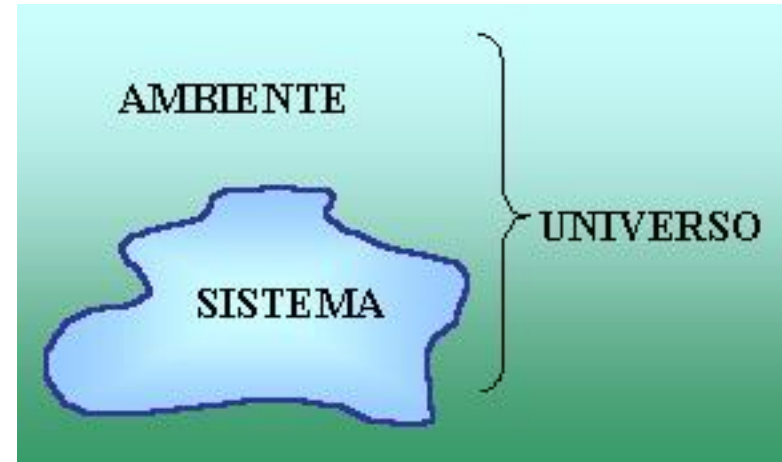


Sistemi termodinamici

Sistema: regione dello spazio oggetto delle nostre indagini.

Ambiente: tutto ciò che circonda un sistema.

Universo: sistema + ambiente



Sistema aperto: sistema che consente scambi di materia e energia con l'ambiente esterno

Sistema chiuso: sistema che non scambia materia con l'ambiente esterno

Sistema isolato: sistema che non scambia né materia né energia con l'ambiente esterno

I sistemi aperti e chiusi possono essere adiabatici quando non è consentito lo scambio di calore

Stato di un sistema

Lo stato di un sistema termodinamico è definito quando si conoscono per esso i valori assunti dalle tre grandezze: **pressione** (P), **volume** (V), **temperatura** (T) e **composizione**.

P, V, e T vengono definite **variabili di stato** in quanto la loro variazione per passaggio del sistema da uno stato iniziale (1) a quello finale (2) non dipende dai valori intermedi assunti dalla variabile, o come comunemente si dice, non dipende dal cammino percorso dal sistema, ma esclusivamente dai valori assunti dalla variabile nello stato iniziale e finale.

Una **trasformazione** di un sistema da uno stato iniziale (1) ad uno finale (2) di equilibrio si dice **aperta** se i valori delle variabili di stato che li caratterizzano sono diversi. Una trasformazione si dice **chiusa** se il sistema dopo essere passato con continuità attraverso successivi stati sempre diversi tra loro, torna nel medesimo stato iniziale.

Trasformazioni: isoterme (T costante), isocore (V costante), isobare (P costante), adiabatiche (senza scambio di calore con l'esterno).

Trasformazioni di un sistema

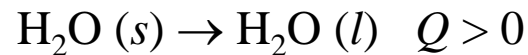
Una **trasformazione** di un sistema da uno stato iniziale (1) ad uno finale (2) di equilibrio si dice **reversibile** se la possiamo immaginare come una successione continua di stati istantanei di equilibrio delle variabili di stato, o se la possiamo invertire con una variazione infinitamente piccola delle variabili di stato.

Una **trasformazione** di un sistema da uno stato iniziale (1) ad uno finale (2) di equilibrio si dice **irreversibile** se non avviene con successione continua di stati istantanei di equilibrio delle variabili di stato, o se non la possiamo invertire con una variazione infinitamente piccola delle variabili di stato. A questa categoria appartengono le trasformazioni reali **spontanee** che avvengono senza che alcuna influenza esterna le promuova.

Processi endotermici e esotermici

Un processo è definito **endotermico** quando il calore fluisce dall'ambiente esterno al sistema. Il calore Q che fluisce è positivo ($Q > 0$)

La fusione del ghiaccio è un processo endotermico:



Un processo è definito **esotermico** quando il calore fluisce dal sistema verso l'ambiente esterno. Il calore Q svolto è negativo ($Q < 0$)

La combustione degli idrocarburi è esotermica



In generale un flusso di calore accompagna numerosi processi chimico-fisici (cambiamenti di stato, reazioni chimiche etc.) anche complessi.

L'effetto è la variazione di temperatura e quindi dell'energia termica e interna* del sistema.

$$Q = C \times \Delta T \quad (\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}})$$

C è la **capacità termica del sistema** (quantità di calore in J K⁻¹ necessaria per aumentare la temperatura del sistema di 1 K, a V o P costante)

Per una sostanza di massa m:

