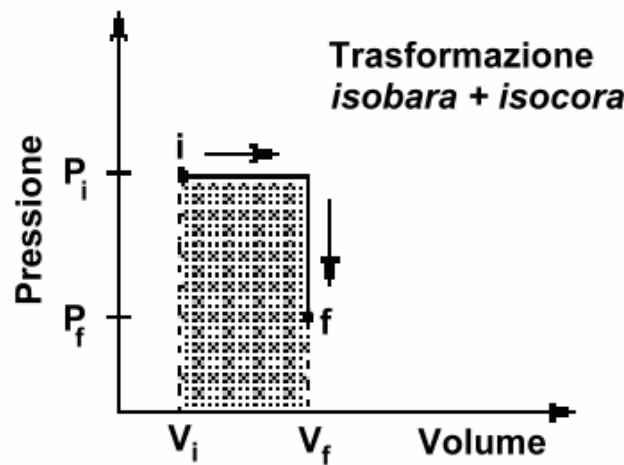
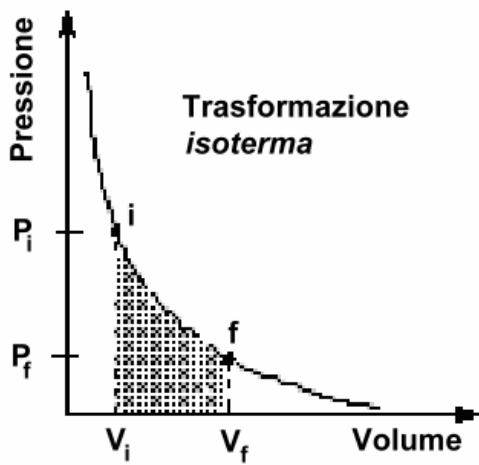
- in un sistema *isolato* l'energia interna rimane costante:

$$Q = L = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{costante}$$

- se un sistema non compie (o subisce) lavoro, il calore scambiato uguaglia la variazione di energia interna:

$$L = 0 \Rightarrow Q = \Delta U$$

Il lavoro non è una funzione di stato in quanto dipende dal tipo di percorso seguito da un sistema in una trasformazione termodinamica.



Per una trasformazione isobara, il lavoro di volume è

$$L = P \cdot \Delta V$$



$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V$$

L'entalpia H

$$H = U + P \cdot V$$

In termini di differenze finite: $\Delta H = \Delta (U + P \cdot V) = \Delta U + \Delta (P \cdot V) =$
 $= \Delta U + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P$

Casi particolari:

1) *trasformazione a volume costante*: il calore scambiato dal sistema è uguale alla variazione di energia interna

$$\Delta U = Q - L = Q - P \cdot \Delta V = Q$$

\Rightarrow *in una trasformazione a volume costante il calore scambiato dal sistema corrisponde alla variazione di energia interna.*

2) *trasformazione a pressione costante*:

$$\Delta U = Q - L = Q - P \cdot \Delta V$$

Poichè

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (P \cdot V) = \Delta U + P \cdot \Delta V + V \cdot \Delta P = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

\Downarrow

$$\Delta H = Q - P \cdot \Delta V + P \cdot \Delta V = Q$$

\Rightarrow *in una trasformazione a pressione costante il calore scambiato dal sistema corrisponde alla variazione di entalpia.*

Considerando una trasformazione a pressione costante

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Essendo

$$P \cdot V = nRT$$

a temperatura e pressione costante si ha che

$$P \cdot \Delta V = \Delta n \cdot RT$$



$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$

Δn = variazione del numero di moli gassose che accompagna la trasformazione

II° Principio della termodinamica

- ◆ non è possibile realizzare una trasformazione ciclica che converta integralmente il calore fornito al sistema in lavoro
- ◆ non è possibile realizzare una trasformazione ciclica che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta
- ◆ esiste una funzione di stato denominata *entropia* che risulta sempre crescente nel caso di trasformazioni irreversibili che avvengono in un sistema isolato.

