

TERMODINAMICA E TERMOCHIMICA



Termodinamica

E' la scienza delle relazioni tra calore ed altre forme di energia; **determina quali processi chimici e fisici sono spontanei**; non prende in considerazione la variabile tempo

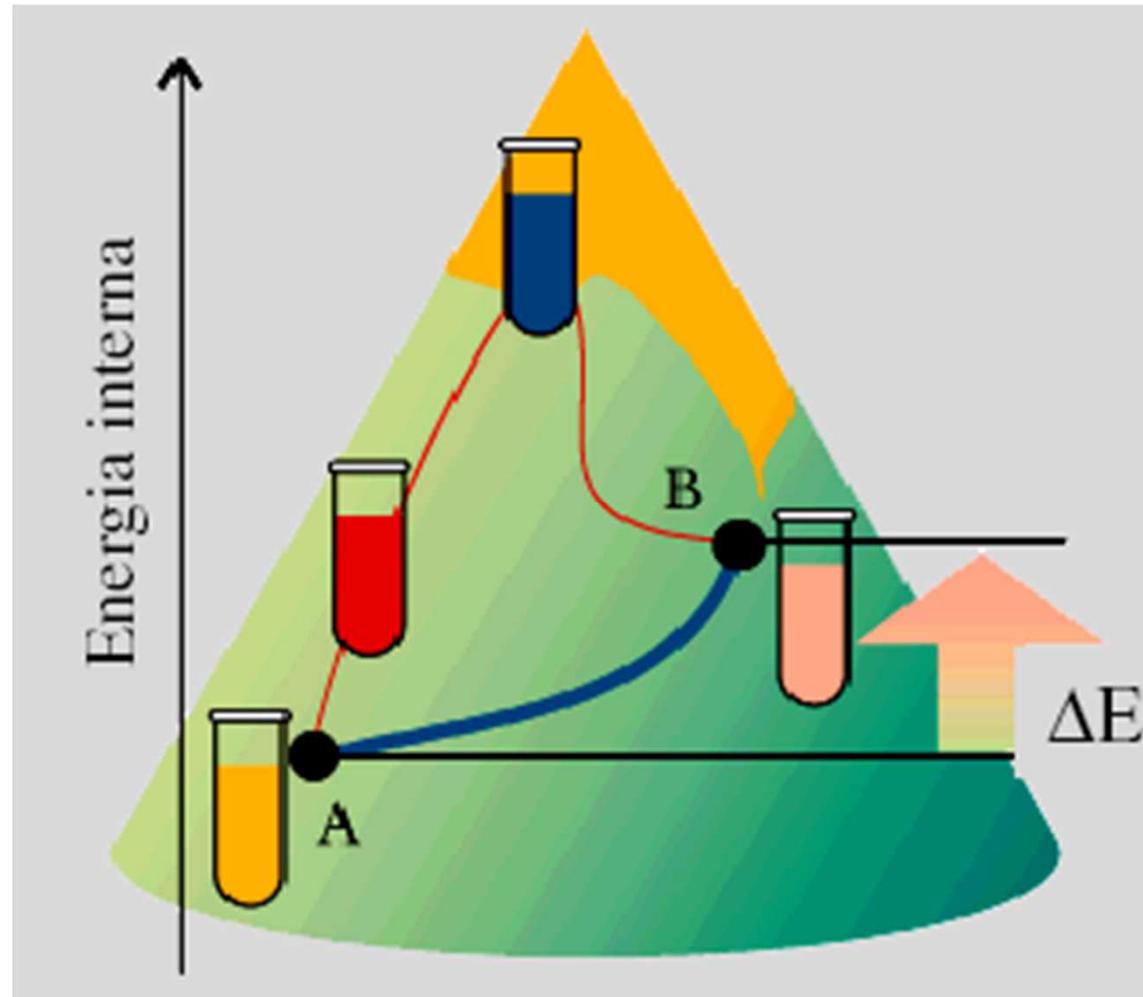
Termochimica: è una parte della termodinamica; studia **la quantità di calore assorbito o sviluppato nelle reazioni chimiche**

Energia cinetica (E_k): dovuta al movimento delle molecole

Energia potenziale (E_p): dovuta alle interazioni tra le molecole

Energia interna (E): è la somma delle energie cinetica e potenziale delle particelle

$$E = E_k + E_p$$



L'energia interna (**E**) è una **FUNZIONE DI STATO**. Il suo valore non dipende dal percorso seguito durante la trasformazione (da A a B), ma solo dallo stato iniziale (A) e dal quello finale (B)

EQUILIBRIO TERMODYNAMICO: I valori delle variabili che descrivono il sistema **non** cambiano nel tempo.

Quando i valori cambiano il sistema subisce una trasformazione di stato

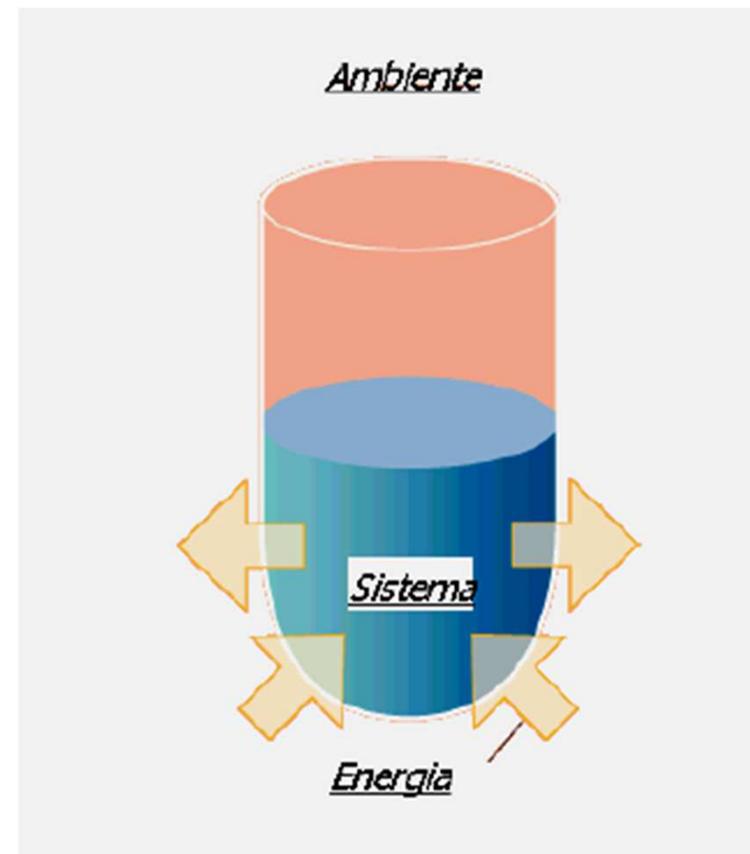
TRASFORMAZIONI REVERSIBILI: procedono secondo il susseguirsi di infiniti stati di equilibrio. Il processo reversibile **può essere invertito** in ogni momento tramite un cambiamento infinitesimo

TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI: avvengono in tempi finiti; il processo **non può essere invertito**

1° Principio della termodinamica
(Legge di conservazione dell'energia)
L'energia di un sistema isolato è costante

Sistema termodinamico: è la porzione di universo che noi scegliamo di studiare

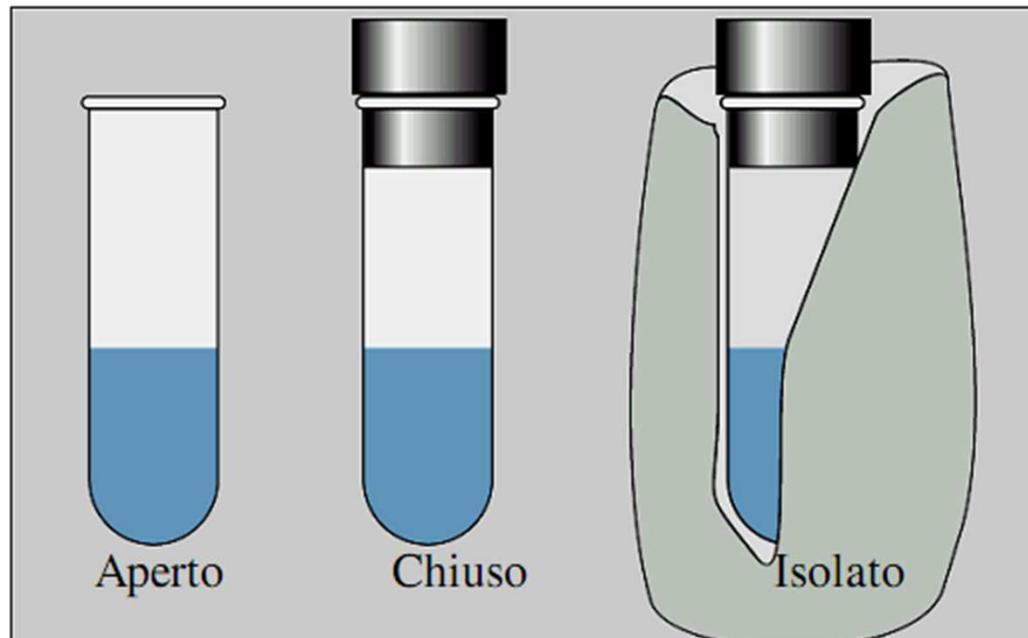
Ambiente: è la restante parte dell'universo che circonda il sistema



Sistema aperto: può scambiare materia ed energia con l'ambiente

Sistema chiuso: può scambiare energia con l'ambiente

Sistema isolato: non può scambiare né materia né energia con l'ambiente

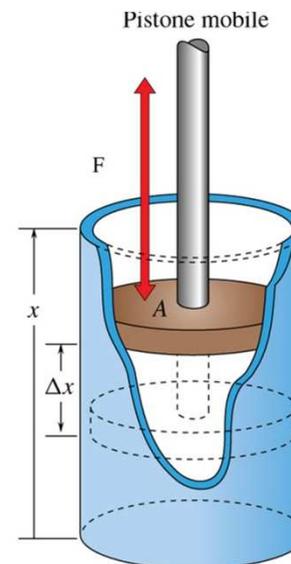


Calore (Q): energia che fluisce da o in un sistema in seguito ad una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente

Lavoro (l o w): forza che agisce su una distanza; può essere di tipo meccanico, elettrico, di volume ...

