

Termodinamica

La quantità di materia e di energia nell' universo è costante

Legge di conservazione dell' energia:

Nelle reazioni chimiche e nelle trasformazioni fisiche, non si crea e non si distrugge energia.

Le sostanze che sono coinvolte nelle trasformazioni chimico-fisiche sotto studio sono chiamate **sistema.**

Tutto quello che circonda il sistema viene chiamato **ambiente.**

Il sistema più l' ambiente viene chiamato **universo.**

Funzione di stato

Alcune variabili termodinamiche sono funzioni di stato, esse hanno la proprietà che il loro valore dipende solo dallo stato del sistema ma non dal percorso.

Le variazioni delle funzioni di stato dipendono solo dalla differenza dello stato iniziale e finale e non dal percorso.

Per una variabile termodinamica:

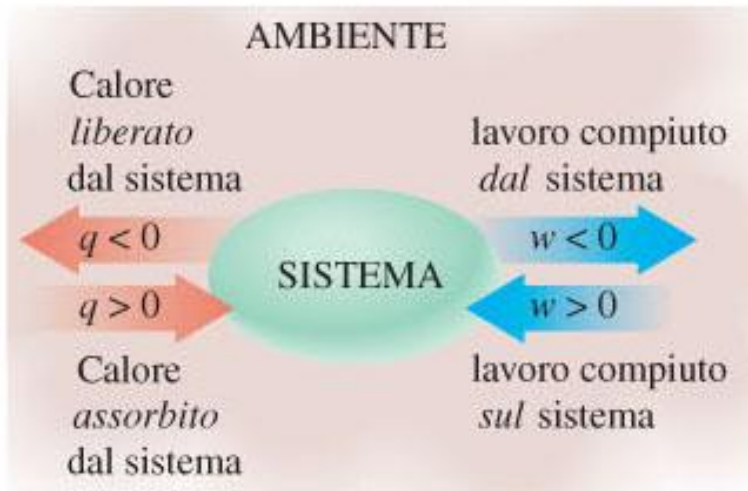
$$\Delta X = X_{\text{finale}} - X_{\text{iniziale}}$$

Variazione di energia interna:

$$\Delta E = E_{\text{fin}} - E_{\text{in}} = q + w$$

q calore scambiato con l'ambiente (- se ceduto + se acquisito)

w lavoro scambiato con l'ambiente (- se compiuto dal sistema
+ se compiuto sul sistema)



Convenzioni per i segni di q e w .

Entalpia : La quantità di calore scambiato da un sistema che subisce una trasformazione chimica o fisica a pressione costante q_p , corrisponde alla variazione de entalpia, ΔH , del processo.

L'entalpia è una funzione di stato.

$$\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}} \quad \text{o} \quad \Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Entalpia standard di una sostanza è nella forma pura più stabile, a 25 °C e 1 atmosfera di pressione.

