

# Termodinamica

Scienza che studia le relazioni tra il calore e le altre forme di energia coinvolte in un processo fisico o chimico

La termodinamica fa uso di modelli astratti per rappresentare sistemi e processi reali  $\Rightarrow$  terminologia specifica

## SISTEMA:

La porzione di universo in cui si concentra l'attenzione in un esperimento  $\Rightarrow$  il sistema che subisce la variazione che è oggetto di studio (es. recipiente di reazione)

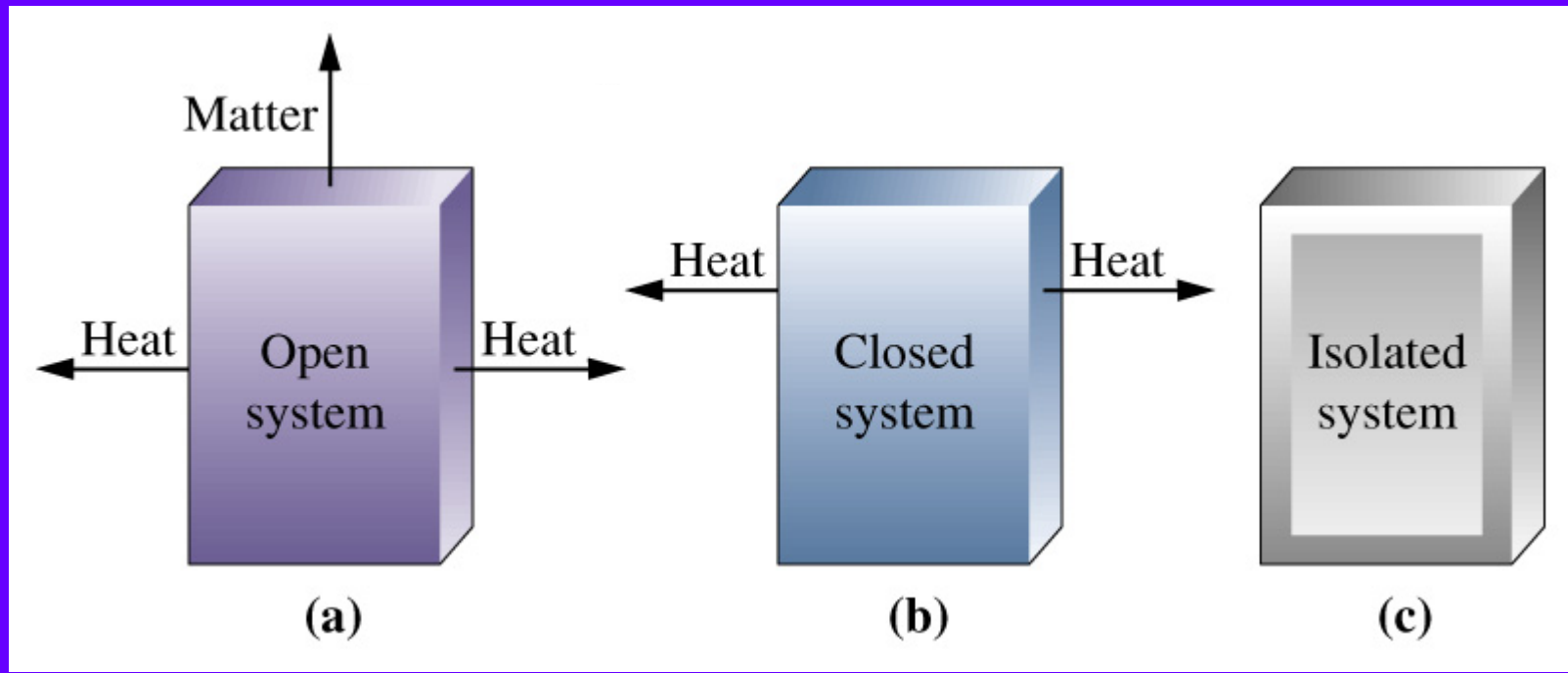
## AMBIENTE:

Il resto dell'universo, o meglio la porzione di universo che può scambiare energia con il sistema (in genere ci si limita alla parte circostante)

## SISTEMA:

La porzione di universo in cui si concentra l'attenzione in un esperimento  $\Rightarrow$  il sistema che subisce la variazione che è oggetto di studio (es. recipiente di reazione)

## TIPI DI SISTEMA



Sistema aperto

Sistema chiuso

Sistema isolato

Energia:  
*capacità di un sistema  
a compiere lavoro*

*energia potenziale  
energia cinetica  
energia termica  
energia elettrica  
energia nucleare  
etc.*

L'**energia potenziale** è l'energia associata ad un oggetto in virtù della sua posizione rispetto ad un certo punto di riferimento.

L'**energia cinetica (termica)** è l'energia associata ad un oggetto (insieme di particelle) in movimento.

Si ha **lavoro** quando una forza agisce su un oggetto lungo una certa distanza

Unità di misura:  $(\text{Kg m s}^{-2}) \text{ m} \equiv \text{Kg m}^2 \text{ s}^{-2} \equiv \text{JOULE}$

Il Joule è l'unità di misura dell'energia nel SI  
(piuttosto piccola)

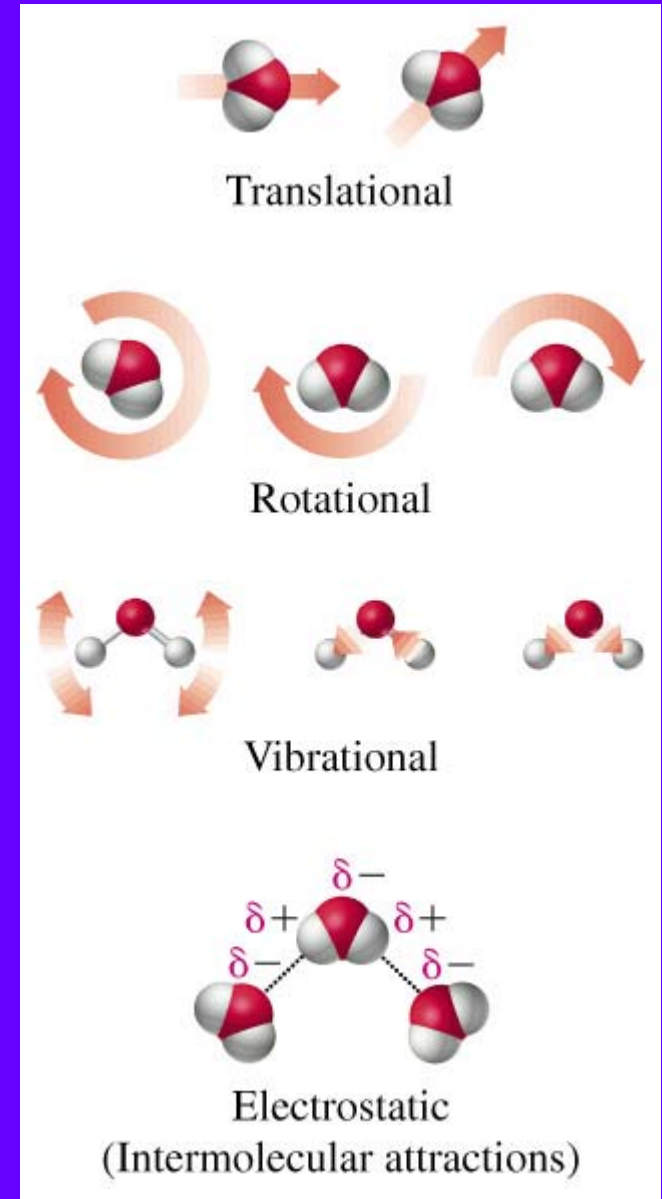
In chimica è spesso usata un'unità non SI, la *caloria*, originariamente definita come la quantità di energia richiesta per aumentare la temperatura di un grammo di acqua di un grado Celsius.