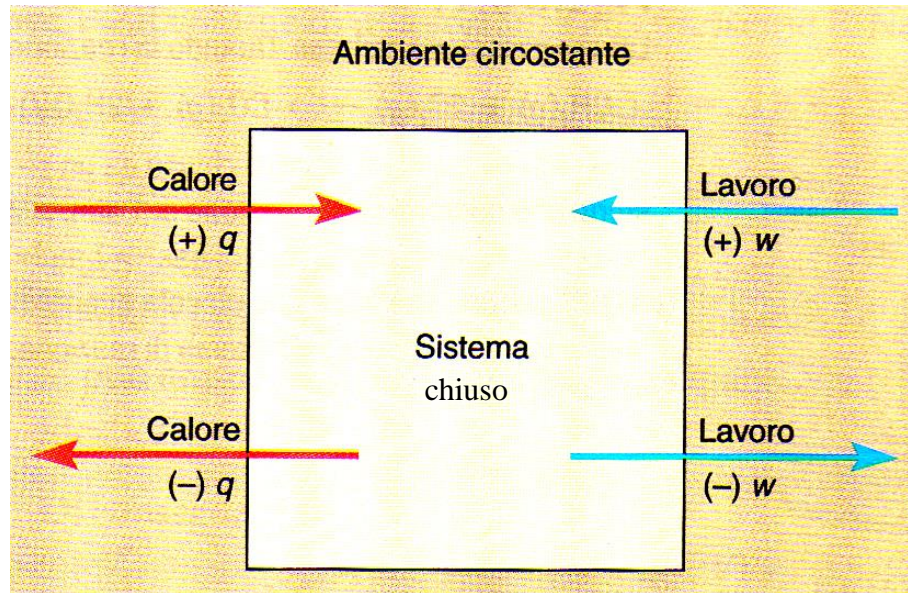
$$Q = m \times C_s \times \Delta T$$

C_s è il **calore specifico** (quantità di calore necessario per innalzare di 1 K la temperatura di un Kg di sostanza in J Kg⁻¹ K⁻¹), e può essere definito a P costante (**C_p**) o a volume costante (**C_v**).

* *Contenuto di energia totale di un sistema: energia cinetica+energia chimica immagazzinata nei legami chimici+energia potenziale intermolecolare.*

Calore e lavoro

Oltre al calore, sistema chiuso e ambiente circostante possono scambiarsi energia anche sotto forma di lavoro w .



Un sistema non contiene calore o lavoro dal momento che entrambi non definiscono uno stato del sistema. Ma un sistema può cambiare il suo stato energetico attraverso lo scambio di lavoro e calore con l'ambiente. Calore e lavoro non sono altro che forme di energia con le quali si tiene conto di tutti gli scambi energetici che un sistema può effettuare.

In generale, considerando il lavoro meccanico:

$$W = \text{forza} \times \text{spostamento}$$

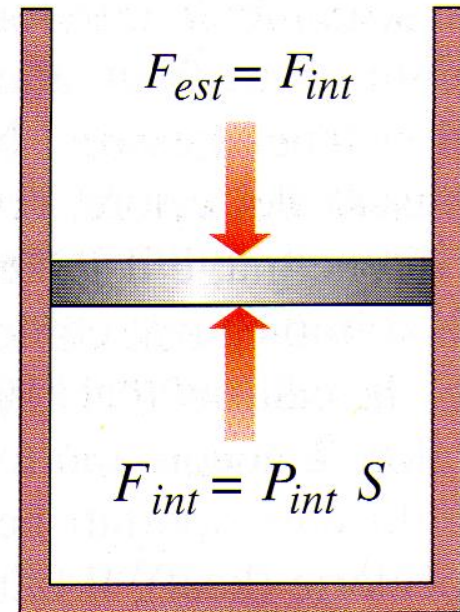
Se consideriamo un sistema gassoso contenuto in un cilindro munito di pistone scorrevole senza attrito

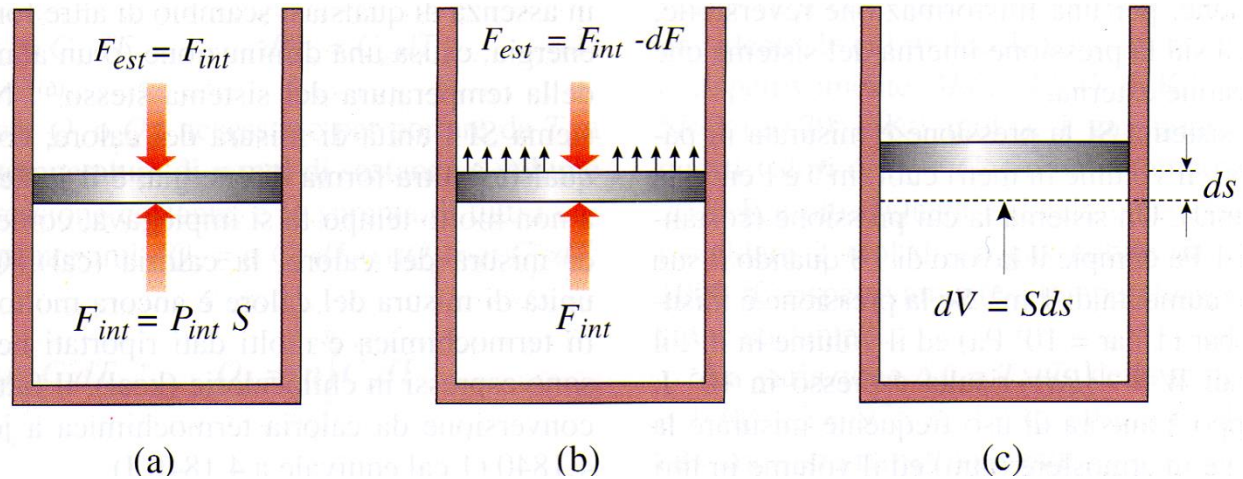
Il gas esercita una forza sul pistone pari a:

$$F_{int} = P_{int} \times S \quad (S = \text{superficie del pistone})$$

In condizioni di equilibrio

$$F_{int} = F_{est}$$





Le forze che agiscono sul pistone si equilibrano e questo è fermo (a). Diminuendo di un infinitesimo la forza esterna sul pistone agisce una forza infinitesima che lo fa muovere (b). Per uno spostamento infinitesimo ds del pistone, il volume del cilindro aumenta della quantità infinitesima dV (c).