Lavoro di volume: variazione di volume associata ad una trasformazione a pressione costante

$$w = (P\Delta V)$$



Se un sistema subisce una trasformazione termodinamica, la **variazione di energia è uguale all'energia che il sistema cede o riceve dall'ambiente**

$$\Delta E = E_{\text{Fin}} - E_{\text{Iniz}} = Q - w = Q - P\Delta V$$

Calore e lavoro sono le uniche vie di trasformazione dell'energia interna da e verso il sistema

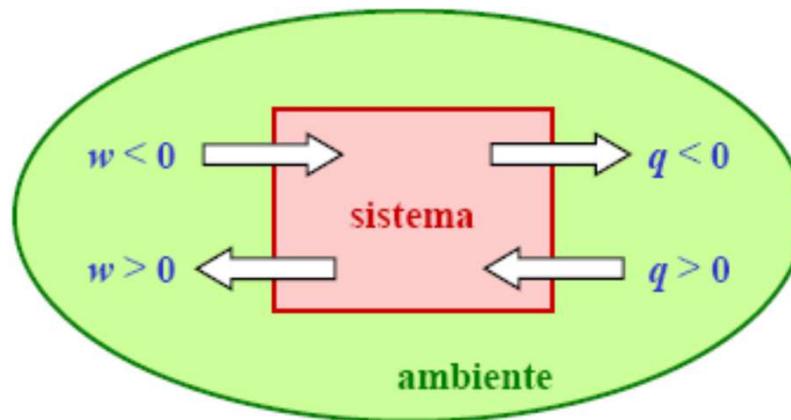
Convenzione sui segni di Q e L

Sistema cede calore all'ambiente: il segno del calore è negativo

Lavoro che il sistema compie sull'ambiente: segno è positivo

Ambiente cede calore al sistema: il segno del calore è positivo

Lavoro che l'ambiente compie sul sistema: segno è negativo



Q e L non sono funzioni di stato

Trasformazione a pressione costante ($\Delta P = 0$)

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

Trasformazione in contenitore chiuso e rigido $\rightarrow (\Delta V = 0)$

$$\Delta E = Q$$

Definizione di ENTALPIA (H)

$$\Delta H = \Delta Q$$

La variazione di entalpia in una trasformazione è uguale al calore scambiato tra il sistema e l'ambiente a P costante

$\Delta H < 0$ **Reazione esotermica:** calore fluisce dal sistema verso l'ambiente

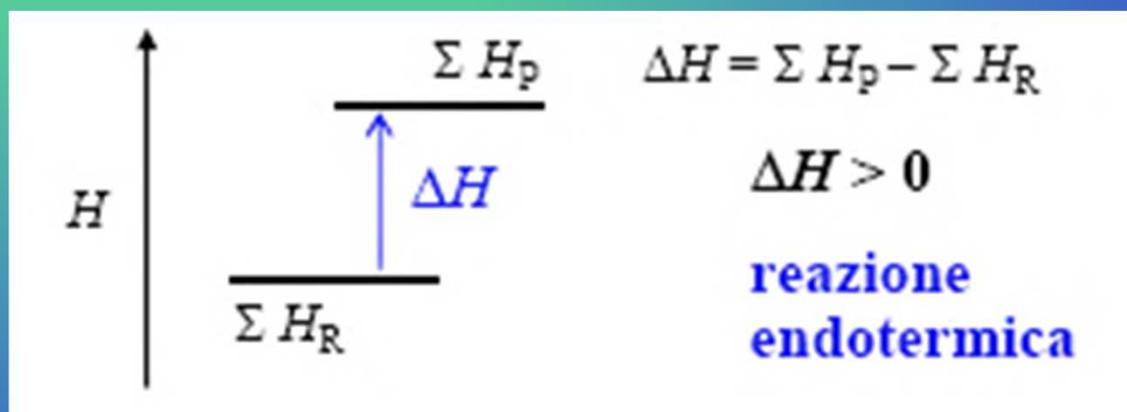
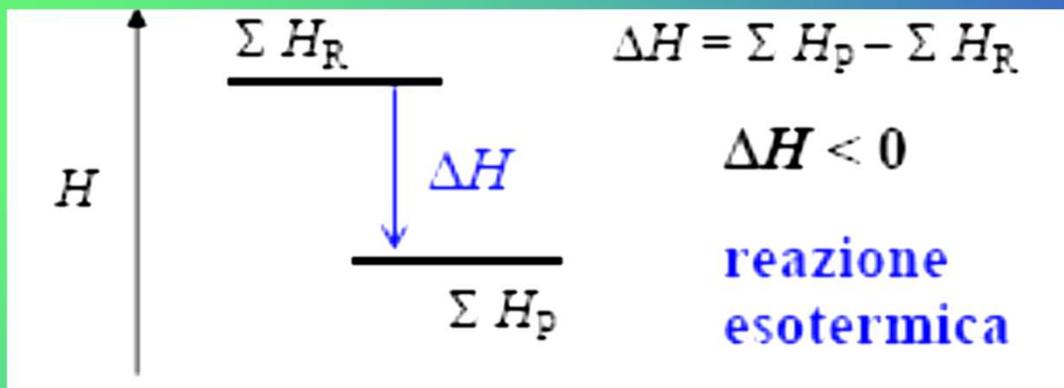


Dissoluzione di CaCl_2 in acqua

$\Delta H > 0$ **Reazione endotermica:** calore fluisce dall'ambiente verso il sistema



Dissoluzione di NH_4NO_3 in acqua



$H_R = \text{Entalpia dei reagenti}$

$H_p = \text{Entalpia dei prodotti}$

Entalpia molare è una **funzione di stato**; dipende da T, P, n

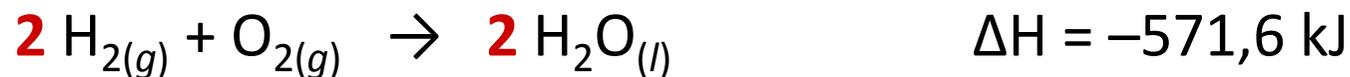
$$\Delta H_{\text{reaz}} = \sum v_i \Delta H_{\text{Prodotti}} - \sum v_i \Delta H_{\text{Reagenti}}$$

v_i = **coefficiente stechiometrico**

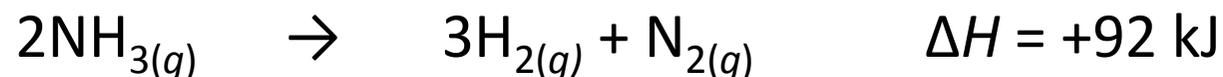
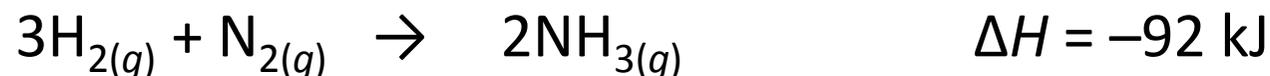
La variazione di **entalpia in una reazione** dipende da

- **numero di moli** dei reagenti e dei prodotti
- **T e P** (poco) alle quali avviene la trasformazione
- **stato di aggregazione** in cui si trovano reagenti e prodotti

Valori di ΔH a 25°C e 1 atm:

