

# 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)

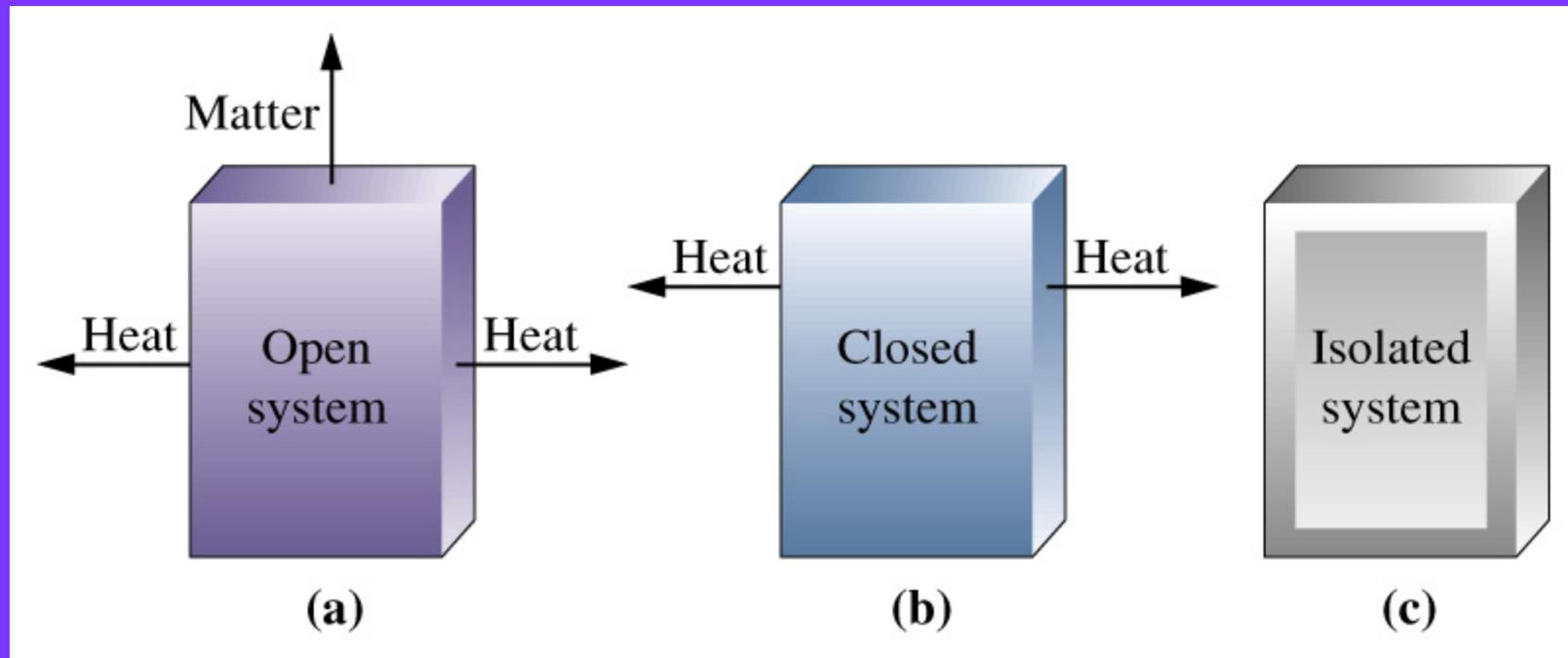
## AMBIENTE:

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)