Attualmente è definita:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

L'energia interna è l'energia totale (cinetica + potenziale) associata ai movimenti (cinetica) ed alle posizioni (potenziale) relative delle molecole, atomi, elettroni del sistema

L'energia interna  $U$  è una funzione di stato cioè è una proprietà che dipende esclusivamente dallo stato attuale del sistema ed è completamente determinato da alcune variabili del sistema ( $T$  e  $P$ ) ed è indipendente da ogni precedente storia del sistema



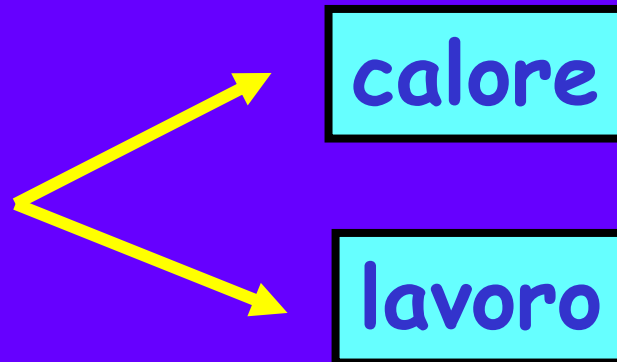
Quando un sistema subisce una trasformazione da uno stato all'altro la variazione di energia interna è uguale alla differenza dei valori finale ed iniziale:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

e non dipende da come il processo è stato eseguito.

Generalmente si è interessati alle **variazioni** dell'energia interna piuttosto che al suo valore assoluto. Tali variazioni sono determinate misurando lo scambio di energia tra il sistema in esame e l'ambiente che lo circonda.

Ci sono due modi in cui l'energia può essere scambiata tra il sistema e l'ambiente



E' importante notare che mentre l'energia interna è una proprietà di un dato sistema, **calore** e **lavoro** non lo sono. Un sistema contiene energia interna ma non calore o lavoro. Questi sono invece i mezzi con cui il sistema scambia energia con l'ambiente ed esistono solo durante un cambiamento del sistema

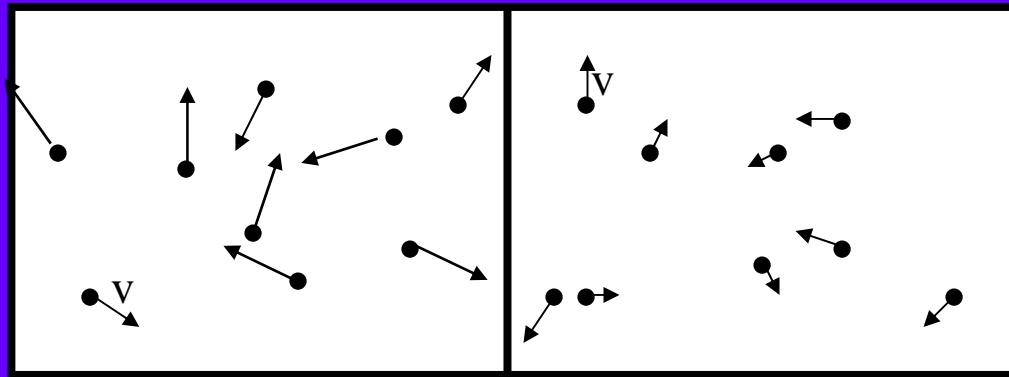
Il calore è l'energia che passa in un sistema o fluisce da esso in seguito ad una differenza di temperatura fra il sistema ed il suo ambiente.

Il calore fluisce da una regione a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa; il flusso di calore si ferma quando le temperature diventano uguali.

(N.B. il calore non è una sostanza ma una modalità con cui viene scambiata l'energia)

