

Chimica

Scienza che studia:

*proprietà, composizione e struttura della materia,
e
le trasformazioni che in essa avvengono*

La Chimica è una scienza sperimentale:

Si basa su misure ottenute da esperimenti fatti in condizioni prestabiliti e dall'interpretazione dei dati ottenuti dal sistema analizzato.

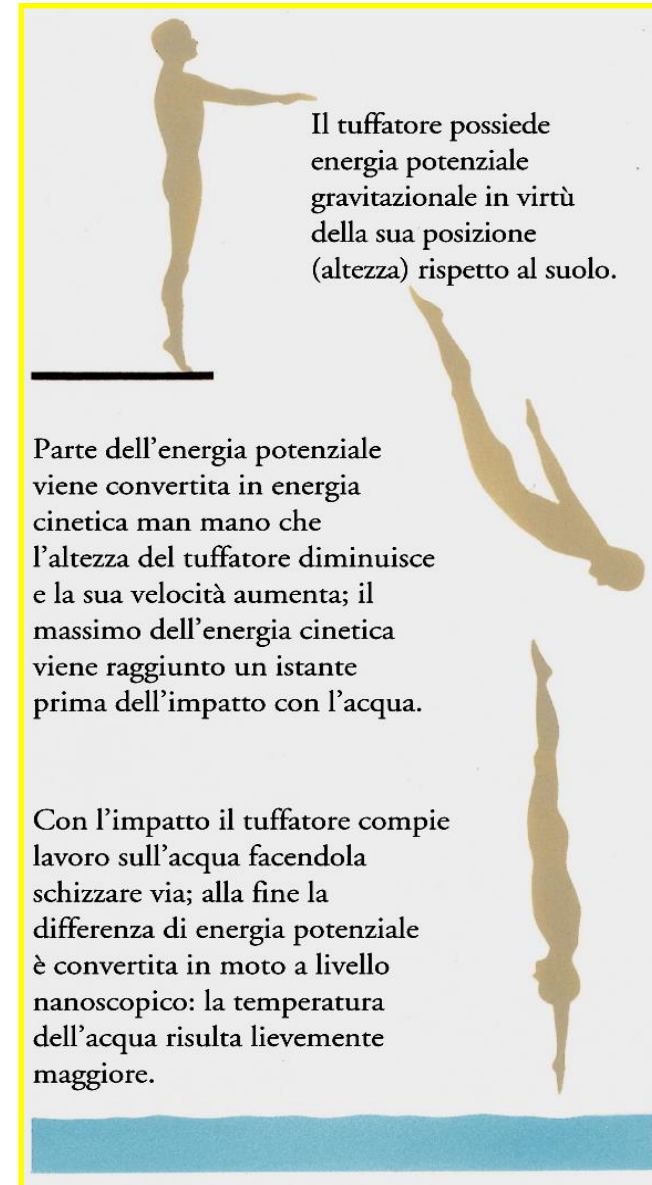
Sistema = *quantità percettibile di materia su cui si possa effettuare un'osservazione macroscopica.*

La materia nelle sue trasformazioni **cede** o **acquista** energia

L'energia è l'attitudine di un sistema a compiere
Lavoro (L)

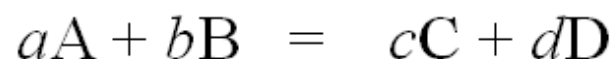
$$L = \overline{F} \cdot \overline{l}$$

Forza per Spostamento



Equilibrio Chimico

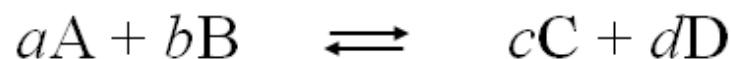
Equilibrio Omogeneo



Se A, B, C, D sono tutti nella stessa fase (gas, soluzione), l'equazione rappresenta un sistema *omogeneo*.

Lo stato di equilibrio viene raggiunto quando l'*energia libera* dei prodotti è uguale all'*energia libera* dei reagenti ($\Delta G = 0$), e quindi le pressioni parziali (o le concentrazioni) dei reagenti e dei prodotti non variano più.