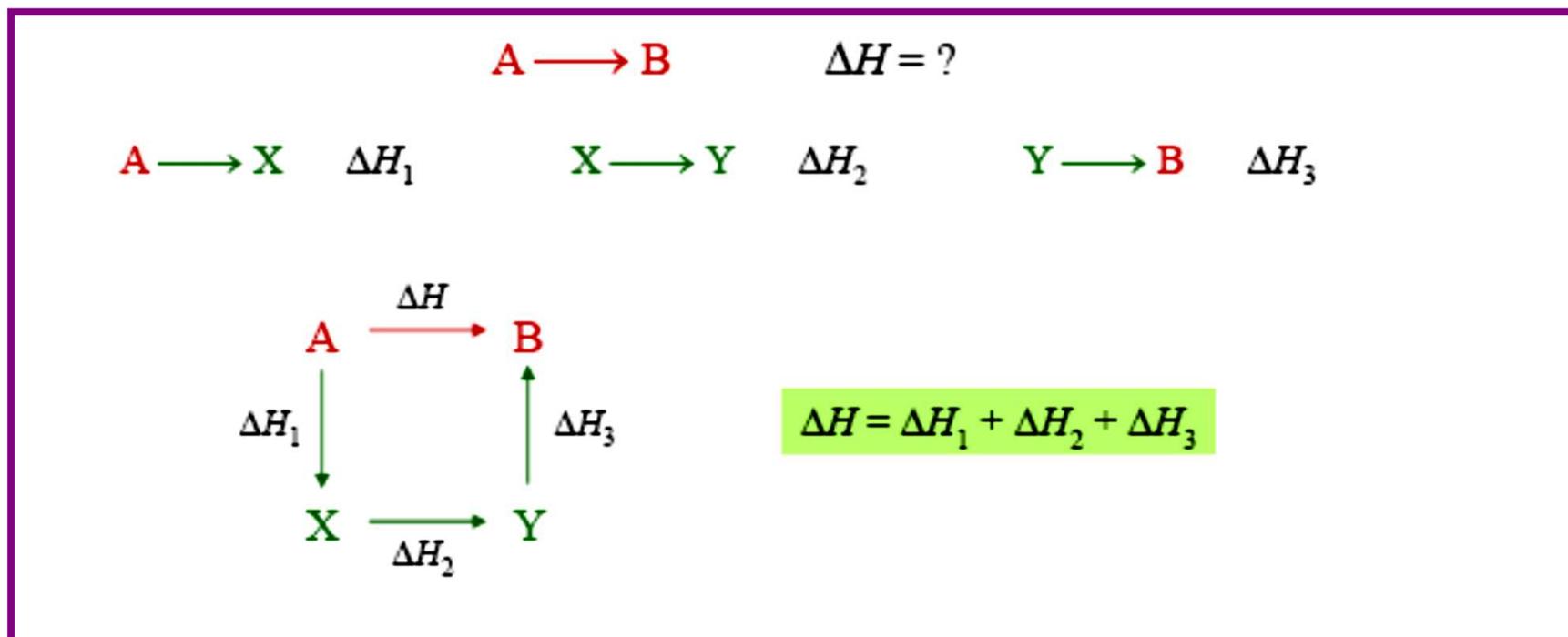


H è funzione di stato ed è estensiva: invertendo il senso di una reazione, l'entalpia di reazione **cambia di segno**

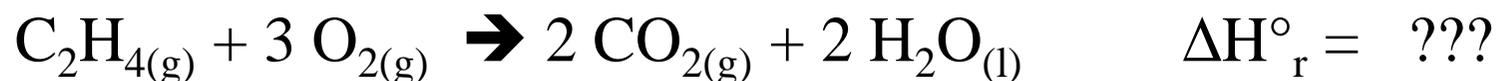


Legge di Hess

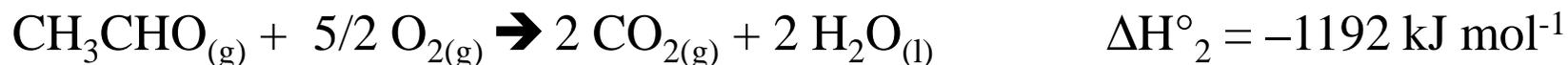
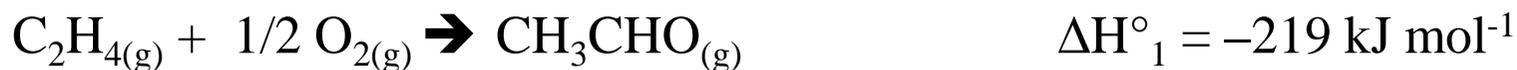
Quando una reazione chimica può essere scritta come somma di due o più reazioni, l'entalpia della reazione globale è uguale alla somma algebrica delle entalpie associate alle reazioni intermedie



Applicazioni della legge di Hess



Conosco i ΔH di due reazioni che sommate mi danno la reazione iniziale di cui voglio sapere il ΔH

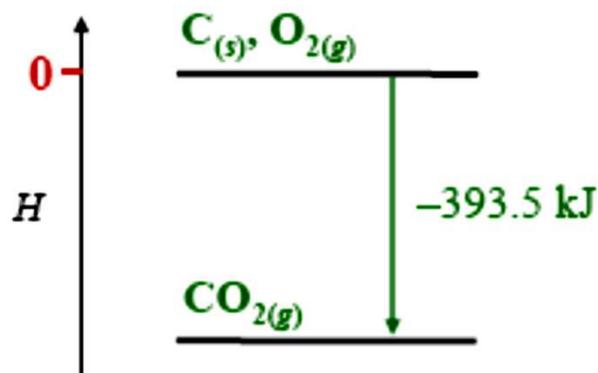
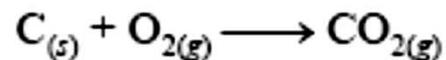


L'entalpia di una reazione (**globale**) è uguale alla somma delle entalpie delle **reazioni intermedie** (o parziali) in cui tale reazione può essere suddivisa

ENTALPIA DI FORMAZIONE

Entalpie standard di formazione (ΔH_f°): calore scambiato nella reazione di formazione di 1 mole di un composto a partire dagli elementi nel loro stato standard.

Sono poste **uguali a zero le entalpie degli elementi nel loro stato standard**

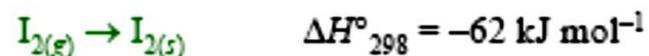


stato standard: $P= 1 \text{ atm}$, $T= 298 \text{ K}$

Calore latente

Anche trasformazioni fisiche come i cambiamenti di stato o i processi di solubilizzazione implicano scambi di calore con l'ambiente. Tali quantità di calore sono dette **calori latenti**; misurati a *P costante* corrispondono alla variazione di entalpia del sistema

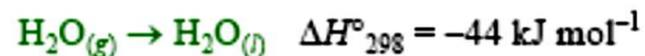
GAS → SOLIDO brinamento



LIQUIDO → SOLIDO solidificazione



GAS → LIQUIDO liquefazione



processi esotermici

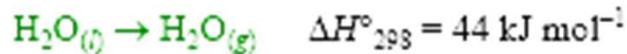
SOLIDO → GAS sublimazione



SOLIDO → LIQUIDO fusione



LIQUIDO → GAS vaporizzazione



processi endotermici

**Entalpie molari standard di COMBUSTIONE(in kJ mol⁻¹), per la
reazione di 1 mole di un composto che brucia con ossigeno a 25 °C**

Elementi	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$	Composti	$\Delta H^\circ_{\text{comb}}$
H _{2(g)}	-285,8	CO _(g)	-283,0
C _{grafite} (a CO)	-110,5	CH _{4(g)} (metano)	-890,8
C _{grafite} (a CO ₂)	-393,5	C ₂ H _{6(g)} (etano)	-1560,7
C _{diamante}	-395,4	C ₂ H _{4(g)} (etilene)	-1411,2
N _{2(g)} (a NO)	182,6	C ₂ H _{2(g)} (acetilene)	-1301,1
N _{2(g)} (a NO ₂)	66,4	C ₆ H _{6(l)} (benzene)	-3267,6
S _(s) (a SO _{2(g)})	-296,8	CH ₃ OH _(l) (metanolo)	-726,1
S _(s) (a SO _{3(g)})	-395,7	C ₂ H ₅ OH _(l) (etanolo)	-1366,8

2° PRINCIPIO della TERMODINAMICA

(ENTROPIA)

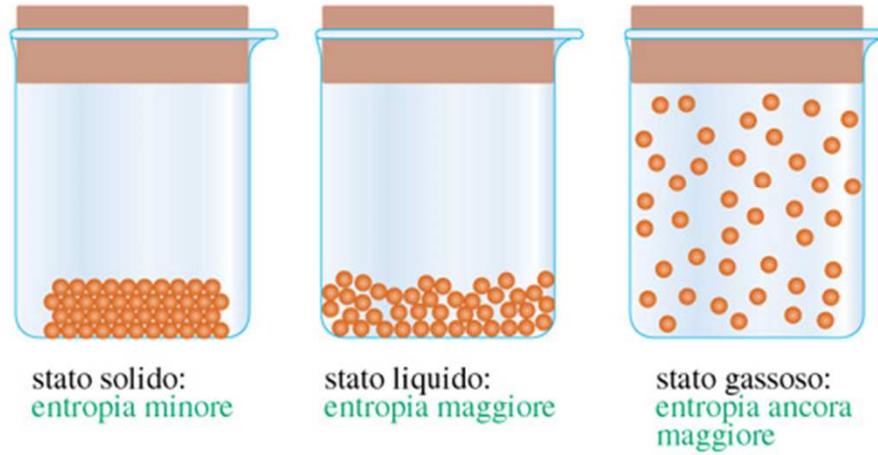
Il calore non può passare spontaneamente da un corpo più freddo ad un corpo più caldo

L'entropia S è una funzione di stato

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

Ai fini pratici **l'entropia** può essere presa come un **indice del disordine microscopico di un sistema**

Entropie associate ai passaggi di stato



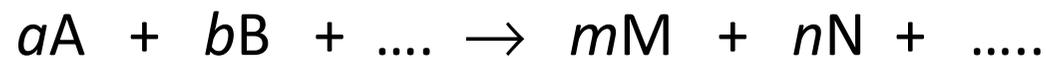
L'entropia totale di un processo spontaneo
aumenta sempre

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

Entropia totale: entropia del sistema + entropia dell'ambiente

Entropia standard di reazione ($\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$): differenza tra la somma delle entropie molari standard di tutti i prodotti di reazione (tenendo conto dei coefficienti stechiometrici) e la somma delle entropie molari standard di tutti i reagenti