Se un sistema passa da uno stato A ad uno stato B con una trasformazione reversibile scambiando la quantità di calore Q_{rev} alla temperatura T , si definisce *entropia* S la grandezza la cui variazione è pari a

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{rev}}{T}$$



Le trasformazioni reversibili non portano alcuna variazione di entropia, mentre quelle irreversibili sono accompagnate da un aumento del valore di entropia.

Principio dell'incremento dell'entropia:

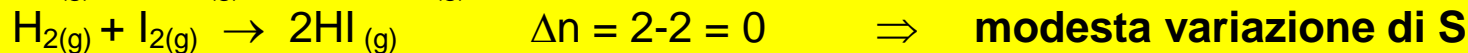
l'entropia dell'universo è in aumento a causa delle trasformazioni irreversibili che continuamente avvengono in esso.

Entropia e disordine

Data una reazione a pressione e temperatura costanti:

- se avviene con aumento del numero di moli gassose, essendoci un aumento di volume e dunque del disordine, si può prevedere un *aumento di entropia*
- se si produce una diminuzione di moli gassose, essendoci una diminuzione di volume e dunque del disordine, si può prevedere una *diminuzione di entropia*
- se il numero di moli gassose resta costante, si può soltanto prevedere che *la variazione di entropia sarà modesta*.

Esempi:



L'energia libera di Gibbs G

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

G è una funzione di stato in quanto l'entalpia, l'entropia e la temperatura sono grandezze funzioni di stato

A temperatura costante:

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

A temperatura e pressione costanti:

- se $\Delta G < 0$ la trasformazione *procede spontaneamente*
- se $\Delta G = 0$ la trasformazione è *all'equilibrio* (non procede)
- se $\Delta G > 0$ la trasformazione *non avviene spontaneamente*

N.B.: se per la trasformazione $A \rightarrow B$ $\Delta G < 0$, per la trasformazione inversa $B \rightarrow A$ la variazione dell'energia libera sarà *positiva*

G° = energia libera molare standard a 25°C (1 atm)

Sostanza	Stato fisico	G° [kJ/mol]	Sostanza	Stato fisico	G° [kJ/mol]
Ag ₂ O	(s)	-10.9	H ₂ S	(g)	-33.1
AgF	(s)	-185.1	HF	(g)	-270.9
AgCl	(s)	-109.7	HCl	(g)	-95.5
Al ₂ O ₃	(s)	-1578	HBr	(g)	-53.2
AlF ₃	(s)	-1231	HI	(g)	1.26
AlCl ₃	(s)	-637.2	Hg	(l)	0
B ₂ O ₃	(s)	-1184	Hg	(g)	31.8
BCl ₃	(g)	-380.6	HgO	(s)	-58.6
BCl ₃	(l)	-379.3	I ₂	(s)	0
BaO	(s)	-528.8	I ₂	(g)	19.3
BaCl ₂	(s)	-811.4	KCl	(s)	-408.6
BeO	(s)	-582	KNO ₃	(s)	-393.6
Br ₂	(l)	0	K ₂ SO ₄	(s)	-1317
Br ₂	(g)	3.1	LiH	(s)	-69.9
C _{grafite}	(s)	0	Li ₂ O	(s)	-560.2
C _{diamante}	(s)	2.9	MgO	(s)	-569.8
CO	(g)	-137.3	MgF ₂	(s)	-1050
CO ₂	(g)	-394.8	NO	(g)	86.7
CH ₄	(g)	-50.7	NO ₂	(g)	51.9
CH ₃ Cl	(g)	-58.6	N ₂ O	(g)	103.8
CaO	(s)	-604.6	NaF	(s)	-541.3
Ca(OH) ₂	(s)	-897.2	NaCl	(s)	-384.3
CaCl ₂	(s)	-750.7	O ₃	(g)	163.7
CaCO ₃	(s)	-1130	PCl ₃	(g)	-267.8
Cu ₂ O	(s)	-146.5	PCl ₅	(g)	-305
CuO	(s)	-127.3	S _{rombico}	(s)	0
Fe ₂ O ₃	(s)	-741.5	S _{monoclinico}	(s)	0.0096
H ₂ O	(g)	-228.6	SO ₂	(g)	-300.6
H ₂ O	(l)	-237.8	SO ₃	(g)	-370.5
H ₂ O ₂	(l)	-118.1			