Questo è un equilibrio *dinamico*, cioè $v(\rightarrow) = v(\leftarrow)$ e viene rappresentato con $\rightleftharpoons$



essendo

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_p \quad \text{dove} \quad Q_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{detto } \textit{quoziente di reazione}.$$

Lo stato di equilibrio può essere ottenuto iniziando con una combinazione qualunque di reagenti e prodotti.

TABELLA 15.1 Tre approcci all'equilibrio nella reazione^a
 $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$

	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{+}(\text{aq})$	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$
Esperimento 1				
Quantità iniziali, mol	0.100	0.100	0.000	0.000
Quantità all'equilibrio, mol	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0360	0.0680	0.0640	0.0320
Esperimento 2				
Quantità iniziali, mol	0.000	0.000	0.100	0.100
Quantità all'equilibrio, mol	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0567	0.0283	0.0433	0.0717
Esperimento 3				
Quantità iniziali, mol	0.100	0.100	0.100	0.100
Quantità all'equilibrio, mol	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039
Concentrazioni all'equilibrio, mol/L	0.0922	0.0961	0.1078	0.1039

Le concentrazioni in blu sono usate nei calcoli della Tabella 15.2.

^a Reazione effettuata in un pallone da 1.00 L a 298 K.

Tre approcci all'equilibrio nella reazione



Le quantità iniziali ed all'equilibrio per ognuno di questi tre casi sono elencate in Tabella 15.1. t_e = tempo in cui viene raggiunto l'equilibrio.