Data la seguente reazione chimica:



$$\Delta S^\circ_{\text{reazione}} = \sum v_i S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum v_i S^\circ_{\text{reagenti}}$$

v_i = coefficiente stechiometrico del componente i

Calcolo di ΔS in una reazione



Conoscendo i valori di S° dei reagenti e del prodotto

$$S^\circ_{\text{N}_2} = +191,6 \text{ JK}^{-1} \quad S^\circ_{\text{H}_2} = +130,7 \text{ JK}^{-1} \quad S^\circ_{\text{NH}_3} = +192,8 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{r}} = 2 S^\circ_{\text{NH}_3} - (S^\circ_{\text{N}_2} + 3 S^\circ_{\text{H}_2}) = 2 (192,8) - (191,6) - 3 (130,7) = -198,1 \text{ JK}^{-1}$$

3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Entropia di un cristallo perfetto è zero a 0 K

Entalpia non può essere misurata in modo assoluto ma solo come differenza

Per convenzione $H = 0$ per gli elementi nel loro stato stabile a 1 atm e 298 K

Entropia invece possiede uno zero “vero”

Processi spontanei

Per semplificare il calcolo della variazione di entropia totale si introduce un'ulteriore funzione di stato che tiene conto dell'energia termica e dell'entropia del sistema

È l'energia libera di Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

Per una reazione che avviene a P e T cost

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

In un sistema all'equilibrio la variazione di energia libera è uguale a zero

$$\Delta G = 0 \quad (\text{all'equilibrio})$$

In un processo spontaneo la variazione di energia libera è minore di zero

$$\Delta G < 0 \quad (\text{processo spontaneo})$$

In un processo non spontaneo la variazione di energia libera è maggiore di zero

$$\Delta G > 0 \quad (\text{processo non spontaneo})$$

Variazioni di energia libera e condizioni di spontaneità delle trasformazioni chimiche o fisiche

Reazione	Variazione di entropia	Reazione spontanea
Esotermica ($\Delta H < 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	Si in ogni caso $\Delta G < 0$
Esotermica ($\Delta H < 0$)	Diminuzione ($\Delta S < 0$)	Si solo se $ T\Delta S < \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	Si solo se $ T\Delta S > \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	Diminuzione ($\Delta S < 0$)	No in ogni caso $\Delta G > 0$

CONDIZIONE DI EQUILIBRIO CHIMICO

Apparentemente non avviene né la reazione diretta né la reazione inversa in quanto le concentrazioni delle specie sono costanti

In realtà le due reazioni avvengono ma in misura tale **da lasciare invariata la composizione del sistema**

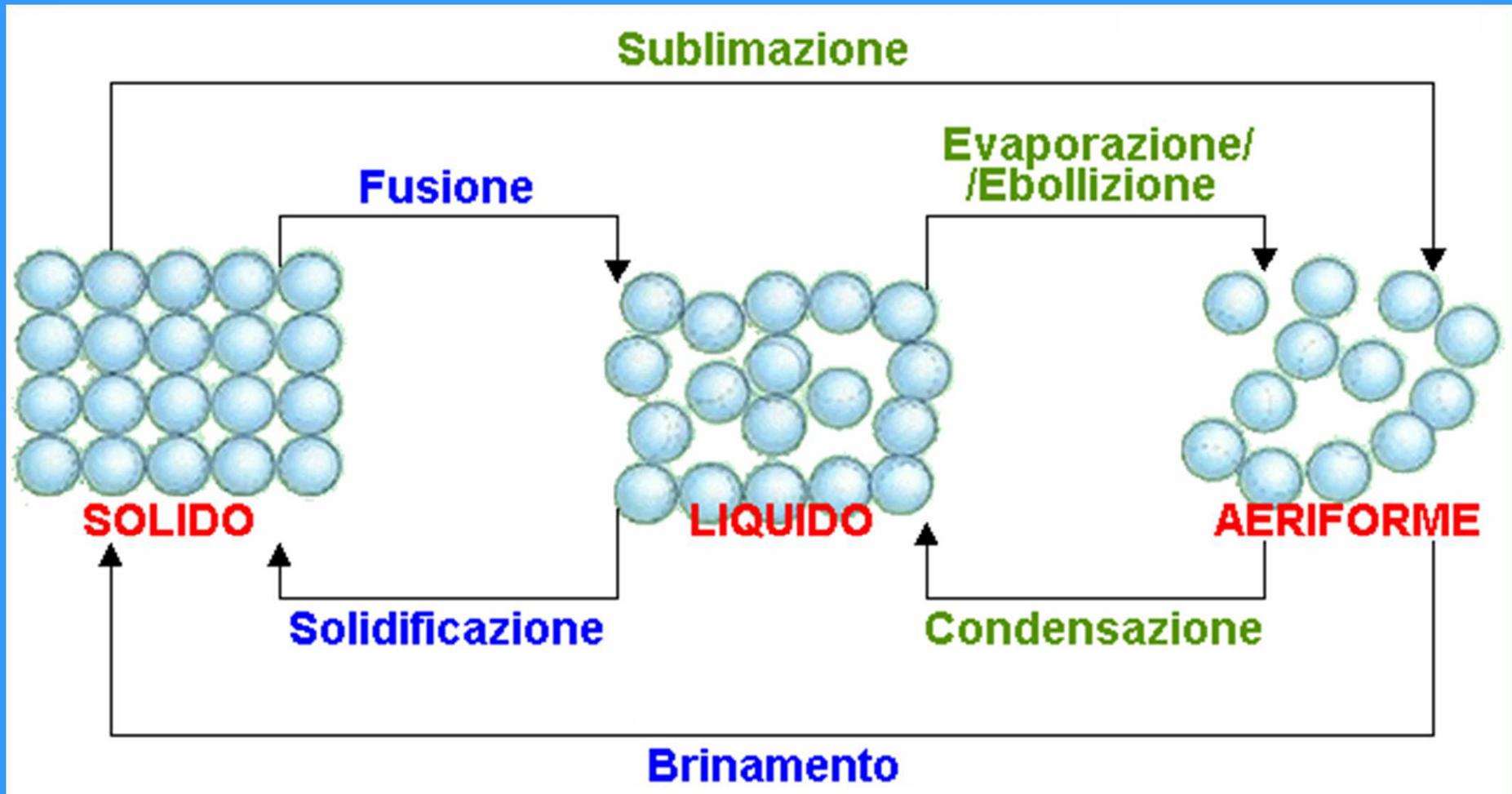
Equilibrio dinamico

Ogni sistema nel quale può avvenire una trasformazione chimica tende a raggiungere il suo stato di equilibrio