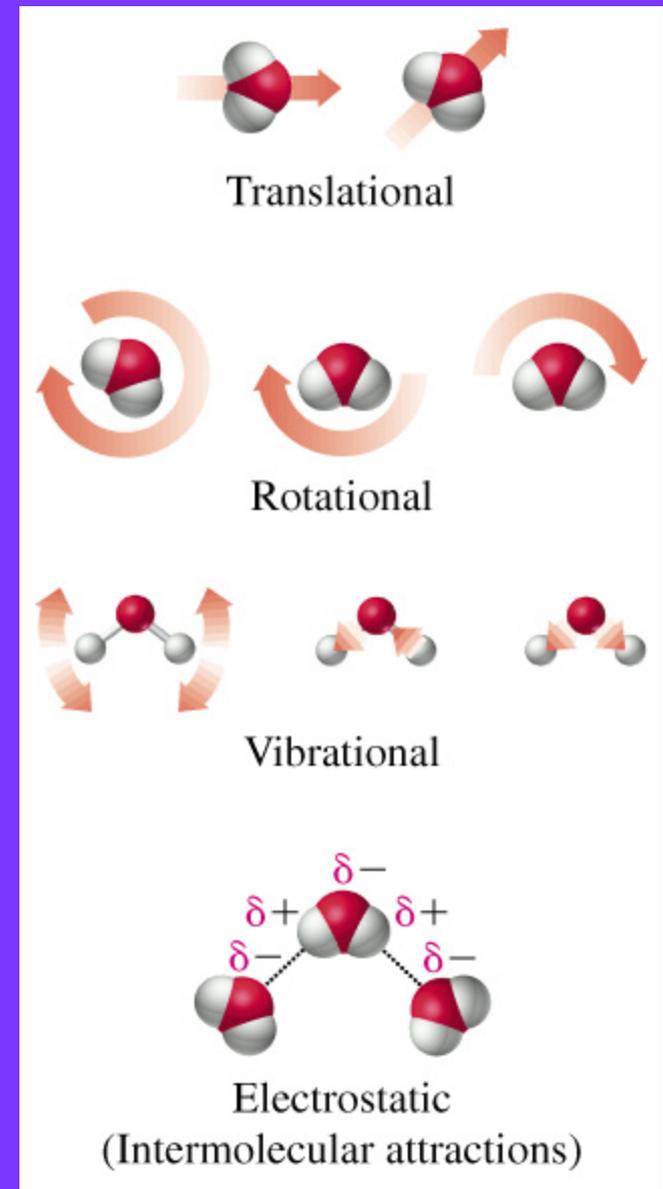
In chimica è spesso usata un'unità non SI, la **caloria**, originariamente definita come la quantità di energia richiesta per aumentare la temperatura di un grammo di acqua di un grado Celsius.

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



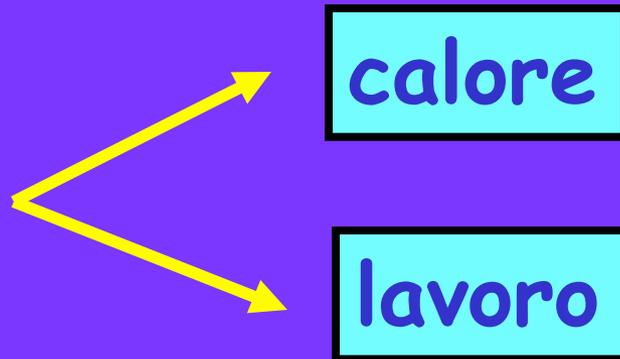
Quando un sistema subisce una trasformazione da uno stato all'altro la variazione di energia interna è uguale alla differenza dei valori finale ed iniziale:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

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



# 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.*

# 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
2. La temperatura del sistema aumenta e si ha un flusso di calore dal sistema all'ambiente. Il calore è **ceduto** dal sistema

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      raffreddamento

**esotermica** se si ha sviluppo di calore      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  $\Delta\text{H}$ . Ad esempio:



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

# Processi spontanei

Un **processo spontaneo** è un processo fisico o chimico che ha luogo senza interventi esterni.

Alcuni esempi di processi spontanei sono:

- Passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo
- Mescolamento di due gas
- Svolgimento di una reazione fortemente esotermica