Ad esempio, per effettuare un'espansione reversibile infinitesima, devo diminuire la forza esterna di una quantità dF e il sistema svolgerà un lavoro dW sull'ambiente esterno negativo:

$$dW = -F_{int} ds = -P_{int} S ds \quad \longrightarrow \quad dW = -P dV$$

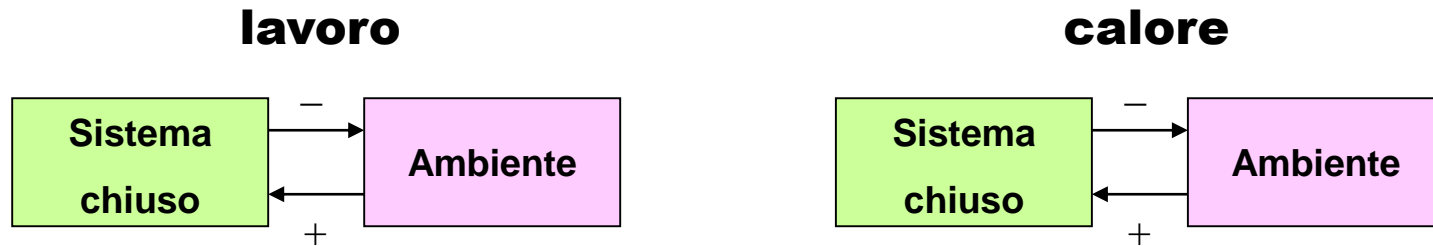
Per una trasformazione finita:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$V_2 > V_1$: espansione (l'integrale ha valore negativo, il lavoro è esercitato dal sistema sull'ambiente ed è negativo)

$V_2 < V_1$: compressione (l'integrale ha valore positivo, il lavoro è esercitato dall'ambiente sul sistema ed è positivo)

Energia Interna di un sistema



Il lavoro compiuto su (o da) un sistema chiuso, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, **dipende** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

Il calore scambiato da un sistema chiuso, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, **dipende** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

La somma del lavoro e del calore in gioco per un sistema chiuso, cioè la sua variazione di energia interna, per passare da uno stato iniziale A ad uno stato finale B, è **indipendente** dal modo (*percorso*) con cui avviene la trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B

Il I principio della termodinamica.

La variazione dell'energia interna di un sistema chiuso (ΔU) è uguale all'energia totale che il sistema scambia con l'ambiente (sia come calore che come lavoro W):

$$\Delta U_{\text{sistema}} = Q + W$$

ΔU è una **proprietà di stato** (il suo valore dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dal percorso svolto per passare dall'uno all'altro).

Pe una trasformazione ciclica (il sistema torna allo stato iniziale):

$$\Delta U_{\text{sistema}} = 0$$

La legge della conservazione dell'energia:

L'energia non può essere né creata né distrutta

L'energia interna di un sistema (U) può essere solo scambiata con l'ambiente circostante

$$\Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{ambiente}} = 0 \text{ (l'energia dell'Universo è costante)}$$

Energia Interna di un sistema chiuso

$$\Delta U = Q + W$$

Per una trasformazione in cui il lavoro scambiato sia solo quello meccanico dovuto solo ad una variazione di volume contro la pressione esterna:

A volume costante,
(trasformazione isocora)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$



$$Q_v = \Delta U$$

La variazione di energia interna che accompagna una trasformazione (chimica o fisica) in un sistema chiuso, che implichi solo lavoro meccanico è uguale al calore messo in gioco dal sistema quando la trasformazione stessa avviene a volume costante.

Entalpia di un sistema chiuso

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q_p - P \Delta V$$

A pressione costante
(trasformazione isobara)



$$Q_p = \Delta U + P (V_2 - V_1) = \Delta U + P \Delta V$$

$$Q_p = \Delta(U + P V)$$

Entalpia: $H = U + PV$

*(essendo U , P e V funzioni di stato
anche H è una funzione di stato)*

$$Q_p = \Delta H$$

La variazione di entalpia che accompagna una trasformazione (chimica o fisica) in un sistema chiuso, che implichi solo lavoro meccanico è uguale al calore messo in gioco dal sistema quando la trasformazione stessa avviene a pressione costante.

Le variazioni di H dipendono dalla pressione, dalla temperatura e dalla quantità e stato di aggregazione di materia che si trova nel sistema.