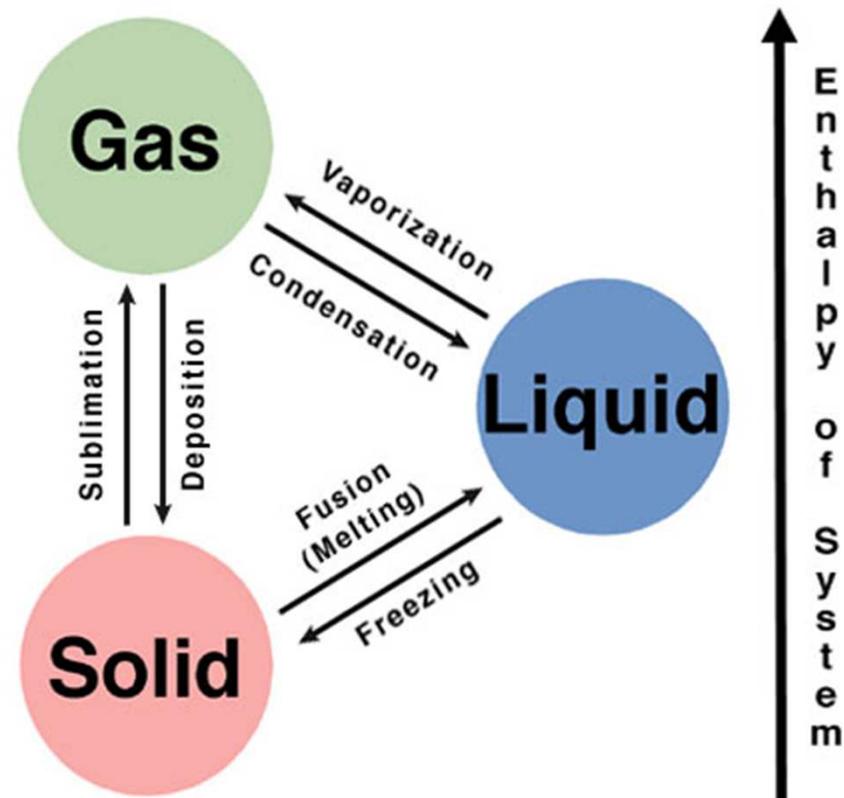
PASSAGGI DI STATO

PASSAGGI DI STATO



FASE: ogni parte della materia omogenea e fisicamente separata dal resto

TRANSIZIONE DI FASE: passaggio da una fase all'altra

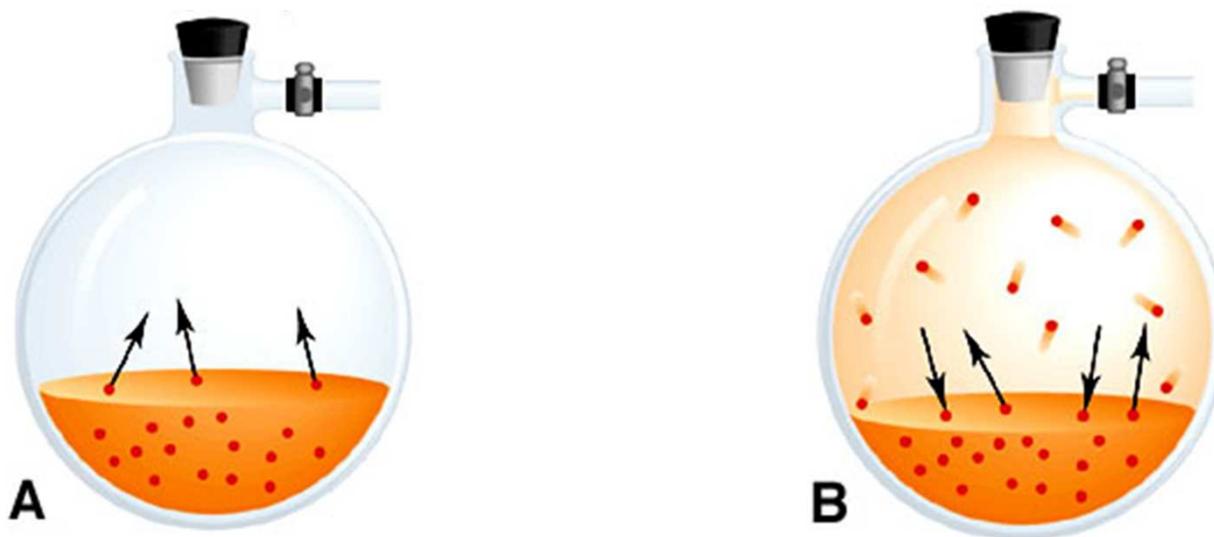


Tensione di vapore di una sostanza

Le molecole superficiali di un liquido possono passare allo stato di vapore

Se si trovano in un recipiente chiuso possono raggiungere un **equilibrio dinamico** (tante molecole liquide passano allo stato di vapore quante molecole di vapore ritornano allo stato liquido)

In questa condizione il **vapore si dice "saturo"**

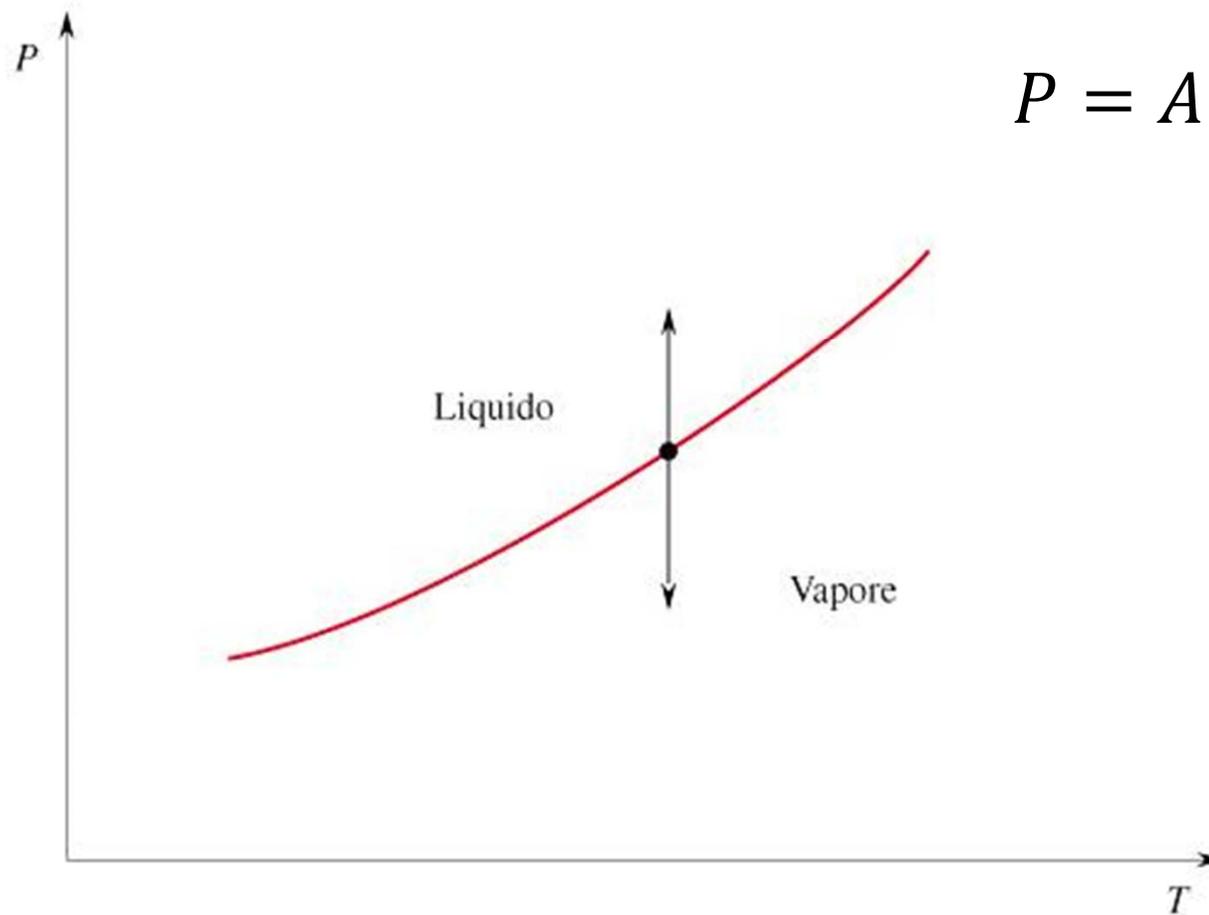


La pressione del vapore saturo sul liquido si chiama
"tensione di vapore"

Composti con elevata tensione di vapore a 25°C sono **volatili**
(poche e deboli forze intermolecolari)

<u>Tensione di vapore (mm_{Hg}) a 20°C</u>	
Dietiletere	442
Etanolo	44
Acqua	18
Benzene	75
Toluene	22

Tensione di vapore di un liquido in funzione della temperatura

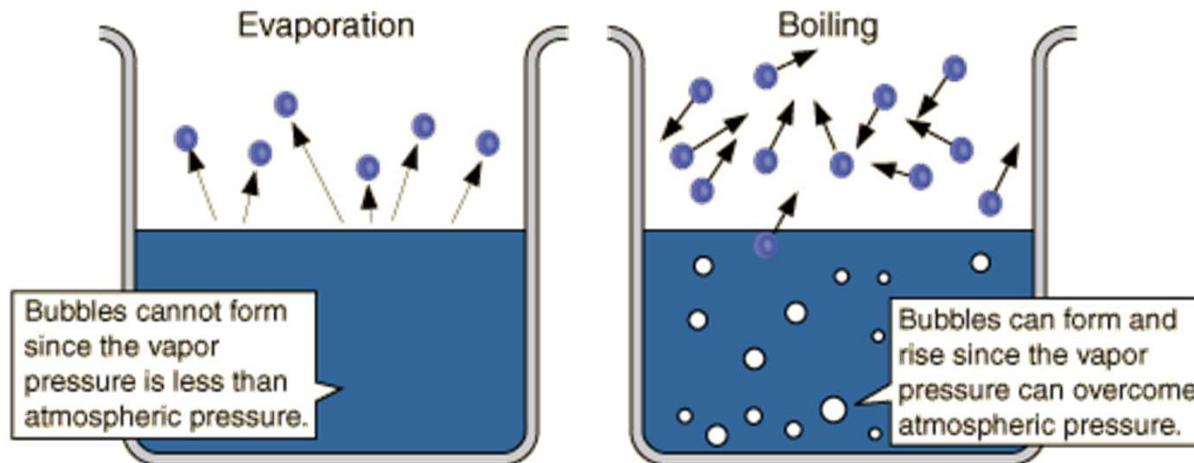


$$P = A e^{-\frac{\Delta H_{vap}}{RT}}$$

Pentola d'acqua sul fuoco: quando la tensione di vapore raggiunge quella atmosferica, l'acqua a contatto col riscaldatore si trasforma in vapore con pressione tale da vincere quella atmosferica e formare le caratteristiche bolle **nel corpo stesso del liquido**.