t_e = tempo in cui viene raggiunto l'equilibrio

- mol Cu^{2+}
- mol Sn^{2+}
- mol Cu^{+}
- mol Sn^{4+}

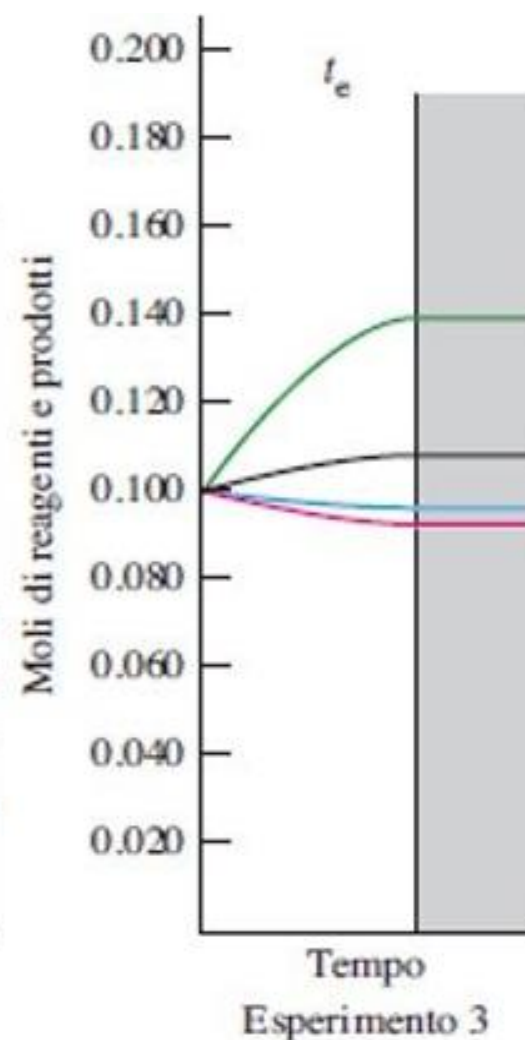
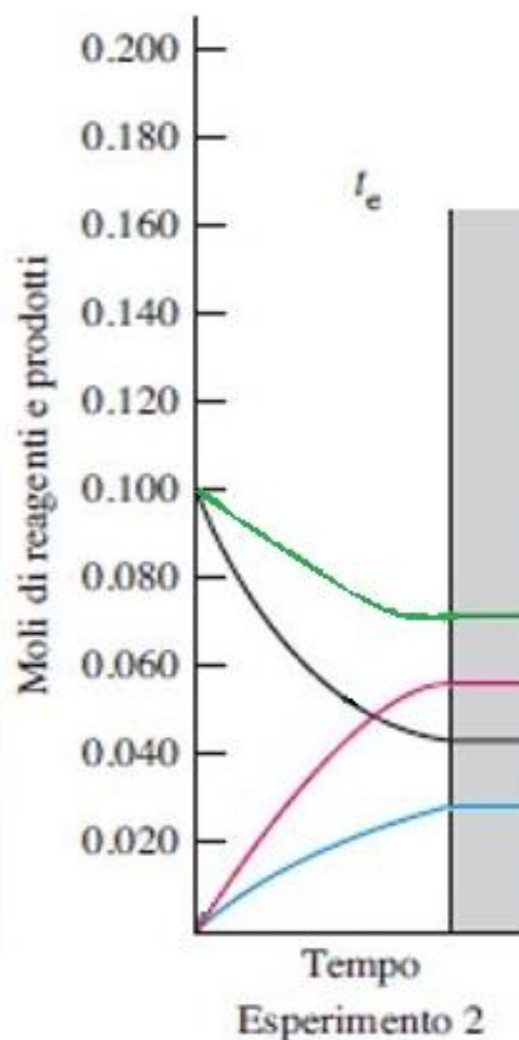
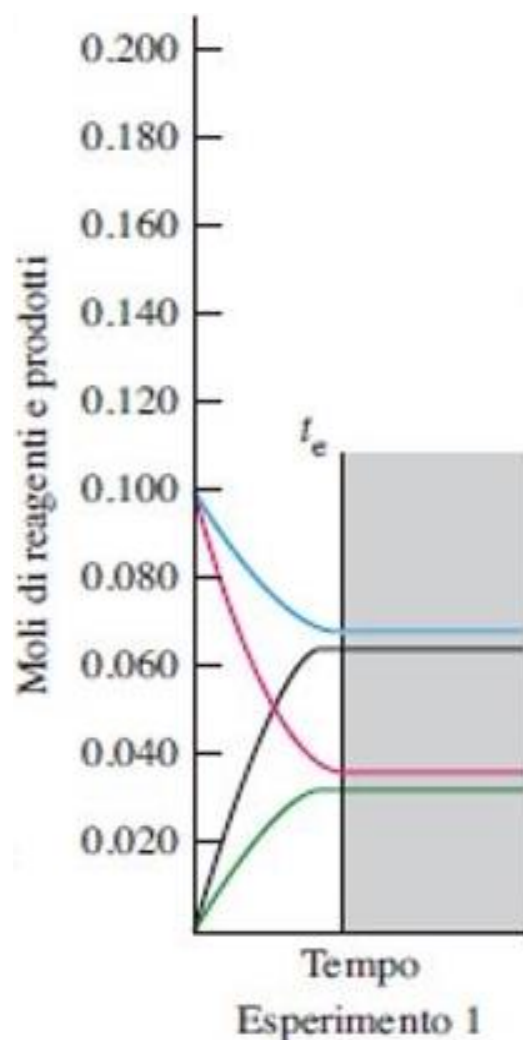


TABELLA 15.1 Tre approcci all'equilibrio nella reazione^a

$$2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$$

TABELLA 15.2

Esperim.	Prova 1: $\frac{[\text{Cu}^{+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}$	Prova 2: $\frac{(2 \times [\text{Cu}^{+}])[\text{Sn}^{4+}]}{(2 \times [\text{Cu}^{2+}])[\text{Sn}^{2+}]}$	Prova 3: $\frac{[\text{Cu}^{+}]^2[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{Sn}^{2+}]}$
1	$\frac{0.0640 \times 0.0320}{0.0360 \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{(2 \times 0.0640) \times 0.0320}{(2 \times 0.0360) \times 0.0680} = 0.837$	$\frac{0.0640^2 \times 0.0320}{0.0360^2 \times 0.0680} = 1.49$
2	$\frac{0.0433 \times 0.0717}{0.0567 \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{(2 \times 0.0433) \times 0.0717}{(2 \times 0.0567) \times 0.0283} = 1.93$	$\frac{0.0433^2 \times 0.0717}{0.0567^2 \times 0.0283} = 1.48$
3	$\frac{0.1078 \times 0.1039}{0.0922 \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{(2 \times 0.1078) \times 0.1039}{(2 \times 0.0922) \times 0.0961} = 1.26$	$\frac{0.1078^2 \times 0.1039}{0.0922^2 \times 0.0961} = 1.48$