Criteri di spontaneità di una reazione chimica

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

ΔH = *fattore energetico*

$T \cdot \Delta S$ = *fattore probabilistico (o entropico)*

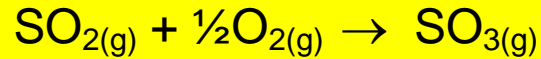
4 casi diversi:

1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: sia il fattore energetico che quello probabilistico sono favorevoli, per cui la reazione può avvenire spontaneamente a qualsiasi temperatura. *È il caso delle reazioni esotermiche accompagnate da un aumento del numero di molecole allo stato gassoso:*



2) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: sia il fattore energetico che quello probabilistico sono sfavorevoli, per cui la reazione non può mai avvenire spontaneamente, a nessuna temperatura

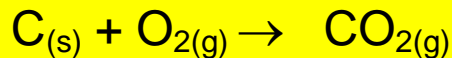
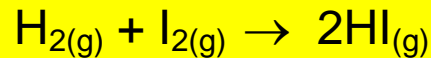
3) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: il fattore energetico è favorevole, mentre quello probabilistico è sfavorevole. Poichè deve essere $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, la reazione può avvenire spontaneamente solo a bassa temperatura. *È il caso delle reazioni esotermiche in cui si ha una diminuzione del numero di molecole allo stato gassoso:*



4) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: il fattore energetico è sfavorevole, mentre quello probabilistico è favorevole. Poichè deve essere $\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$, la reazione potrà avvenire spontaneamente solo a temperatura elevata. *È il caso delle reazioni endotermiche che portano ad un aumento del numero di molecole allo stato gassoso.*



Reazioni in cui il fattore probabilistico è trascurabile: il numero di molecole allo stato gassoso resta invariato

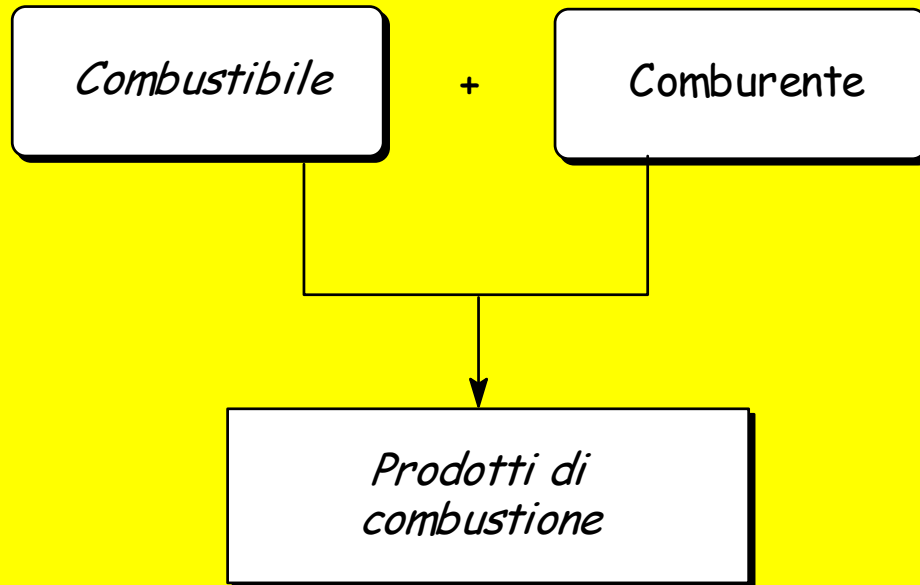


è il fattore energetico a determinare la direzione in cui la reazione procede spontaneamente

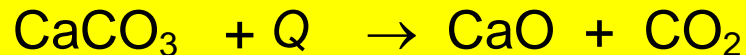
Termochimica

Studia l'effetto termico di una reazione

- ♣ reazione *esotermica*: avviene con sviluppo di calore



- ♣ reazione *endotermica*: avviene con assorbimento di calore



$Q = \text{Calore scambiato} = \text{Calore di reazione} = \text{Effetto termico}$

Parametri:

- *quantità* delle sostanze reagenti
- *temperatura* a cui avviene la reazione
- *stato fisico* (stato di aggregazione; per le sostanze solide si parla di tipo di modificazione cristallina)
- *condizioni* in cui è fatta avvenire la reazione (a pressione o a volume costante)