Questo intenso passaggio allo stato gassoso che non interessa più soltanto la superficie, ma anche la massa liquida si chiama

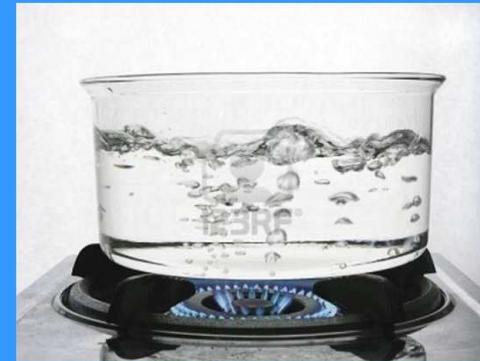
EBOLLIZIONE

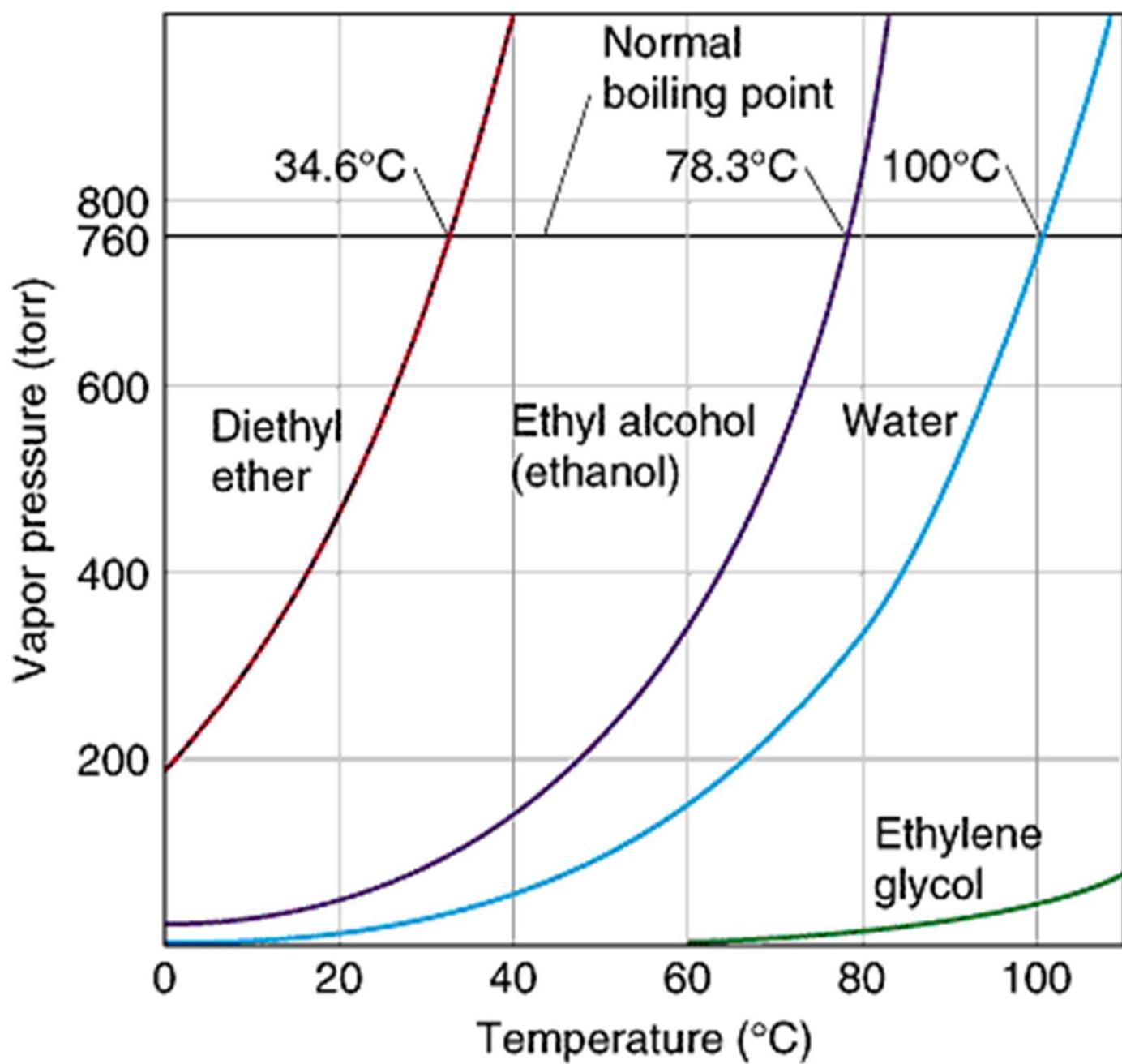


TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE di un liquido

Temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido è uguale alla pressione applicata sul liquido stesso

Dipende dal peso molecolare e dalla presenza di forze intermolecolari



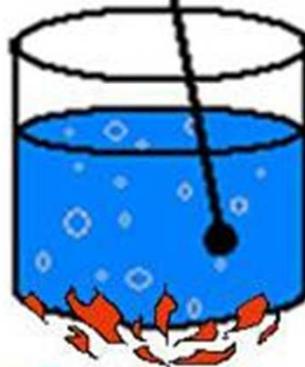
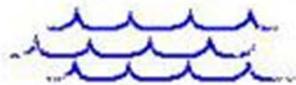


Dipendenza dalla Pressione

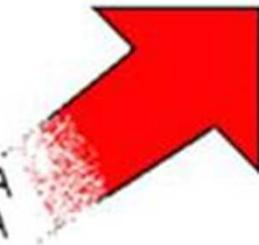
100°C (MSL ----> 1013.24 hPa)

120°C Pentola a pressione

80°C Monte Bianco (4810m ----> circa 555.95 hPa)



ENERGIA
FORNITA



A Bassa pressione

MARTE Temperatura media: 218 K (-55 °C)
Pressione media: 6×10^{-3} atm



In queste condizioni l'acqua è solida o gassosa
Dove la pressione è maggiore l'acqua bolle a 10 °C

I marziani non possono cucinare la pasta, a meno di usare la pentola a pressione!!



Diagrammi di stato a un componente

Se si riportano in un diagramma P/T i valori relativi agli equilibri:

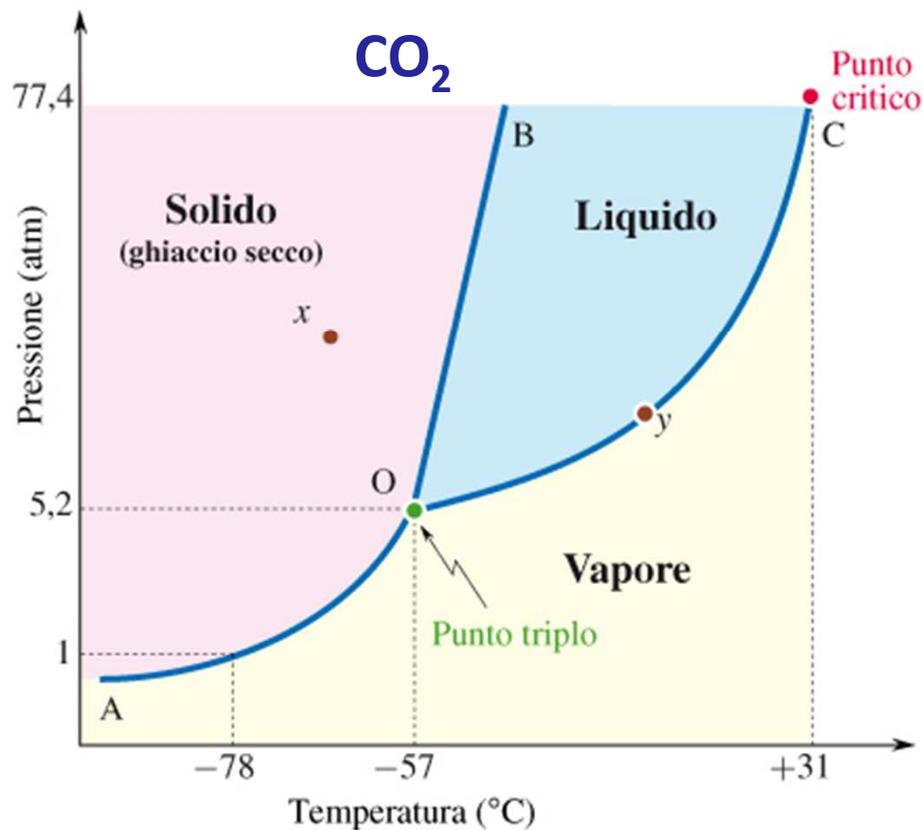
solido – vapore

liquido – vapore

solido – liquido

è possibile determinare i campi di esistenza delle diverse fasi e le condizioni di equilibrio tra loro

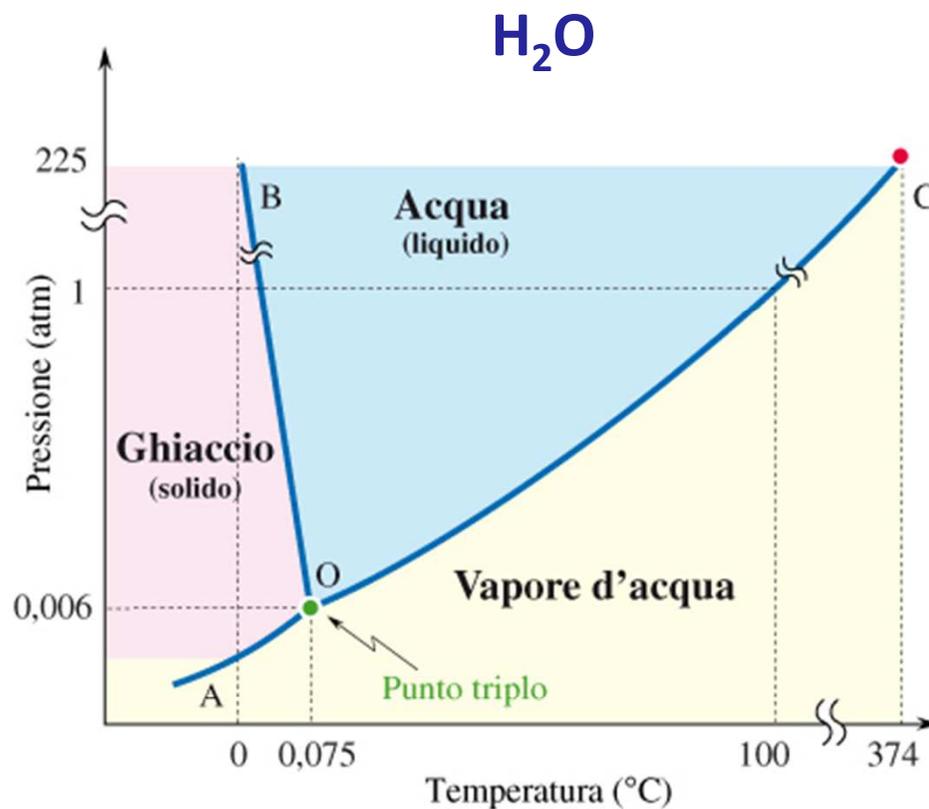
DIAGRAMMA DI FASE



a)