Termodinamica chimica (Termochimica)

Se il sistema in esame è costituito da una reazione chimica che avviene a pressione costante e a temperatura fissata, lo stato iniziale è rappresentato dai reagenti e quello finale del sistema è rappresentato dai prodotti della reazione, avremo che la variazione di entalpia nel passare dai reagenti ai prodotti corrisponderà al calore scambiato. Se ci si riferisce alla reazione di una mole di un determinato reagente, parleremo di entalpia molare di reazione:



$Q_p = \Delta H_r > 0$ *reazione endotermica (il calore è ceduto dall'ambiente al sistema)*

$Q_p = \Delta H_r < 0$ *reazione esotermica (il calore è ceduto dal sistema all'ambiente)*

Termodinamica chimica (Legge di Hess)



Poiché l'entalpia è una funzione di stato, il calore messo in gioco in una reazione che avviene ad una data pressione costante e temperatura, dipende solo dagli stati iniziale (reagenti) e finale (prodotti) e non dalle possibili reazioni intermedie attraverso le quali gli stessi reagenti possono essere trasformati negli stessi prodotti finali di reazione.*

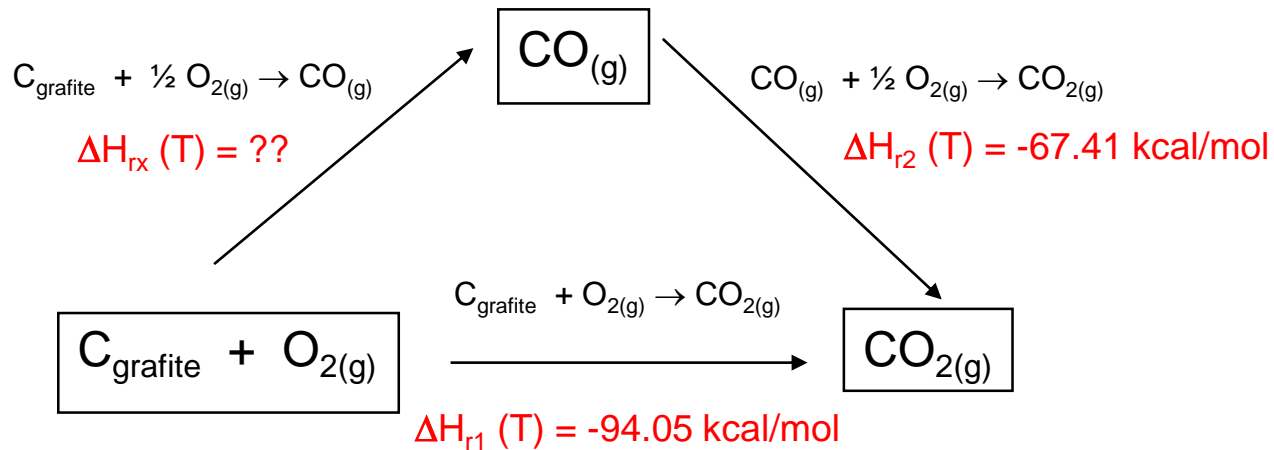
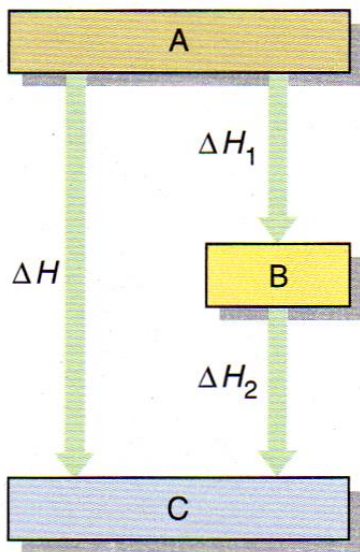
* Poiché le reazioni vengono condotte in recipienti aperti a pressione esterna costante, la grandezza ΔH viene preferita alla grandezza ΔU per descrivere le variazioni di energia dei sistemi chimici. La legge di Hess vale anche per l'energia interna.

Termodinamica chimica (Legge di Hess)

Per via calorimetrica diretta non è possibile, misurare il calore messo in gioco nella reazione di sintesi di $\text{CO}_{(g)}$ a partire da $\text{C}_{\text{grafite}}$ e ossigeno gassoso $\text{O}_{2(g)}$ a pressione costante e ad una data temperatura.



Si può pensare di utilizzare la legge di Hess:



$$\Delta H_{r1} (T) = \Delta H_{rx} (T) + \Delta H_{r2} (T)$$

$$\Delta H_{rx} (T) = \Delta H_{r1} (T) - \Delta H_{r2} (T) = -94.05 + 67.41 = -26.64 \text{ kcal/mol}$$

Legge di Hess, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ in quanto H è una proprietà di stato.

Termodinamica chimica (Legge di Hess)

Dall'esempio precedente possiamo enunciare la legge di Hess dicendo che l'entalpia di una reazione ad una data temperatura e pressione è uguale alla somma delle entalpie delle reazioni intermedie o parziali in cui tale reazione può essere suddivisa.

E' importante ricordare che essendo l'entalpia una funzione di stato, l'entalpia di una reazione è uguale in valore assoluto all'entalpia della reazione inversa, ma è di segno opposto: $\Delta H_{r(1 \rightarrow 2)}(T) = - \Delta H_{r(2 \rightarrow 1)}(T)$.

Grande importanza nella Termochimica rivestono le reazioni di combustione e formazione:

Reazione di combustione: è quella reazione tra una sostanza e l'ossigeno che conduce alla totale degradazione della sostanza e alla formazione di ossidi stabili degli elemento costituenti. L'entalpia di combustione di una mole di sostanza è chiamata entalpia molare di combustione alla temperatura data.