# Interpretazione microscopica dello scambio di calore

Il flusso di energia legato al calore può essere spiegato con la teoria cinetica



1

2

$$u \propto \sqrt{T}$$

$$u_1 > u_2$$

Il calore fluisce da 1→2

Il calore è indicato con  $q$

$$q > 0$$

calore assorbito dal sistema

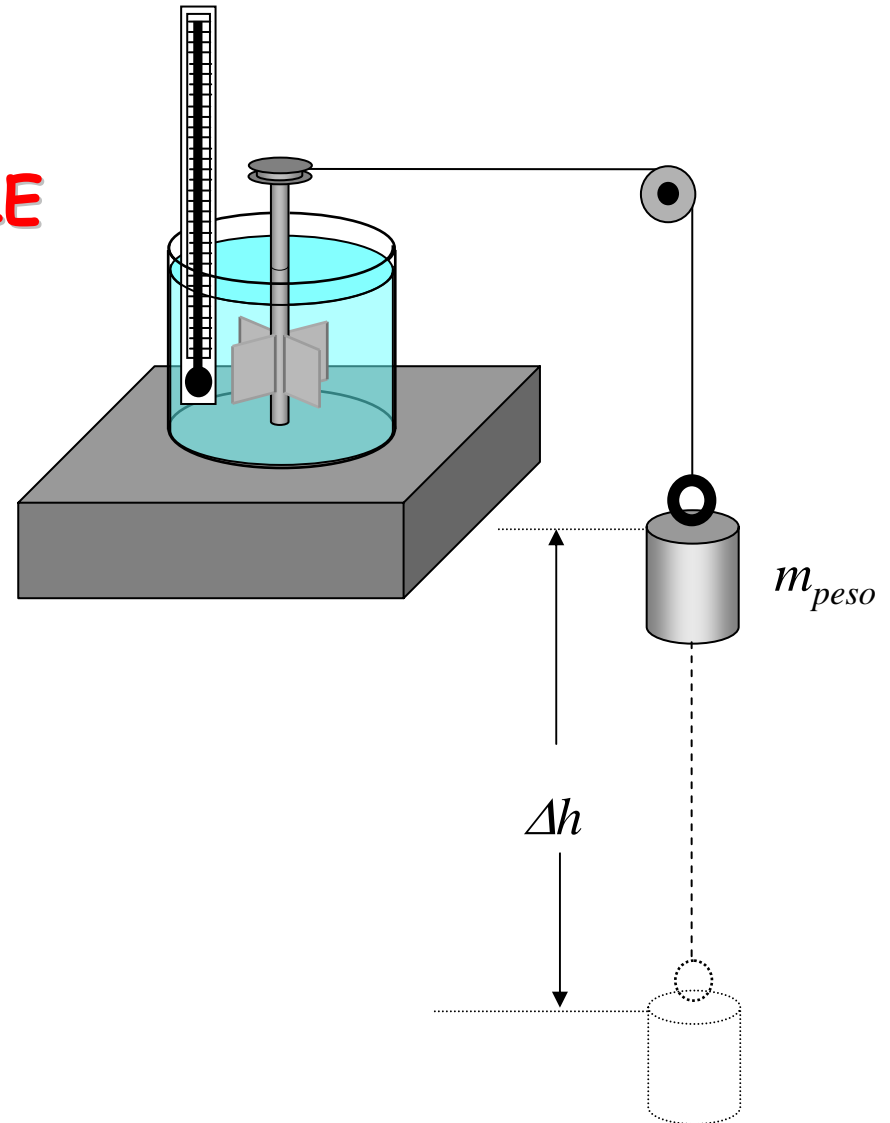
$$q < 0$$

calore ceduto dal sistema



# Equivalenza tra calore e lavoro

## ESPERIMENTO DI JOULE (1843)



*Calore e lavoro meccanico  
sono due forme di  
ENERGIA*

Il trasferimento di energia come lavoro è lo scambio di energia che si verifica quando una forza **F** sposta un oggetto di una distanza **d**

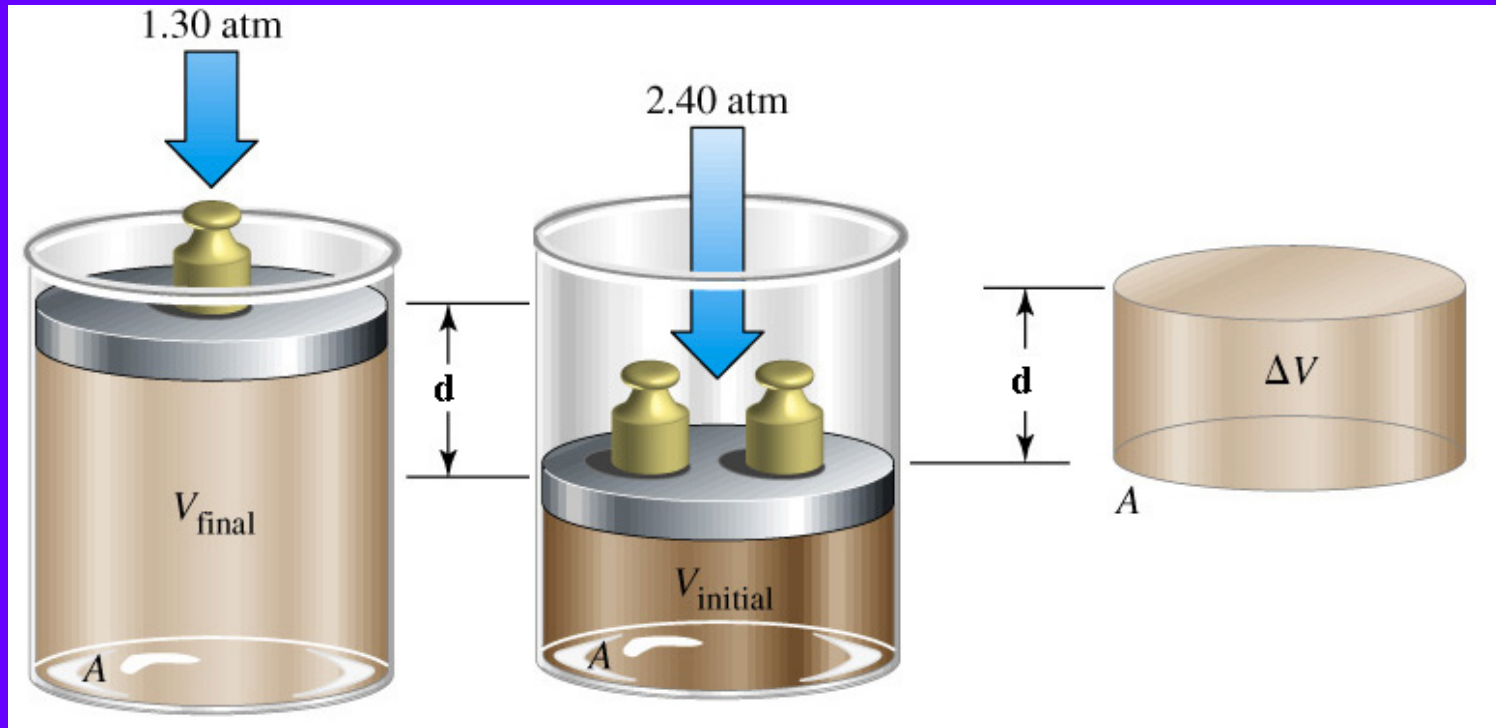
$$w = F \times d$$

Si usa la convenzione termodinamica:

- $w > 0$       lavoro è fatto dall'ambiente sul sistema
- $w < 0$       lavoro è svolto dal sistema sull'ambiente

In chimica ci si interessa principalmente a variazioni di volume di un recipiente contenente una o più sostanze, eventualmente reagenti

Consideriamo ad esempio un cilindro dotato di un pistone mobile (senza attrito) e calcoliamo il lavoro fatto sul sistema comprimendo il pistone di una forza  $F$  spostandolo di una distanza  $d$



$$w = -F \times d = -\left(\frac{F}{A}\right) \times (A \times d) = -P \Delta V$$

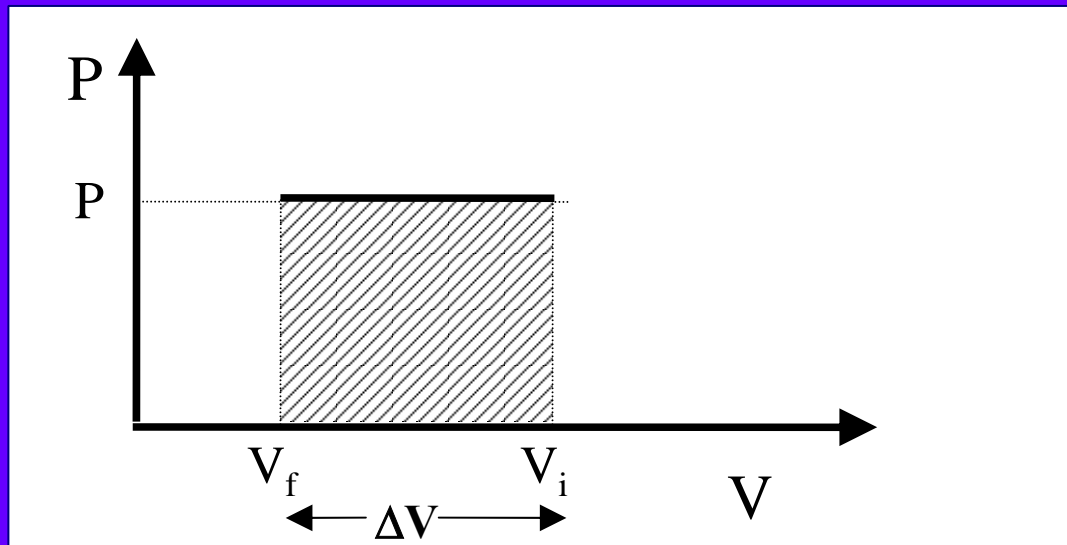
Il segno negativo è necessario per rispettare la convenzione che il lavoro fatto sul sistema sia positivo tenendo conto che