Equazione termochimica:

è accompagnata dall'indicazione

- del calore assorbito o sviluppato
- delle condizioni di temperatura e pressione in cui avviene
- dello stato fisico in cui si trova ciascun reagente e prodotto



Stato di riferimento = *stato standard*:

- ♣ temperatura costante (solitamente pari a 25°C)
- ♣ pressione costante pari ad 1 atm
- ♣ sostanze pure nello stato di aggregazione (per i solidi: nella forma cristallina) stabile alla temperatura cui si fa riferimento e alla pressione di 1 atm

Entalpia standard di reazione (ΔH°): calore assorbito o sviluppato dalla reazione in condizioni standard

Entalpia di formazione (ΔH_f): si riferisce ad un composto e rappresenta la variazione di entalpia della reazione nel corso della quale si forma 1 mole del composto considerato a partire dagli elementi che lo costituiscono.

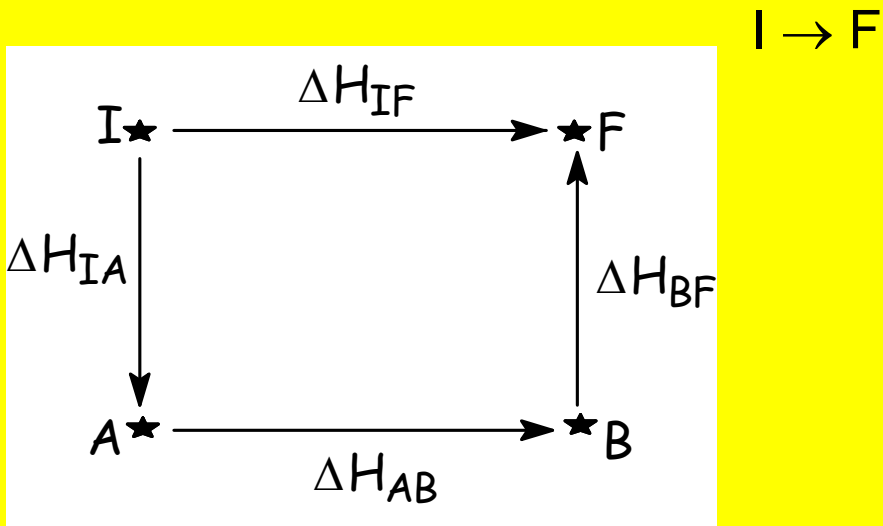
Per definizione le entalpie di formazione degli elementi sono nulle

Entalpia di formazione standard (ΔH_f^0): valore di entalpia di formazione riferito allo stato standard

Sostanza	ΔH_f^0 [kcal/mol]	Sostanza	ΔH_f^0 [kcal/mol]	Sostanza	ΔH_f^0 [kcal/mol]
Al ₂ O ₃ (s)	-400.4	CuO (s)	-37.1	NH ₃ (g)	-11.0
CH ₄ (g)	-17.9	Fe ₂ O ₃ (s)	-196.5	N ₂ H ₄ (l)	12.0
C ₂ H ₆ (g)	-20.2	Fe ₃ O ₄ (s)	-267.0	NH ₄ Cl (s)	-75.4
CH ₃ OH (l)	-57.0	HCl (g)	-22.1	NiO (s)	-58.4
C ₂ H ₂ (g)	+54.2	HF (g)	-64.2	NO (g)	21.6
C ₂ H ₄ (g)	+12.5	HNO ₃ (l)	-41.4	Na ₂ CO ₃ (s)	-270.3
C ₂ H ₅ OH (l)	-66.4	H ₂ O (l)	-68.3	O ₃ (g)	+34.0
C ₃ H ₈ (g)	-24.8	H ₂ O (g)	-57.8	PbO (s)	-52.4
C ₄ H ₁₀ (g)	-29.9	H ₂ O ₂ (l)	-44.8	SO ₂ (g)	-71.0
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-304.5	H ₂ S (g)	-4.8	SO ₃ (g)	-94.4
C ₈ H ₁₈ (l)	-49.7	H ₂ SO ₄ (l)	-193.9	SiF ₄ (g)	-370.0
CO (g)	-26.4	KCl (s)	-104.2	SiO ₂ (s)	-205.4
CO ₂ (g)	-94.0	KClO ₃ (s)	-93.5	SrO (s)	-141.1
CaCO ₃ (s)	-288.4	MgCO ₃ (s)	-266.0	SrCO ₃ (s)	-291.2
CaO (s)	-151.9	MgO (s)	-143.8	UF ₄ (s)	-443.0
Ca(OH) ₂ (s)	-235.8	NaCl (s)	-98.2	UO ₂ (s)	-270.0
CoO (s)	-57.2	NaNO ₃ (s)	-101.5	UO ₃ (s)	-302.0
Cr ₂ O ₃ (s)	-272.7	NaOH (s)	-102.0	ZnO (s)	-83.2