Reazione di formazione: è quella reazione che partendo dagli elementi porta alla formazione del composto in esame. L'entalpia di formazione di una mole di sostanza è chiamata entalpia molare di formazione alla temperatura data.

L'entalpia molare di formazione di un elemento ($A \rightarrow A$) è nulla a qualsiasi temperatura.

Termodinamica chimica (Legge di Hess)

Le reazioni chimiche possibili sono milioni e non sarebbe pratico riportarle tutte con le rispettive entalpie di reazione. Sarebbe più conveniente avere tabulati un numero minimo di dati termochimici e da questi poter derivare tutti gli altri. Anche in questo caso la legge di Hess viene in aiuto.

Innanzitutto, considerando che l'entalpia è funzione anche dello stato di aggregazione delle sostanze coinvolte nelle reazioni, nonché della temperatura e della pressione a cui sono soggette, appare chiaro la necessità di specificare queste condizioni. E' stato scelto di adottare come condizioni di riferimento o stati standard quelli (stato di aggregazione) di ogni sostanza pura alla pressione di una atmosfera e alla temperatura di 25 °C.

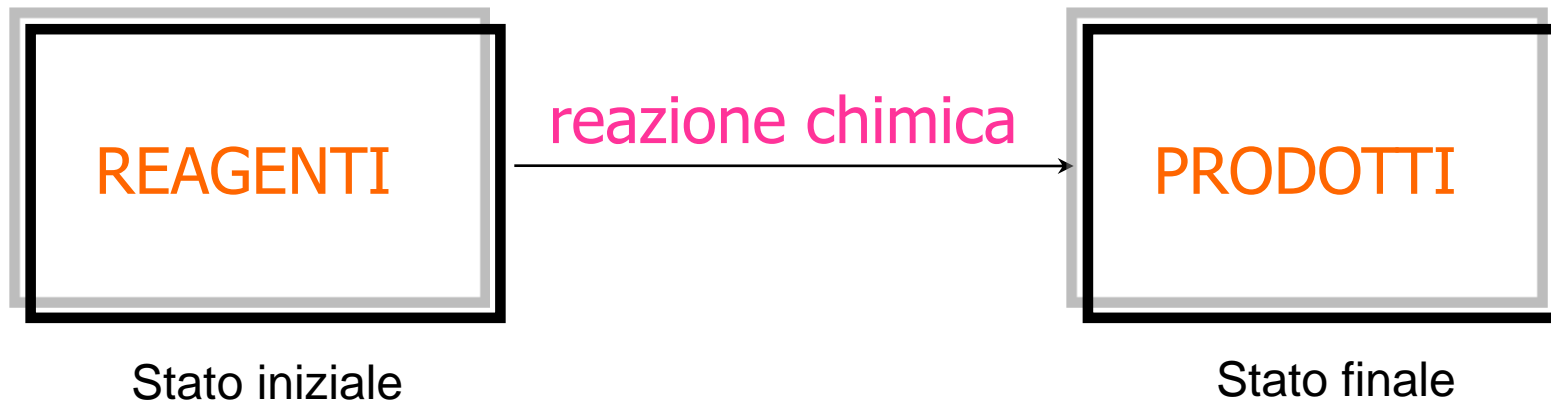
Le entalpie di reazioni in cui i reagenti e prodotti sono nei loro stati standard sono dette entalpie standard di reazione o entalpie molari standard di reazione se ci si riferisce a una mole di una specifica sostanza, ΔH_r^0 .

L'entalpia di formazione di un elemento nel suo stato standard è presa uguale a 0.



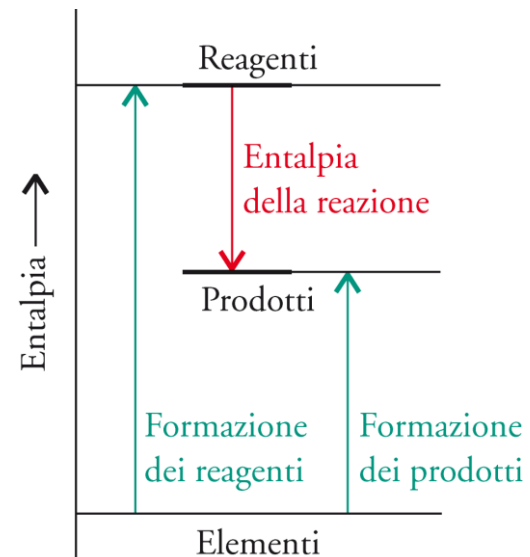
Termodinamica chimica (Legge di Hess)

Potendo avere a disposizione le entalpie standard di formazione delle sostanze, sarebbe possibile ricavare le entalpie standard di tutte le reazioni che le possono coinvolgere?