compressione	$\Delta V < 0$	$w > 0$	lavoro fatto sul sistema
espansione	$\Delta V > 0$	$w < 0$	lavoro eseguito dal sistema

e ricordando che  $\Delta V = V_f - V_i$

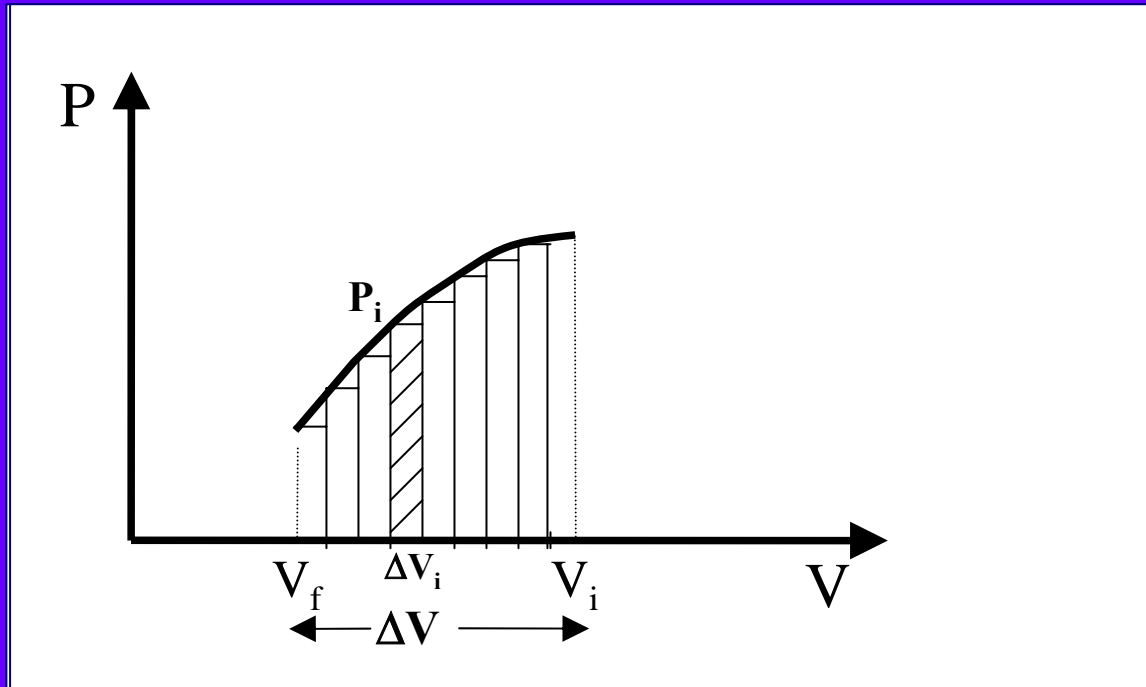
Se riportiamo in un grafico  $P$  in funzione di  $V$ ,  $P\Delta V$  è l'area sotto  $P(V)$ .

Se la forza applicata è costante la pressione  $P$  è anche costante e quindi tale area è un rettangolo



$$w = -P\Delta V$$

In generale, se  $P$  varia con  $V$  bisogna ricorrere al concetto di integrale



Dividiamo  $\Delta V$  in  $N$  intervalli uguali  $\Delta V_i$  per ogni intervallo  $w_i = -P_i \Delta V$

$$w = - \sum_i^N P_i \Delta V_i$$

$$w = - \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \sum_i P_i \Delta V_i \right) = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

Abbiamo visto che esiste una funzione energia interna ed è una funzione di stato.

Questo si traduce nel primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = q + w$$

e corrisponde al principio di conservazione dell'energia

## I° principio della termodinamica:

*L'energia si conserva: si trasforma da una forma ad un'altra, ma la somma dell'energia nelle varie forme rimane costante.*

Tale principio può essere espresso dicendo che  $U$  è una funzione di stato. Si noti che, benchè  $\Delta U = q + w$  sia una funzione di stato,  $q$  e  $w$ , presi singolarmente, non sono funzioni di stato

In particolare nel caso di una trasformazione a pressione costante, essendo  $w = -P\Delta V$ :

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

Per un processo che avviene a volume costante, ad esempio in un recipiente chiuso, si ha  $w=0$  e quindi la variazione di energia interna è proprio uguale al calore messo in gioco a volume costante

$$\Delta U = q_V$$

Gli esperimenti a volume costante non sono in genere molto comuni, si opera più spesso a pressione costante. In queste condizioni il calore assorbito o sviluppato sarà diverso dalla variazione di energia interna.

Si definisce quindi una **nuova funzione di stato**

## ENTALPIA H

$$H = U + PV \quad \text{unità di misura} \rightarrow \text{Joule}$$

L'entalpia è una funzione di stato perchè lo sono U, P e V.



$$H=U+ PV$$

L'entalpia è utile in quanto direttamente legata al calore scambiato in un processo a pressione costante  $q_p$

A pressione costante si ha infatti:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_f - H_i = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i) \\ &= \Delta U + P\Delta V\end{aligned}$$

Ma per la prima legge della termodinamica a  $P$  costante si ha  $\Delta U = q_p - P\Delta V$  e quindi:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p - \cancel{P\Delta V} + \cancel{P\Delta V} = q_p$$

Ovvero, la variazione di entalpia è uguale al calore scambiato in un processo a pressione costante. Si noti che questa situazione è la più comune in chimica: ad esempio quando una reazione avviene in un recipiente aperto alla pressione costante di un'atmosfera.

# TERMOCHIMICA

È quella parte della termodinamica che studia la quantità di calore assorbito o sviluppato nelle **reazioni chimiche**.

Consideriamo un sistema in cui avviene una reazione chimica, inizialmente alla stessa temperatura dell'ambiente. Quando la reazione inizia la temperatura varia.