Depaoli

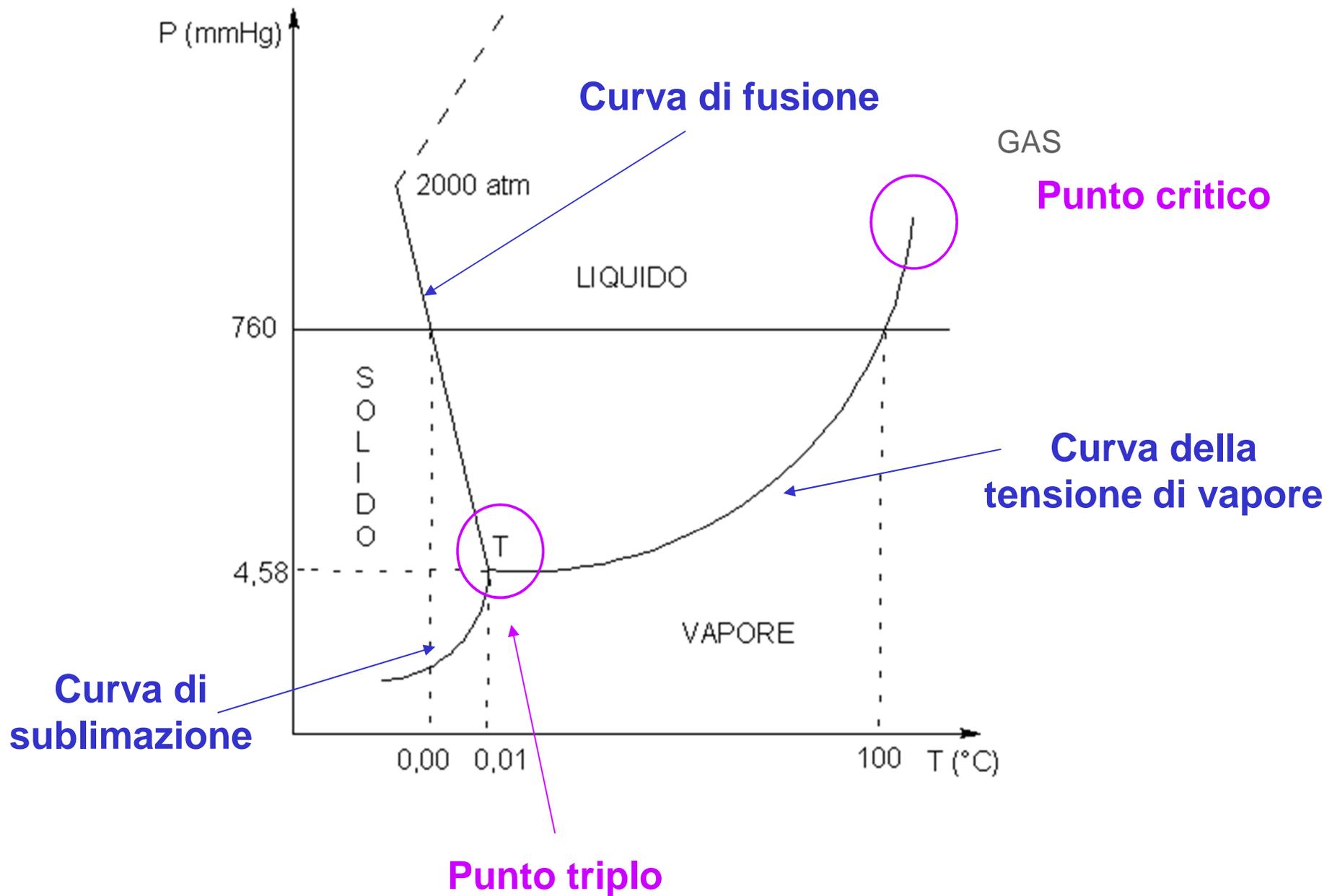
Chimica generale e inorganica



b)

Copyright 2010 C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana

DIAGRAMMA DI FASE



Le **regioni** tra le curve: valori di P e di T ai quali è stabile **una sola fase**

Sulle **curve** coesistono sempre **due fasi in equilibrio**

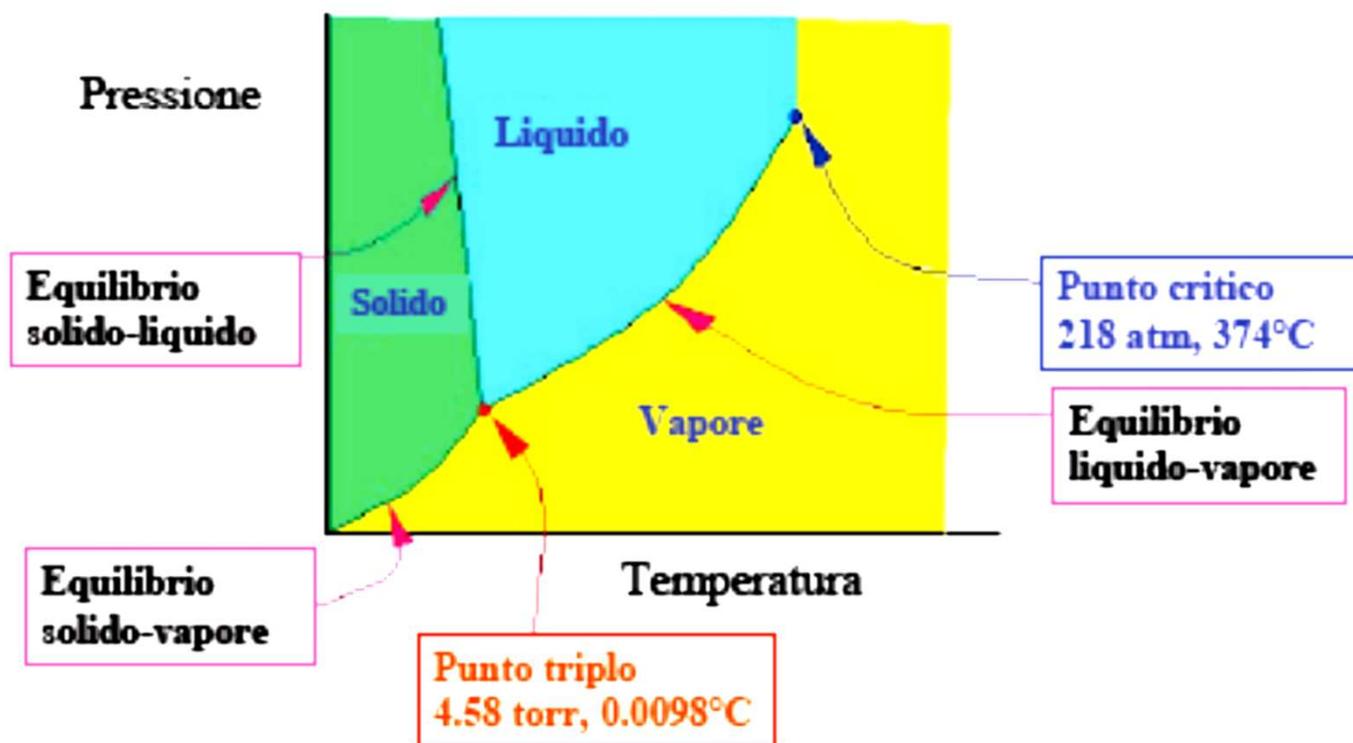
Punto triplo: s'intersecano le tre curve e coesistono tutti e tre gli stati della materia

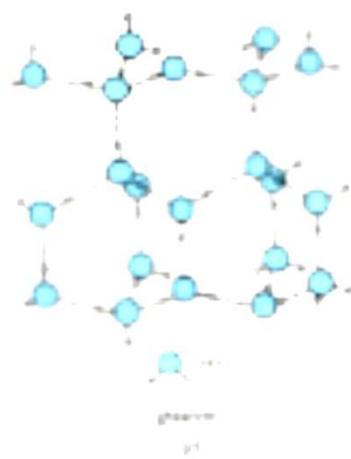
Punto critico: termine della curva liquido/vapore. Solo la fase gas (supercritica) esiste a valori di T e di P al di sopra del p.c.

La pendenza della curva solido/liquido è spostata verso destra (positiva) per le sostanze che sono più dense allo stato solido.