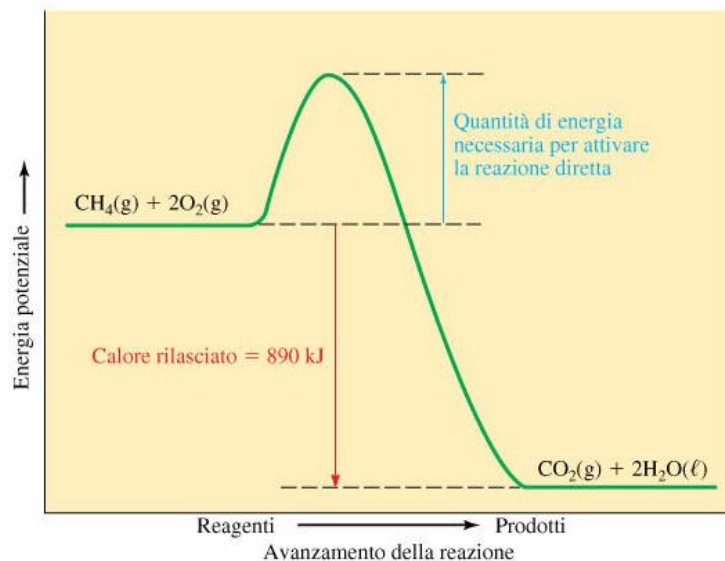


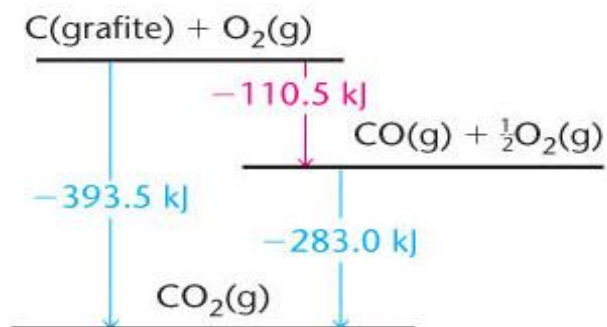
Figura 15-1 La differenza tra l'energia potenziale dei reagenti – una mole di $\text{CH}_4(\text{g})$ e due moli di $\text{O}_2(\text{g})$ – e quella dei prodotti – una mole di $\text{CO}_2(\text{g})$ e due moli di $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ – corrisponde alla quantità di calore liberato in questa reazione *esotermica*, condotta a pressione costante. Per questo motivo, si parla di 890 kJ/mol di reazioni. In questo capitolo vedremo come misurare il calore assorbito o rilasciato e come calcolarlo da altre quantità note. Affinché la reazione possa iniziare, occorre una qualche attivazione, per esempio mediante calore (vedi Paragrafo 16-6). In assenza di tale energia di attivazione, una miscela di CH_4 e O_2 , ad es., può essere conservata a temperatura ambiente per lungo tempo, senza che avvenga alcuna reazione. Nel caso di una reazione *endotermica*, il livello energetico finale è più alto di quello iniziale.

L'entalpia molare standard di formazione ΔH_f° di una sostanza corrisponde alla variazione di entalpia che accompagna la reazione di formazione di una mole della sostanza considerata nel suo stato standard a partire dagli elementi costituenti, anch'essi nel loro stato standard.

Per convenzione, il valore di ΔH_f° (kJ/mol) di tutti gli elementi nel loro stato standard è assunto uguale a zero.

Legge di Hess

La variazione di entalpia di una reazione è la stessa sia che essa avvenga in un unico stadio che attraverso un qualunque serie di stadi.



Qui sopra è riportata una rappresentazione schematica della variazione di entalpia per la reazione $\text{C}(\text{grafite}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$. Il valore di ΔH relativo a ogni stadio tiene conto del numero di moli indicato per ciascuna sostanza.

$$\Delta H_{\text{reaz.}}^{\circ} = \sum n \Delta H_f^{\circ} \text{ prodotti} - \sum n \Delta H_f^{\circ} \text{ reagenti}$$

La **variazione di entalpia standard** di una reazione è uguale alla somma delle entalpie molari standard di formazione dei prodotti, ciascuna moltiplicata per il corrispondente coefficiente stechiometrico, meno la somma delle entalpie molari standard di formazione dei reagenti, ciascuna moltiplicata per il proprio coefficiente.

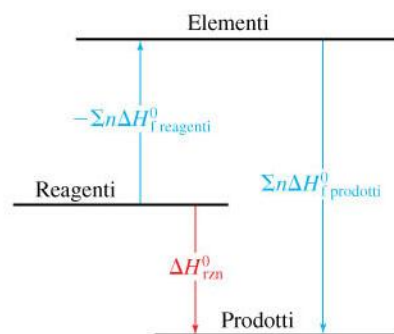


Figura 15-4 Rappresentazione schematica della Legge di Hess. La freccia rossa rappresenta il percorso diretto dai reagenti ai prodotti. La serie di frecce blu definisce un cammino (ipotetico), che prevede la trasformazione dei reagenti in elementi, seguita da una conversione di quest'ultimi nei prodotti – tutti nel loro stato standard.