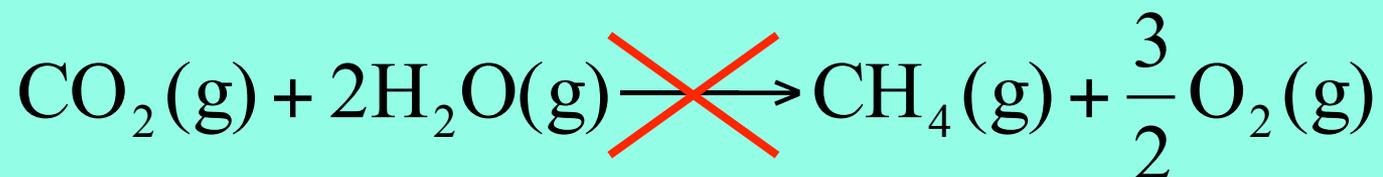
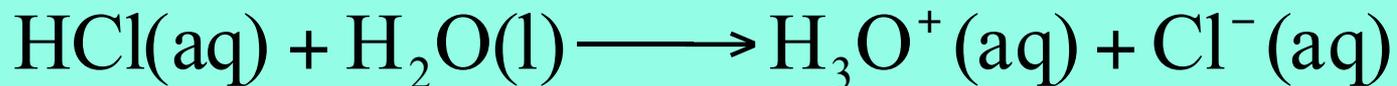
Nella direzione opposta tali processi non sono spontanei.

La tendenza naturale di sistemi meccanici semplici è di andare verso una diminuzione di energia.

In processi più complessi che implicano un enorme numero di particelle (mescolamento di gas, reazioni chimiche) il criterio di spontaneità è più complesso.

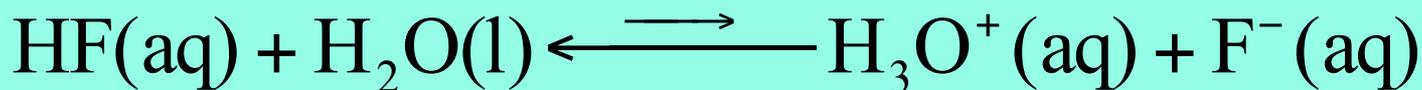
## Processi spontanei in chimica

Perché alcune reazioni avvengono mentre altre non avvengono?



Perché alcune reazioni all'equilibrio sono spostate verso i reagenti o verso i prodotti?

È possibile prevedere da che parte sarà spostato un equilibrio?



# Energia del sistema

Un tempo si pensava che le reazioni spontanee dovessero essere esotermiche ( $\Delta H < 0$ ) ma in realtà si possono osservare come spontanee diverse reazioni endotermiche ( $\Delta H > 0$ )  
Ad esempio sono spontanee reazioni endotermiche quali



o termoneutre quali il mescolamento di due gas

La spontaneità di una reazione (o in generale di un processo complesso) non è determinata univocamente dalla variazione di energia (o entalpia) del solo sistema.

Qualsiasi trasformazione del sistema determinerà una qualche variazione anche dell'ambiente.

Una nuova funzione di stato nota come **entropia** deve essere introdotta e affiancata all'entalpia.

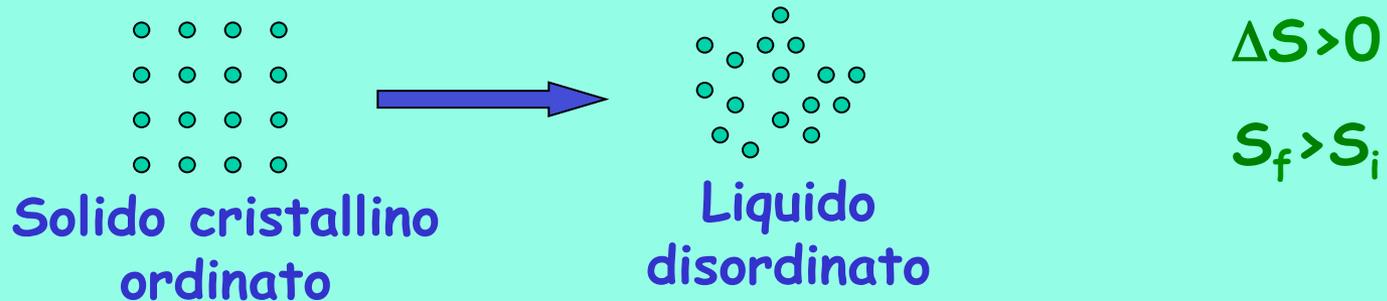
# Entropia

L'entropia  $S$  è una grandezza termodinamica che misura il grado di disordine (o della casualità) di un sistema.