Si possono avere due casi:

1. La temperatura del sistema si abbassa e si ha un flusso di calore dall'ambiente al sistema. Il calore è **assorbito** dal sistema e quindi  $q > 0$
2. La temperatura del sistema aumenta e si ha un flusso di calore dal sistema all'ambiente. Il calore è **ceduto** dal sistema e quindi  $q < 0$ .

In entrambi i casi dopo la fine della reazione, in seguito al flusso di calore, sistema ed ambiente ritornano all'**equilibrio termico**

Il **calore di reazione** è il valore di  $q$  richiesto per riportare il sistema alla temperatura iniziale ovvero, il calore scambiato tra il sistema in cui si ha la reazione e l'ambiente a temperatura costante

Una reazione è inoltre classificata come

**endotermica** se si ha assorbimento di calore  $q > 0$  raffreddamento

**esotermica** se si ha sviluppo di calore  $q < 0$  riscaldamento

Esempi:

Reazione esotermica:



$q = -890 \text{ kJ}$  per 1 mole di  $\text{CH}_4$

Reazione endotermica:



$q = +11,8 \text{ kJ}$  per 1 mole di  $\text{NaHCO}_3$

$q$  è una proprietà estensiva !!!

## Calore di reazione ed entalpia

Il calore di reazione dipende dalle condizioni in cui avviene la reazione. Generalmente una reazione avviene in un recipiente aperto a pressione atmosferica costante. Il calore di reazione viene quindi assunto in queste condizioni ed indicato con  $q_p$

Per quanto visto prima esso è uguale alla variazione di entalpia della reazione

$$q_p = \Delta H = H_f - H_i$$

in cui

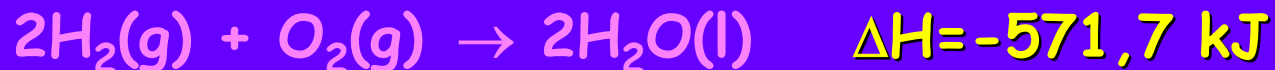
$$\Delta H = H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$$

È a volte detta **entalpia di reazione**

Per equazione termochimica si intende un'equazione chimica a cui è data un'interpretazione molare ed aggiunta l'indicazione dell'entalpia di reazione



È importante indicare gli stati fisici delle sostanze perché possono alterare il  $\Delta H$ . Ad esempio:



Si noti che il  $\Delta H$  si riferisce al numero di moli indicate dai coefficienti stechiometrici.

Valgono quindi la seguenti regole:

1. Se l'equazione viene moltiplicata per un dato fattore il nuovo  $\Delta H$  si ottiene dal vecchio moltiplicandolo per lo stesso fattore

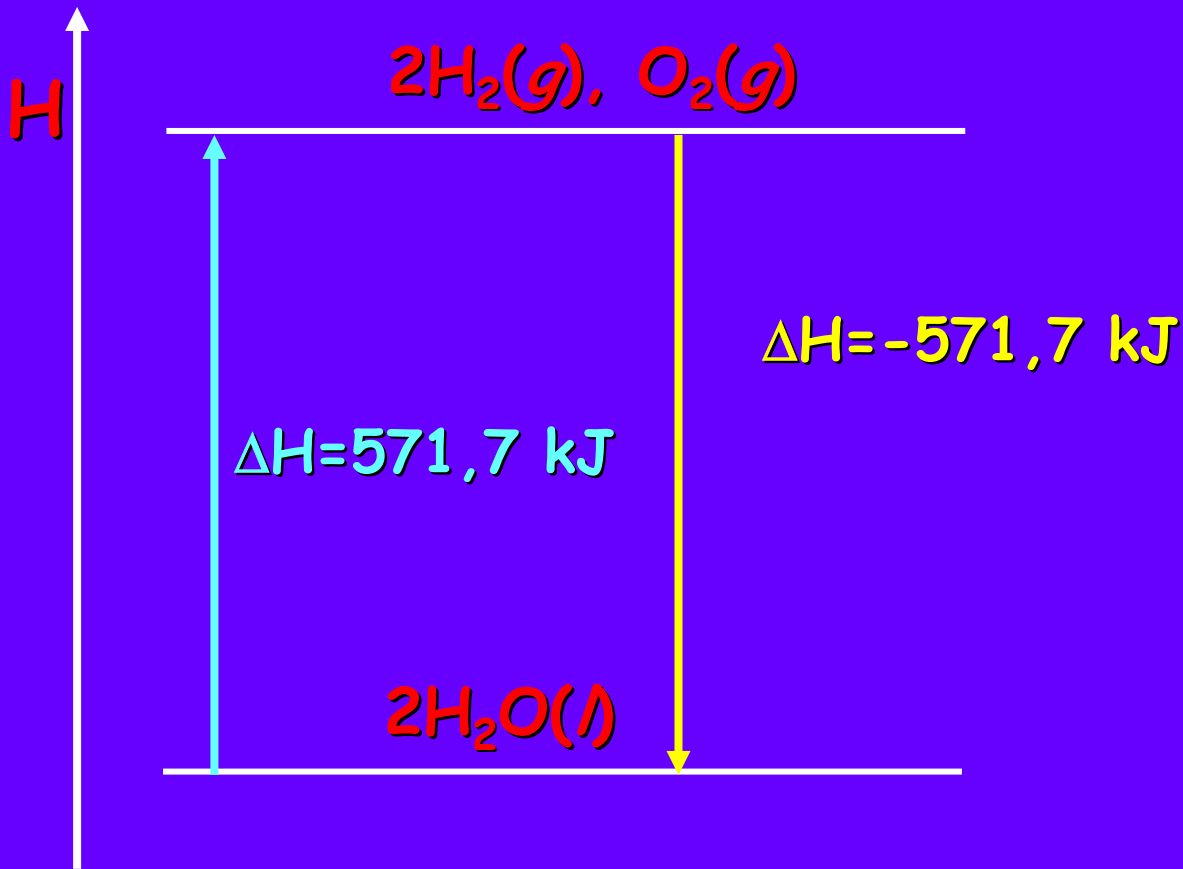
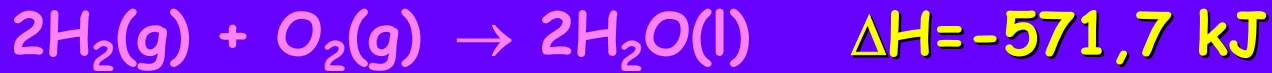


(dipende dal fatto che l'entalpia è una proprietà estensiva)

2. Se si inverte l'equazione chimica il valore di  $\Delta H$  cambia di segno



## Diagrammi entalpici



# STECIOMETRIA E CALORE DI REAZIONE

Il metodo usato per risolvere i problemi stechiometrici può essere usato per i problemi che implicano quantità di calore. La quantità di calore sviluppato o assorbito dipende infatti dalla quantità dei reagenti.

Esempio: Data l'equazione termochimica



Quanto calore si può ottenere da 10,0 g di metano assumendo che l'ossigeno sia in eccesso?