La legge di Hess

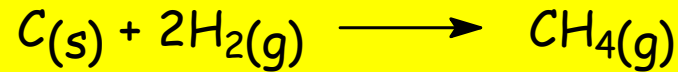
La variazione di entalpia che accompagna una reazione è uguale alla somma (algebrica) delle variazioni di entalpia delle reazioni parziali in cui essa può essere decomposta.



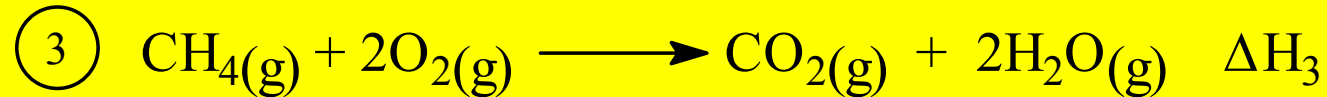
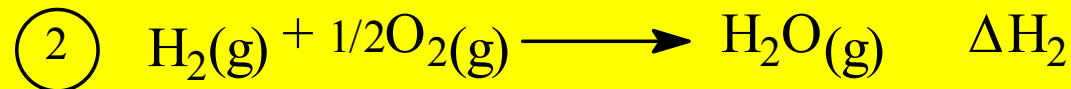
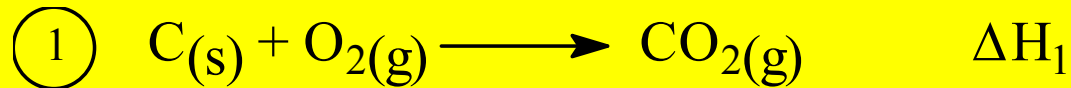
$$\begin{aligned}\Delta H_{IF} &= H_F - H_I = \underbrace{(H_F - H_B)}_{\Delta H_{BF}} + \underbrace{(H_B - H_A)}_{\Delta H_{AB}} + \underbrace{(H_A - H_I)}_{\Delta H_{IA}} = \\ &= \Delta H_{BF} + \Delta H_{AB} + \Delta H_{IA}\end{aligned}$$

Esempio

Si calcoli l'entalpia ΔH_X della reazione



supponendo di conoscere le entalpie delle reazioni:



$$\textcircled{X} = \textcircled{1} + 2\textcircled{2} - \textcircled{3}$$



$$\Delta H_X = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 - \Delta H_3$$

Corollario della legge di Hess

Il ΔH di una qualunque reazione è uguale alla somma delle entalpie di formazione dei composti che si originano nella reazione stessa, diminuita della somma delle entalpie di formazione delle sostanze reagenti, ciascuna entalpia essendo moltiplicata per un coefficiente pari al coefficiente stechiometrico che compare nella reazione

Per la reazione:



si ha che

$$\Delta H = c \cdot \Delta H_{f_C} + d \cdot \Delta H_{f_D} + e \cdot \Delta H_{f_E} - a \cdot \Delta H_{f_A} - b \cdot \Delta H_{f_B}$$

In condizioni standard:

$$\Delta H = c \cdot \Delta H_{f_C}^0 + d \cdot \Delta H_{f_D}^0 + e \cdot \Delta H_{f_E}^0 - a \cdot \Delta H_{f_A}^0 - b \cdot \Delta H_{f_B}^0$$