Per le sostanze che sono **più dense allo stato liquido** (acqua, ad es.) **la pendenza** è verso sinistra (**negativa**)

Diagramma di stato dell'acqua





la densità ghiaccio è superiore a quella dell'acqua perchè nel ghiaccio si ha una struttura cristallina poco compatta dovuta alla presenza di legami ad idrogeno

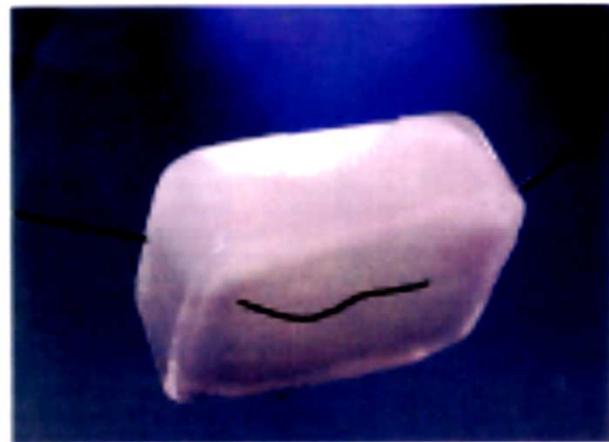
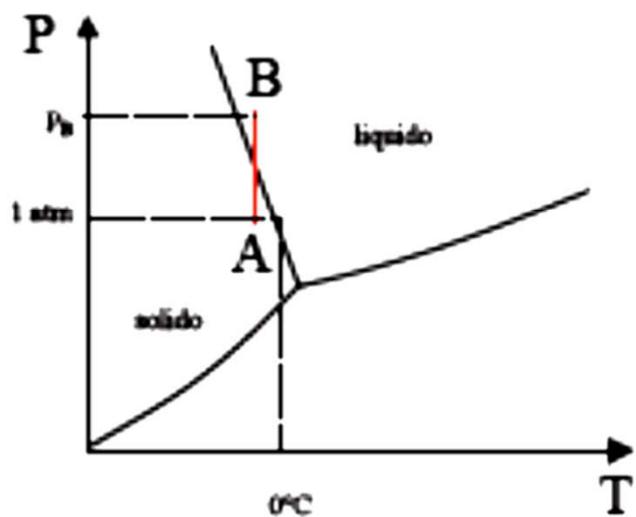


Diagramma di stato dell'acqua

Temperatura normale di fusione ed ebollizione

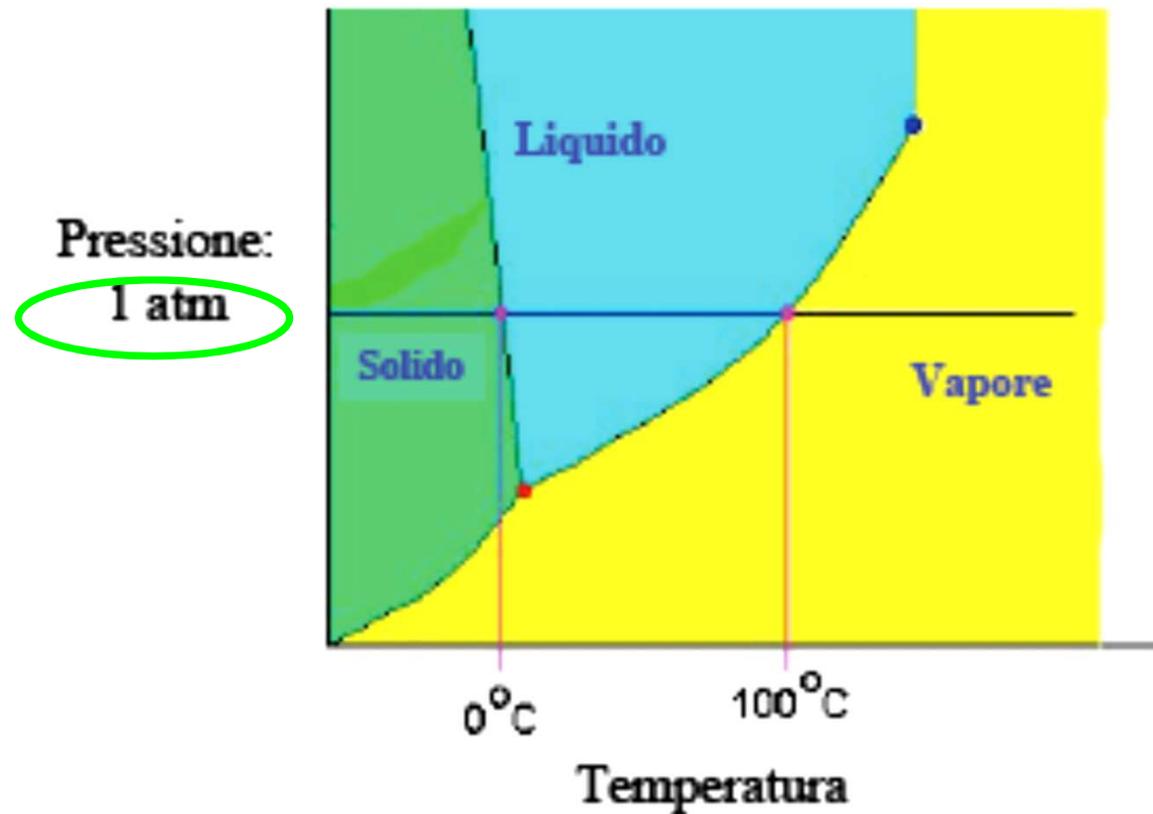
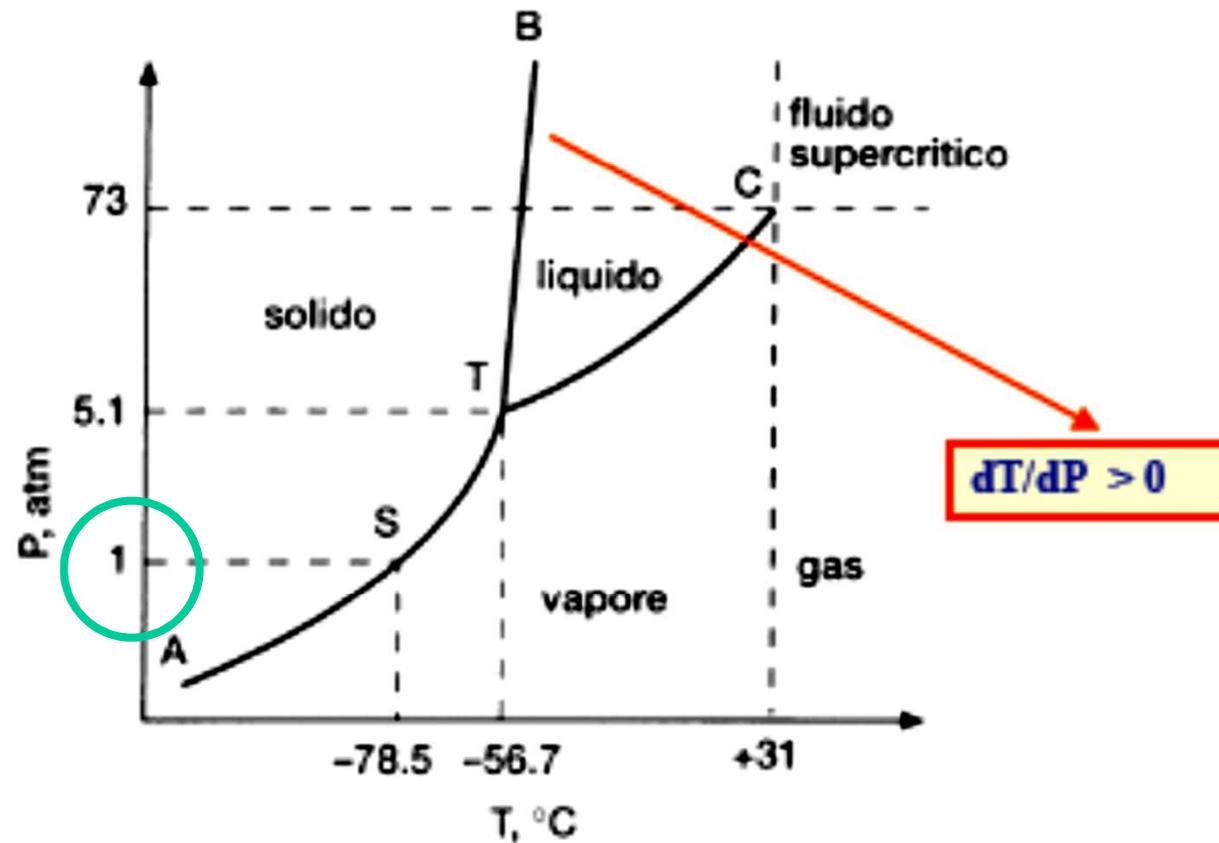


Diagramma di stato della CO₂



Un aeriforme che si trova al di sotto della temperatura critica viene chiamato **vapore** e può essere condensato per semplice **compressione** (= aumentando la P il vapore passa allo stato liquido o solido).

Un aeriforme che si trova a temperatura maggiore di quella critica è un **gas** e non può essere condensato per semplice **compressione**

Temperature critiche (T_c), pressioni critiche (P_c) e punti di ebollizione (B.P.) di alcuni composti

<i>Gas</i>	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{atm})$	<i>B.P.</i> ($^{\circ}\text{C}$)
He	-267,96	2,261	-268,94
H₂	-240,17	12,77	-252,76
Ne	-228,71	26,86	-246,1
N₂	-146,89	33,54	-195,81
CO	-140,23	34,53	-191,49
Ar	-122,44	48,00	-185,87
O₂	-118,38	50,14	-182,96
CH₄	-82,60	45,44	-161,49
CO₂	31,04	72,85	-78,44
NH₃	132,4	111,3	-33,42
Cl₂	144	78,1	-34,03

Fluidi Supercritici = Solventi “verdi”

I fluidi supercritici sono solventi eccezionali per l'estrazione di principi attivi da sostanze naturali



La CO₂ supercritica viene usata ad esempio per estrarre la caffeina dal caffè per preparare il decaffeinato