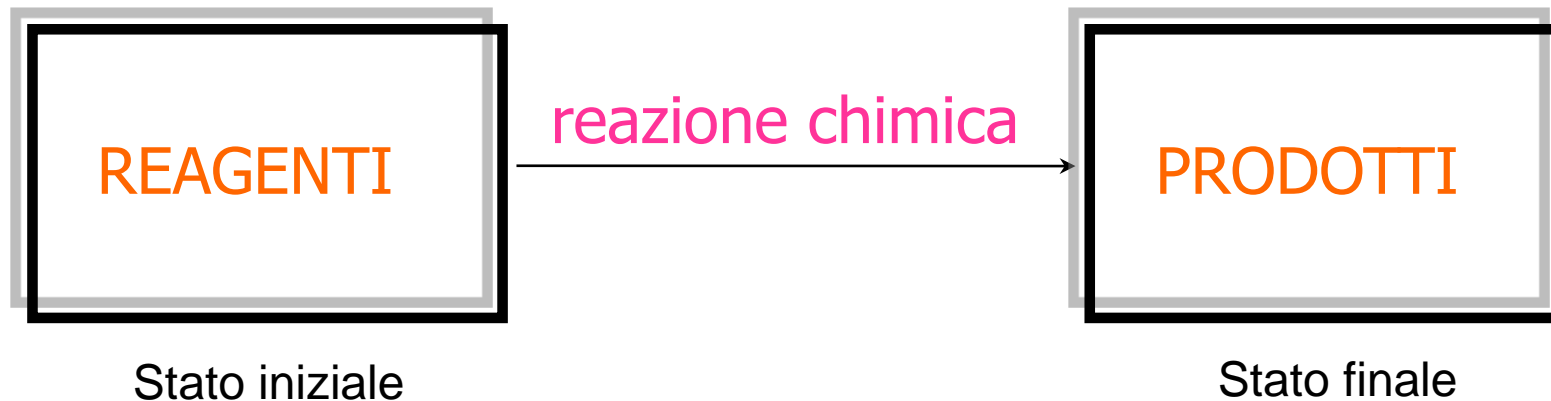


Immaginiamo di eseguire la reazione convertendo i reagenti negli elementi nel loro stato standard e formando da questi i prodotti:

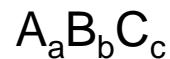
$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^{prodotti} n_i \Delta H_f^0 (\text{prodotti}) - \sum_{i=1}^{reagenti} n_i \Delta H_f^0 (\text{reagenti})$$



Termodinamica chimica (Legge di Hess)



$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^{prodotti} n_i \Delta H_f^0 (\text{prodotti}) - \sum_{i=1}^{reagenti} n_i \Delta H_f^0 (\text{reagenti})$$



$$\Delta H_f^0 = a \Delta H_{\text{com}}^0 (A) + b \Delta H_{\text{com}}^0 (B) + c \Delta H_{\text{com}}^0 (C) - \Delta H_{\text{com}}^0 (A_a B_b C_c)$$

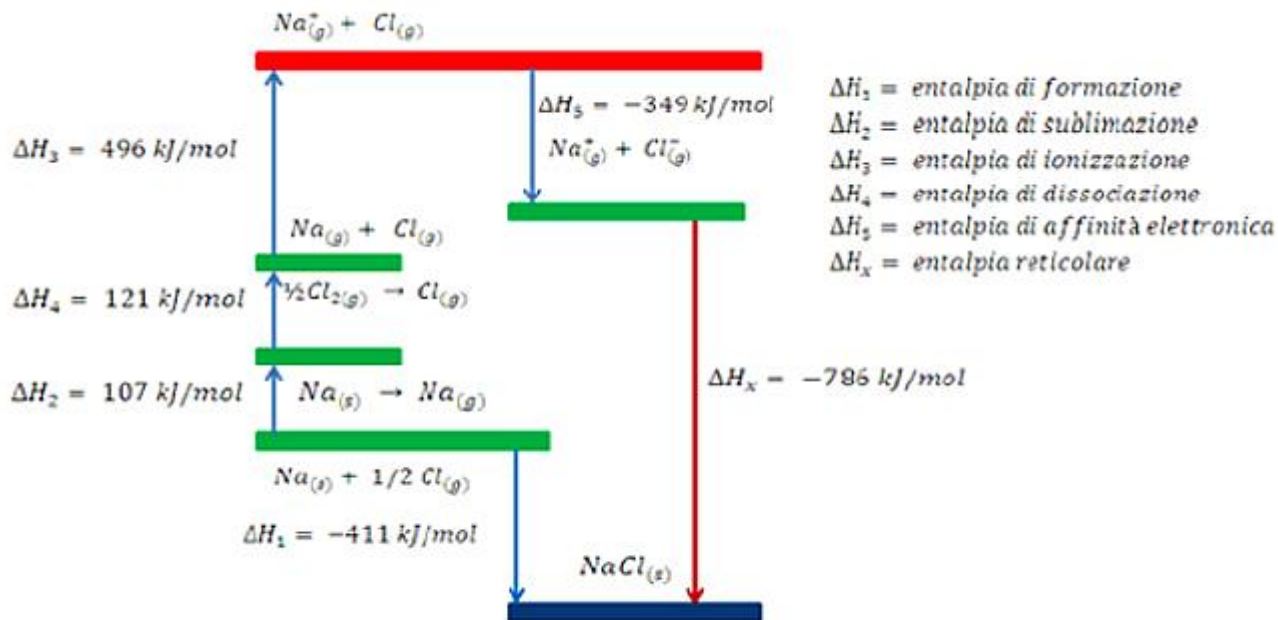
Entalpie standard di formazione di alcuni composti a 25⁰C e 1 Atm.