Definizione di entalpia in funzione di E, P e V

$$H = E + PV$$

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

A pressione costante

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

Entropia

La funzione di stato termodinamica entropia S , è una misura del grado di disordine di un sistema.

L'entropia dell'universo aumenta sempre, durante un processo spontaneo.

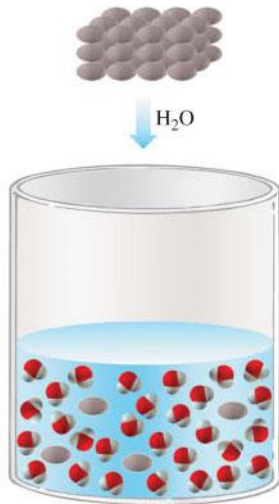
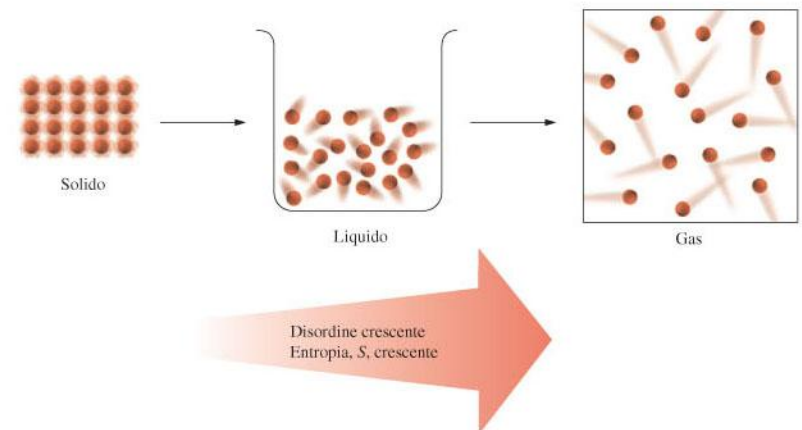


Figura 15-10 Non appena le particelle lasciano il cristallo per passare in soluzione, si dispongono in modo più disordinato. Questo aumento del disordine favorisce la solubilizzazione del solido cristallino.

Figura 15-11 Se si considera, a titolo di esempio, il passaggio di stato da solido a liquido a gas, le particelle si disporranno in modo progressivamente meno ordinato (cioè più disordinato) e conseguentemente l'entropia del sistema aumenterà.



$$\Delta S^{\circ} = \sum n \Delta S_f^{\circ} (prodotti) - \sum n \Delta S_f^{\circ} (reagenti)$$



(a) Rubinetto chiuso



(b) Rubinetto aperto

Figura 15-12 (a) Campione di gas nel quale tutte le molecole di un tipo di gas sono in un bulbo mentre quelle del secondo tipo di gas sono nell'altro. (b) Campione di gas contenente lo stesso numero di molecole di ciascun tipo di gas del caso (a), ma con i due gas mescolati statisticamente nei due bulbi. Il campione (b) è caratterizzato da un maggior grado di disordine (entropia più alta) e quindi da una più alta probabilità.

Energia libera.

Energia libera di **Gibbs** $G = H - TS$

La variazione dell'energia libera di Gibbs a pressione e temperatura costanti è:

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

Essa determina la spontaneità di un processo chimico-fisico.

$\Delta G > 0$ Processo non spontaneo

$\Delta G = 0$ Sistema in equilibrio

$\Delta G < 0$ Processo spontaneo.

$$\Delta G^{\circ} = \sum n \Delta G_f^{\circ} (prodotti) - \sum n \Delta G_f^{\circ} (reagenti)$$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = \Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} + RT \ln Q$$

$\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}}$: Variazione di Energia libera standard

$$\Delta G_{\text{reaz}} = 0 \quad \text{Sistema in equilibrio}$$

$$0 = \Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} + RT \ln K$$

$$-\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}} = RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_{\text{reaz}}}{RT}}$$

Facendo uso della relazione

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

$$K = e^{-\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{reaz}}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^{\circ}_{\text{reaz}}}{R}}$$