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{10,0 \text{ g}}{16,0 \text{ g/mol}} = 0,625 \text{ mol}$$

da cui si può calcolare il calore ottenuto

$$q = 0,625 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \times \frac{-890,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}_{\text{CH}_4}} = -556 \text{ kJ}$$





Quanto metano è necessario per produrre 1000 kJ ?

$$n_{\text{CH}_4} = -1000 \cancel{\text{kJ}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{CH}_4}}{-890,3 \cancel{\text{kJ}}} = 1,123 \text{ mol}_{\text{CH}_4}$$

$$\text{massa}_{\text{CH}_4} = 1,123 \text{ mol} \times 16,0 \text{ g/mol} = 18,0 \text{ g}$$

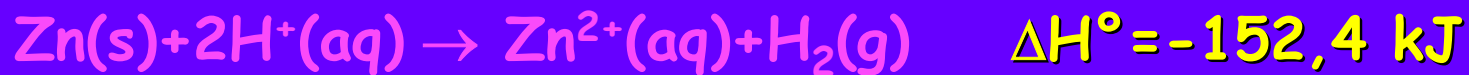
## Calcolo del $\Delta U$

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

Se le reazioni coinvolgono solo liquidi e solidi si ha solo una minima variazione di volume, perchè la densità di tutte le specie coinvolte, contenenti gli stessi atomi, sono grandi e simili  $\Rightarrow \Delta U \approx \Delta H$

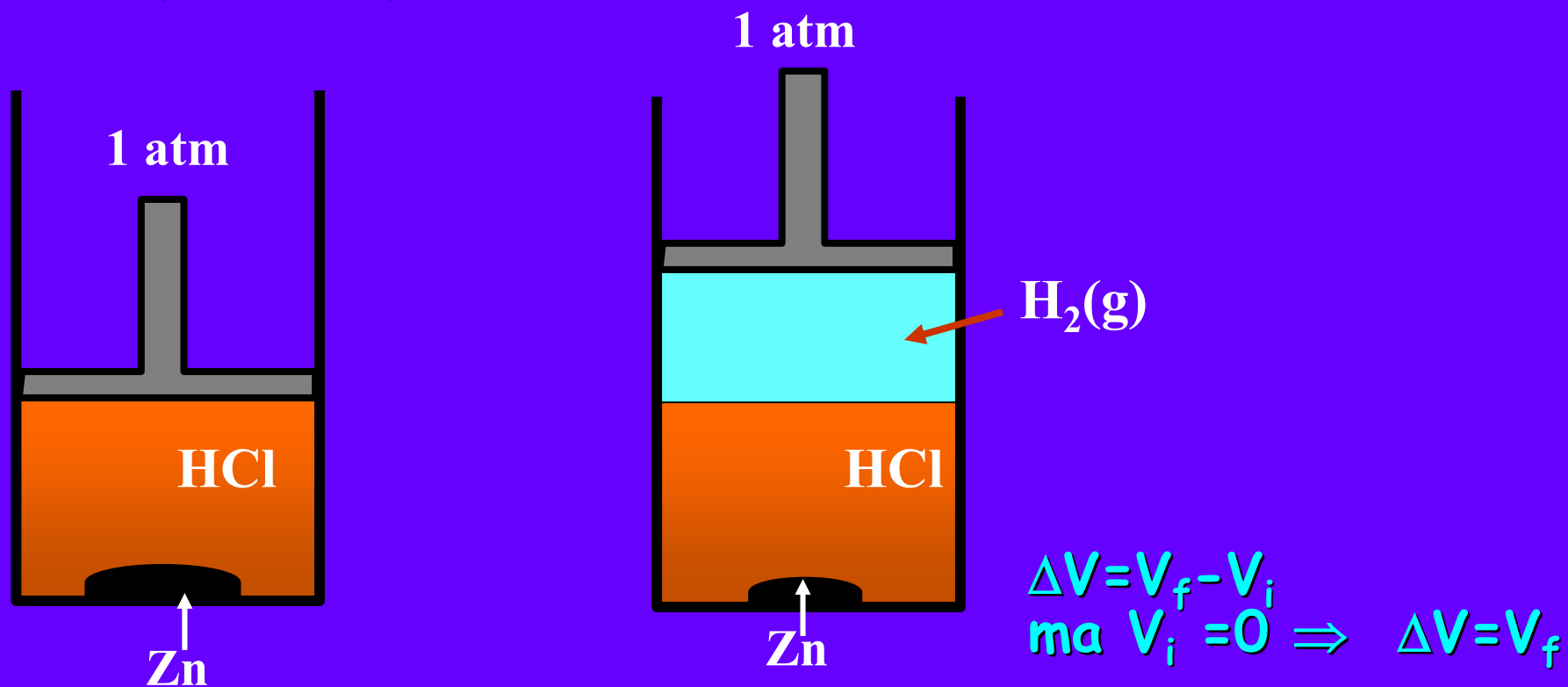
Se le reazioni coinvolgono anche gas bisogna prendere in considerazione il lavoro connesso alla variazione di volume.

Si consideri ad esempio la reazione



Calcolare il  $\Delta U$  della reazione fatta avvenire in un recipiente aperto alla pressione di 1 atm e a 25°C usando una mole di Zn

Il problema si risolve notando che l'idrogeno gassoso aumenta il volume del sistema che deve quindi compiere un lavoro contro la pressione atmosferica. Possiamo immaginare la presenza di un pistone mobile sopra il recipiente di reazione:



A pressione costante si ha:

$$\Delta U = q + w = q_p - P\Delta V$$

Lavoro svolto dal sistema

$\Delta V$  può essere calcolato dalla legge dei gas ideali

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L atm}/(\text{K mol}) \times 298 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = 24,5 \text{ L}$$

Si ha quindi

$$\Delta U = -152 \text{ kJ} - \underbrace{(1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}) \times (24,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)}_{2,47 \cdot 10^3 \text{ J}} = -152 - 2,47 = -154,9 \text{ kJ}$$