Composti

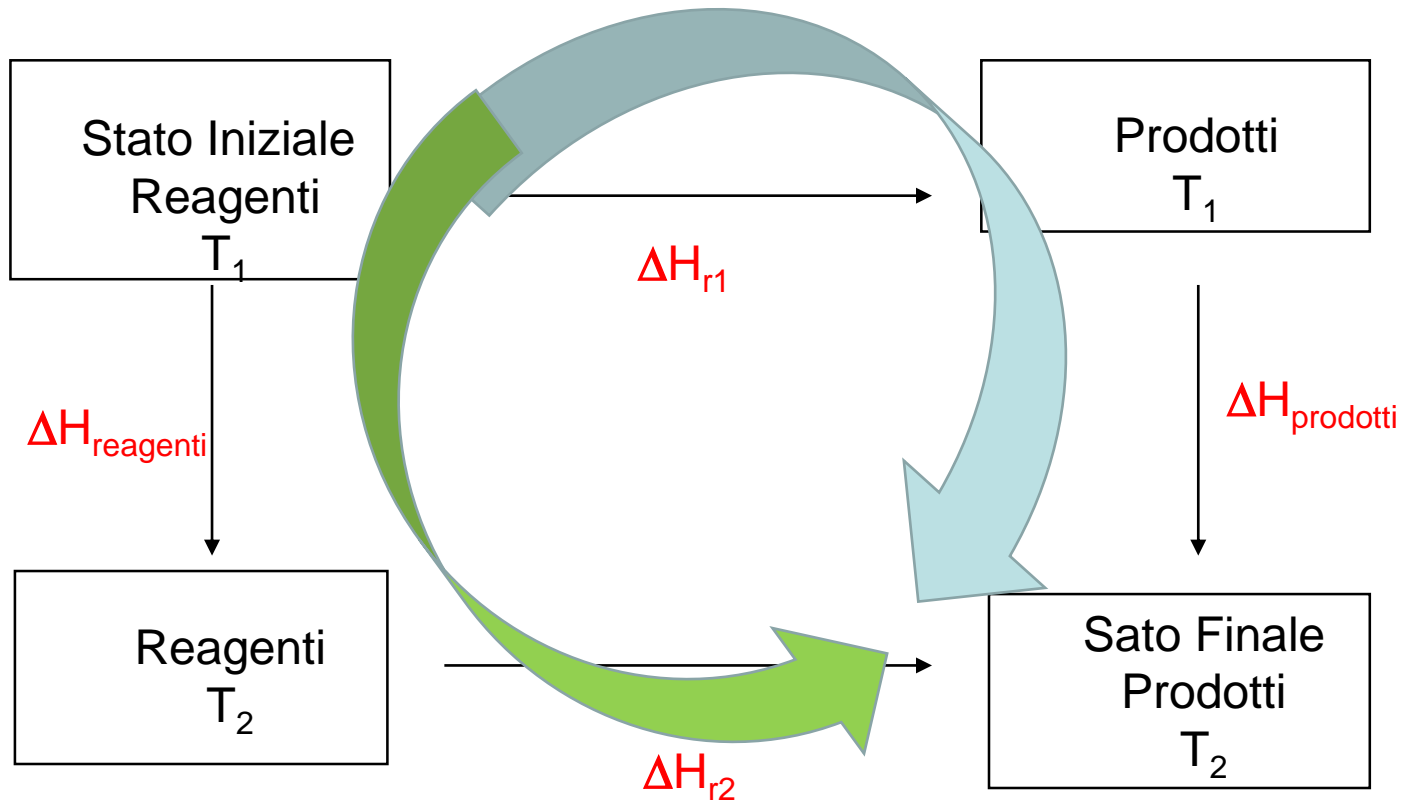
AgBr(s)	-100.4	CaCl ₂ (s)	-795.8	H ₂ O(g)	-241.8	NH ₄ NO ₃ (s)	-365.6
AgCl(s)	-127.1	CaCO ₃ (s)	-1206.9	H ₂ O(l)	-285.8	NO(g)	+90.2
AgI(s)	-61.8	CaO(s)	-635.1	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	NO ₂ (g)	+33.2
AgNO ₃ (s)	-124.4	Ca(OH) ₂ (s)	-986.1	H ₂ S(g)	-20.6	N ₂ O ₄ (g)	+9.2
Ag ₂ O(s)	-31.0	CaSO ₄ (s)	-1434.1	H ₂ SO ₄ (l)	-814.0	NaCl(s)	-411.2
Al ₂ O ₃ (s)	-1675.7	CdCl ₂ (s)	-391.5	HgO(s)	-90.8	NaF(s)	-573.6
BaCl ₂ (s)	-858.6	CdO(s)	-258.2	KBr(s)	-393.8	NaOH(s)	-425.6
BaCO ₃ (s)	-1216.3	Cr ₂ O ₃ (s)	-1139.7	KCl(s)	-436.7	NiO(s)	-239.7
BaO(s)	-553.5	CuO(s)	-157.3	KClO ₃ (s)	-397.7	PbBr ₂ (s)	-278.7
BaSO ₄ (s)	-1473.2	Cu ₂ O(s)	-168.6	KClO ₄ (s)	-432.8	PbCl ₂ (s)	-359.4
CCl ₄ (l)	-135.4	CuS(s)	-53.1	KNO ₃ (s)	-494.6	PbO(s)	-219.0
CHCl ₃ (l)	-134.5	Cu ₂ S(s)	-79.5	MgCl ₂ (s)	-641.3	PbO ₂ (s)	-277.4
CH ₄ (g)	-74.8	CuSO ₄ (s)	-771.4	MgCO ₃ (s)	-1095.8	PCl ₃ (g)	-287.0
C ₂ H ₂ (g)	+226.7	Fe(OH) ₃ (s)	-823.0	MgO(s)	-601.7	PCl ₅ (g)	-374.9
C ₂ H ₄ (g)	+52.3	Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2	Mg(OH) ₂ (s)	-924.5	SiO ₂ (s)	-910.9
C ₂ H ₆ (g)	-84.7	Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	MgSO ₄ (s)	-1284.9	SnO ₂ (s)	-580.7
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	HBr(g)	-36.4	MnO(s)	-385.2	SO ₂ (g)	-296.8
CH ₃ OH(l)	-238.7	HCl(g)	-92.3	MnO ₂ (s)	-520.0	SO ₃ (g)	-395.7
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	HF(g)	-271.1	NH ₃ (g)	-46.1	ZnI ₂ (s)	-208.0
CO(g)	-110.5	HI(g)	+26.5	N ₂ H ₄ (l)	+50.6	ZnO(s)	-348.3
CO ₂ (g)	-393.5	HNO ₃ (l)	-174.1	NH ₄ Cl(s)	-314.4	ZnS(s)	-206.0