Tale grandezza è una funzione di stato per cui per un dato processo è possibile definire univocamente una variazione di entropia

$$\Delta S = S_f - S_i$$

La variazione di entropia per alcuni processi è qualitativamente intuitiva: ad esempio per un processo di fusione si deve avere  $\Delta S > 0$  poiché il grado di disordine aumenta



## II principio della termodinamica

per un processo spontaneo l'entropia totale di un sistema e del suo ambiente (cioè dell'universo) aumenta.

Si noti la differenza con il primo principio: l'energia totale rimane costante, mentre l'entropia totale aumenta.

È più utile esprimere il secondo principio in modo da riferirsi alle proprietà del sistema considerato più che a quelle di tutto l'universo. A tale scopo prendiamo in esame un sistema in cui ha luogo un dato processo e consideriamo lo scambio di calore tra esso e l'ambiente

# ENERGIA LIBERA

L'energia libera è una grandezza termodinamica definita come

$$G = H - TS$$

Poiché  $H$ ,  $S$  e  $T$  sono funzioni di stato anche  $G$  è funzione di stato e per un dato processo è possibile definire univocamente la variazione  $\Delta G$ .

La sua utilità deriva dal fatto che essa fornisce un criterio per stabilire la spontaneità di una reazione chimica a  $T$  e  $P$  costanti (basato sulle caratteristiche della reazione stessa).

In queste condizioni si ha per il  $\Delta G$  della reazione

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

## Criterio di spontaneità:

$$\Delta G < 0$$

T, P costanti

Per una reazione a T, P costanti si ha quindi:

$$\Delta G < 0$$

reazione spontanea

$$\Delta G = 0$$

reazione all'equilibrio

$$\Delta G > 0$$

reazione spontanea nel senso inverso

Si noti che  $\Delta G$  è costituito da due contributi, uno energetico  $\Delta H$  ed uno entropico  $T\Delta S$

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

energetico                      entropico

La reazione è quindi tanto più favorita ( $\Delta G < 0$ ) quanto più essa:

- è esotermica                       $\Delta H < 0$
- ha una variazione di entropia positiva  $\Delta S > 0$

In genere il contributo energetico è più grande di quello entropico e quindi per reazioni medio-fortemente esotermiche o endotermiche il segno di  $\Delta G$  è determinato da quello di  $\Delta H$ .

Per reazioni con  $\Delta H$  piccolo il termine entropico  $T\Delta S$  può determinare il segno di  $\Delta G$ : reazioni endotermiche ( $\Delta H > 0$ ) possono avvenire spontaneamente purché

$$\Delta S > 0 \quad e \quad T\Delta S > \Delta H$$

In tali casi il termine entropico diventa più importante all'aumentare della temperatura

Esempi sono:

**1** - Processi di fusione (evaporazione e sublimazione) per i

quali:  
$$\Delta G_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} - T\Delta S_{\text{fus}}$$

con  $\Delta H_{\text{fus}} > 0$  e  $\Delta S_{\text{fus}} > 0$  : all'aumentare di  $T$  il contributo entropico  $T\Delta S_{\text{fus}}$  aumenta e per  $T > T_{\text{fus}}$  si ha  $\Delta G_{\text{fus}} < 0$  , cioè la fusione è spontanea.

**2** - Processi di mescolamento di gas ideali per i quali è  $\Delta H=0$  e  $\Delta S > 0$  per cui:

$$\Delta G = -T\Delta S < 0$$

a tutte le temperature, cosicché tali processi sono sempre spontanei.

### III principio della termodinamica

È possibile definire l'entropia assoluta di una sostanza ad una data temperatura facendo uso del terzo principio della termodinamica, il quale afferma che **una sostanza "perfettamente cristallina" allo zero assoluto (0 K) ha entropia zero.**

Ciò è intuitivamente giustificato dal fatto che una sostanza perfettamente cristallina a 0 K è perfettamente ordinata e non presenta moti termici.

Aumentando la temperatura (cioè fornendo calore) le molecole aumentano non solo la loro energia cinetica ma anche il numero di gradi di libertà (più le particelle sono libere, più tipi diversi di moti potranno compiere).

Si ha quindi un aumento di  $S$  che assume valori positivi crescenti con la temperatura.