$$2,47 \cdot 10^3 \text{ J}$$

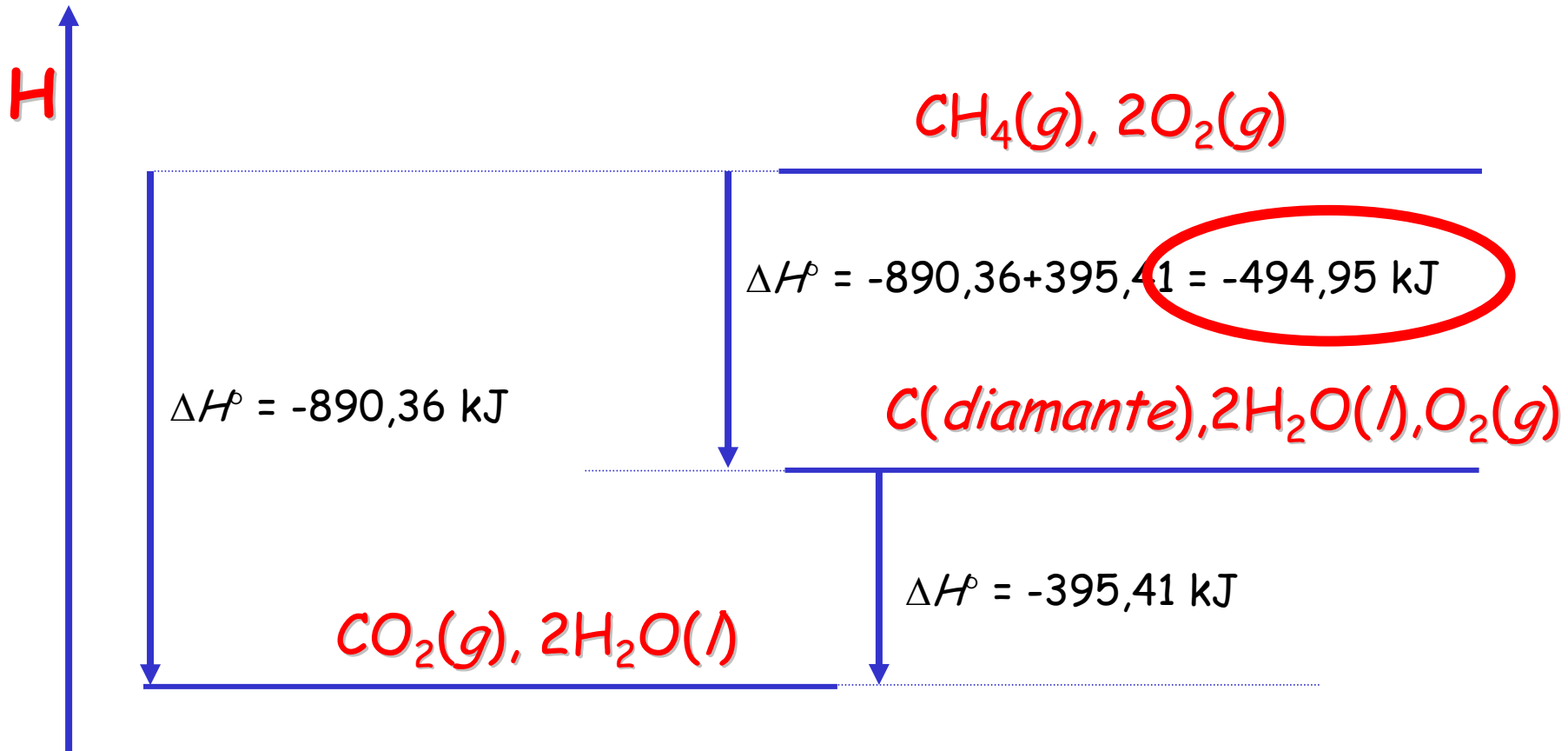
$$\begin{aligned} 1 \text{ L} &= 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \text{Pa} &= \text{Kg}/(\text{ms}^2) \\ \text{J} &= \text{Kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 \end{aligned}$$

# Legge di Hess

Per un'equazione chimica che può essere scritta come la somma di due o più stadi la variazione di entalpia per l'equazione totale è uguale alla somma delle variazioni di entalpia per gli stadi singoli.

È una conseguenza diretta del fatto che l'entalpia è una funzione di stato

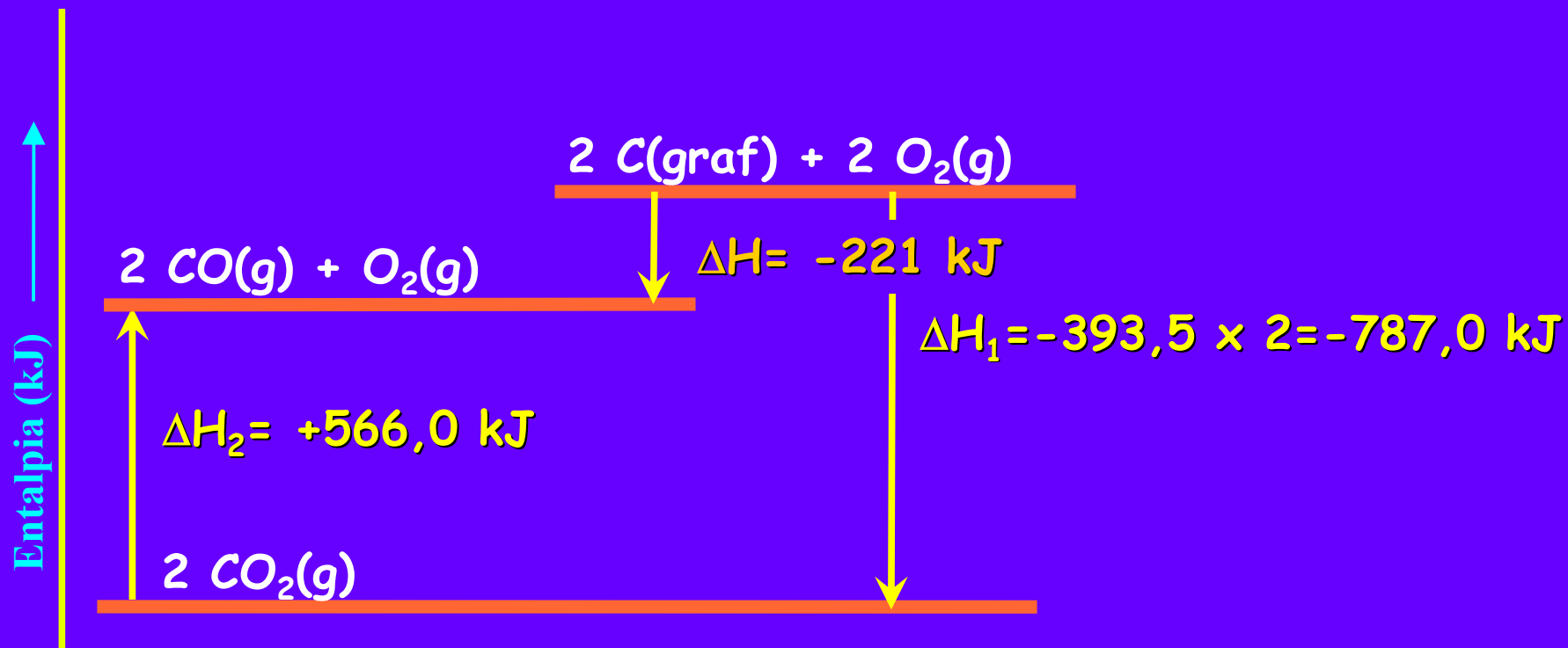
Non importa come si arriva dai reagenti a prodotti ( in uno o più stadi) la variazione di entalpia per una data reazione chimica è la stessa.