Ciclo di Born-Haber (Legge di Hess)

Il **ciclo di Born-Haber**, è un approccio basato sulla legge di Hess e quindi sul fatto che l'entalpia è una funzione di stato, nell'analisi delle energie di reazione. Consiste in uno schema che rappresenta due "cammini" che portano alla formazione di un composto dalla reazione dei suoi componenti allo stato elementare (reazione di formazione) un cammino diretto ed uno che passa attraverso una serie di reazioni intermedie. Può essere applicato a diverse tipi di reazione.



Entalpia di reazione a diverse temperature



$$\Delta H_{r1}(T_1) + \sum n_i C_{p(\text{prodotti})}(T_2 - T_1) = \Delta H_{r2}(T_2) + \sum n_i C_{p(\text{reagenti})}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{r2}(T_2) - \Delta H_{r1}(T_1) = \sum n_i C_{p(\text{prodotti})} - \sum n_i C_{p(\text{reagenti})}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{r2}(T_2) - \Delta H_{r1}(T_1) = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Calcolare l'entalpia molare standard della seguente reazione:



$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^{prodotti} n_i \Delta H_f^0 (\text{prodotti}) - \sum_{i=1}^{reagenti} n_i \Delta H_f^0 (\text{reagenti})$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0 (\text{CO}_{2(g)}) + 2 \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - 2 \Delta H_f^0 (\text{O}_{2(g)}) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_{4(g)})$$

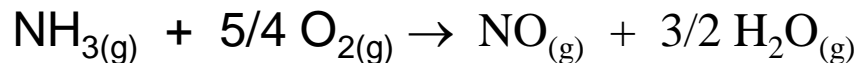
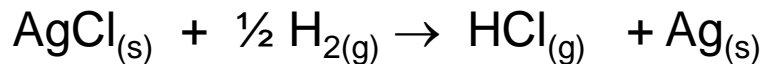
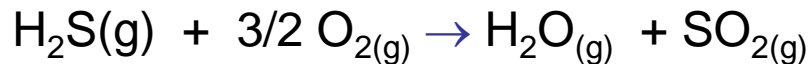
$$= -94.05 \text{ kcal/mol} + 2 (-68.32 \text{ kcal/mol}) - 2(0.00 \text{ kcal/mol}) - (-17.89 \text{ kcal/mol})$$

$$= -212.8 \text{ kcal/mol}$$

Reazione esotermica

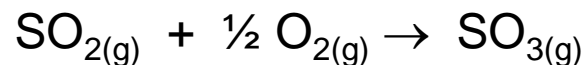
Esercizi da svolgere:

1) Da dati tabulati di entalpie molari standard di formazione a 25 °C, calcolare il calore di reazione a pressione costante e a 25 °C per le seguenti reazioni:



2) Consultando i dati tabellati delle entalpie molari standard di formazione, calcolare il calore di combustione dell'etilene a 25 °C (considerare l'acqua Formata allo stato liquido).

3) A 25 °C e pressione atmosferica, il calore di combustione della $\text{SO}_2(\text{g})$ a partire da zolfo rombico e ossigeno gassoso è -70.96 kcal/mole, mentre per la reazione di combustione:



è stato calcolato a 25 °C $\Delta H_f^0 = -23.49$ kcal/mole. Calcolare il calore di combustione della $\text{SO}_3(\text{g})$ a partire dagli elementi.

Obiettivi minimi

- 1) Definire e capire le funzioni di stato energia interna e entalpia
- 2) Definire come vengono misurate le variazioni di energia in una reazione chimica
- 3) Calcolare l'energia sviluppata in una reazione chimica usando dati tabulati.
- 4) Saper utilizzare la legge di Hess