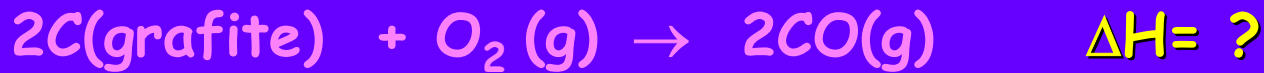
Esempio: Si può considerare che la reazione con  $\Delta H$  ignoto:



avvenga in due stadi di cui sono noti i  $\Delta H$



## Ricapitolando la reazione iniziale



Può essere ottenuta dai due stadi



Sommando il primo moltiplicato per due al secondo



In accordo con la legge di Hess il corrispondente  $\Delta H$  può essere ottenuto combinando nella stessa maniera il  $\Delta H$  dei due stadi



Problema: combinare i seguenti dati termochimici



per ottenere il  $\Delta H$  della seguente reazione



Si tratta di combinare le reazioni (1) e (2) moltiplicate per fattori tali (-1 nel caso di inversione) che sommate diano la (3).

Nel nostro caso basta moltiplicare la (1) per due e sommarla alla (2) invertita, cioè moltiplicarla per -1.



$$\Delta H = (-297) \times 2 = -594 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = (+198) \times (-1) = -198 \text{ kJ}$$

---

$$\Delta H = -594 - 198 = -792 \text{ kJ}$$

## Entalpie standard di formazione

La legge di Hess permette di correlare le variazioni di entalpia di tutte le possibili reazioni chimiche a quelle di un certo numero limitato di reazioni di riferimento che sono poi le uniche ad essere tabulate.

Queste reazioni sono le **reazioni di formazione dei composti a partire dagli elementi che li costituiscono**

Le variazioni di entalpia per tali reazioni sono inoltre riportate per certe condizioni standard termodinamiche che corrispondono ad 1 atm di pressione e temperatura specificata (di norma  $25^{\circ}\text{C}$ ).

Sia per i composti che per gli elementi si deve poi far riferimento alla forma più stabile (sia come stato fisico che allotropo) in tali condizioni. Questo è lo **stato standard**.

Un allotropo è una delle due o più forme standard di un elemento nello stesso stato fisico.

Queste condizioni standard vengono indicate con l'apice ° e si scrive  $\Delta H^\circ$  o  $\Delta H^\circ_f$ . Ad esempio per l'acqua la reazione termochimica di formazione è:



Si noti che a 1 atm e 25°C gli stati fisici più stabili di  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  sono gassosi

Alcuni elementi possono esistere in più forme allotropiche e dobbiamo riferirci a quella più stabile a 1 atm e 25°C.

Ad esempio il carbonio ha due forme allotropiche, **grafite** e **diamante**, delle quali la prima è la più stabile a 1 atm e 25°C. Si ha inoltre:

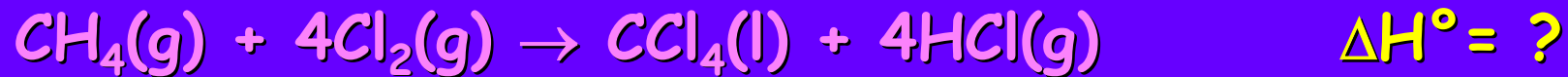


È evidente che l'entalpia di formazione degli elementi nei loro stati standard è zero per definizione.

## Calcolo delle entalpie standard di formazione

Le entalpie standard di formazione possono essere usate per ottenere l'entalpia standard di una qualsiasi reazione utilizzando la legge di Hess.

Ad esempio consideriamo la reazione:



Questa può essere ottenuta come combinazione delle reazioni di formazione dei vari composti implicati (presi con il segno meno se sono reagenti)



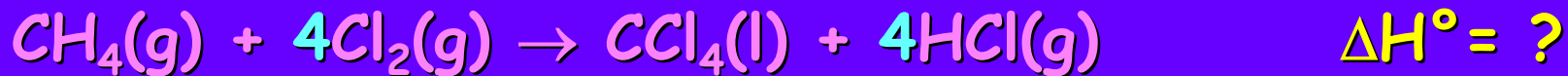
Si noti che non occorre includere il  $\Delta H^\circ_f$  degli elementi che compaiono nella reazione ( $\text{Cl}_2$ ) perchè esso è zero per definizione.

In generale è possibile dimostrare la seguente relazione per il  $\Delta H^\circ$  di una generica reazione

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum m \Delta H^\circ_f (\text{reagenti})$$

in cui  $n$  e  $m$  sono i coefficienti stechiometrici di prodotti e reagenti rispettivamente

Nel caso precedente:

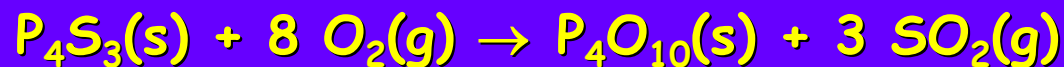


Si avrebbe ad esempio

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= [\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4) + 4\Delta H^\circ_f(\text{HCl})] - [\Delta H^\circ_f(\text{CH}_4) + 4\Delta H^\circ_f(\text{Cl}_2)] = \\ &= [(-139) + 4(-92,3)] - [(-74,9) + 4(0)] = -433 \text{ kJ} \end{aligned}$$

In alcuni casi in cui è nota l'entalpia standard di una reazione ma non l'entalpia standard di formazione di uno dei composti implicati, quest'ultima può essere ricavata dall'equazione generale suddetta esplicitando rispetto al  $\Delta H^\circ_f$  incognito

Esempio: Un fiammifero da cucina contiene  $P_4S_3$ . Quando questo brucia in eccesso di ossigeno esso sviluppa 3667 kJ di calore per mole di  $P_4S_3$  alla pressione costante di 1 atm, secondo la reazione



Sapendo che  $\Delta H^\circ_f(P_4O_{10}) = -2940$  kJ/mol e che  $\Delta H^\circ_f(SO_2) = -296,8$  kJ/mol

si calcoli il  $\Delta H^\circ_f(P_4S_3)$ .

Poichè la reazione avviene con sviluppo di calore questo vuol dire che per la reazione scritta sopra  $\Delta H^\circ = -3667$  kJ.

Per risolvere il problema applichiamo la relazione:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta H^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum m \Delta H^\circ_f (\text{reagenti})$$

che nel nostro caso diventa:

$$\Delta H^\circ = [ \Delta H^\circ_f(P_4O_{10}) + 3 \Delta H^\circ_f(SO_2) ] - [ \Delta H^\circ_f(P_4S_3) + 8 \Delta H^\circ_f(O_2) ]$$

Sostituiamo i valori noti:

$$-3667 = [ -2940 + 3 \times (-296,8) ] - [ \Delta H^\circ_f(P_4S_3) + 8 \times (0) ]$$

Risolviamo quindi per  $\Delta H^\circ_f(\text{P}_4\text{S}_3)$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_f(\text{P}_4\text{S}_3) &= 3667 - [2940 + 3 \times (-296,8)] \\ &= 3667 - 2949 - 890,4 = -163 \text{ kJ}\end{aligned}$$