I dati di concentrazione all'equilibrio sono ricavati dalla Tabella 15.1. Nella Prova 1, le concentrazioni all'equilibrio di Cu^{+} e Sn^{2+} sono poste al numeratore e il prodotto delle concentrazioni all'equilibrio dei reagenti, Cu^{2+} e Sn^{4+} , al denominatore. Nella Prova 2, ogni concentrazione è moltiplicata per il suo coefficiente stechiometrico. Nella Prova 3, ogni concentrazione è elevata a una potenza uguale al suo coefficiente stechiometrico. La Prova 3 ha lo stesso valore in ogni esperimento, e questo valore rappresenta la costante di equilibrio K .

K_p viene chiamata *costante di equilibrio*.

Questa relazione, trovata sperimentalmente da Guldberg e Waage (1879), rappresenta la *legge dell'equilibrio chimico*, detta anche *legge d'azione delle masse*.

Il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra (prodotti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di sinistra (reagenti), elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a temperatura costante.

Nel caso di sistemi in soluzione sostituire le pressioni parziali con le concentrazioni.

Relazione tra K_p e K_c

Essendo $PV=nRT \longrightarrow P = (n/V) RT \longrightarrow P = c RT$

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = \frac{(c_C)^c (c_D)^d}{(c_A)^a (c_B)^b} (RT)^{d+c-a-b} = K_c (RT)^{\Delta v} \quad \text{dove } \Delta v = (c + d) - (a + b)$$

Termodinamica chimica

Definizione di **sistema**: *Quella porzione di universo, con limiti definiti, entro la quale avviene una trasformazione.*

Tutto il resto si chiama *ambiente* o *intorno*.

Si possono definire tre tipi di sistemi:

- Sistema aperto → scambia energia e materia con l'ambiente;
- Sistema chiuso → scambia solo energia con l'ambiente;
- Sistema isolato → non scambia né energia né materia con l'ambiente.

Lo scambio di energia tra **sistema** ed **ambiente** avviene attraverso il **calore** (q) ed il **lavoro** (w).

Il **calore** è l'energia trasferita tra sistema e ambiente per effetto di una loro differenza di temperatura.

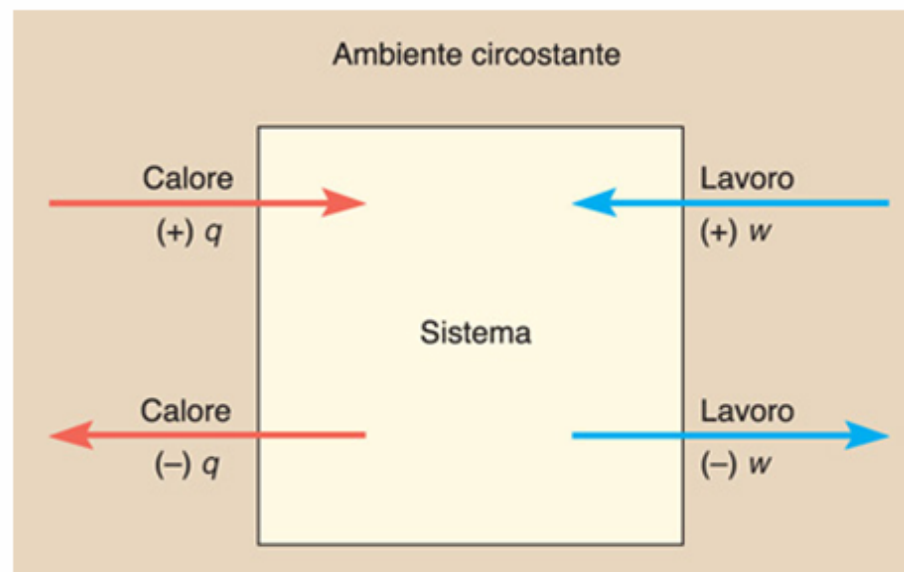
Convenzione sui segni:

$q > 0 \rightarrow$ calore assorbito dal sistema

$q < 0 \rightarrow$ calore ceduto dal sistema (all'ambiente)

$w > 0 \rightarrow$ lavoro compiuto sul sistema

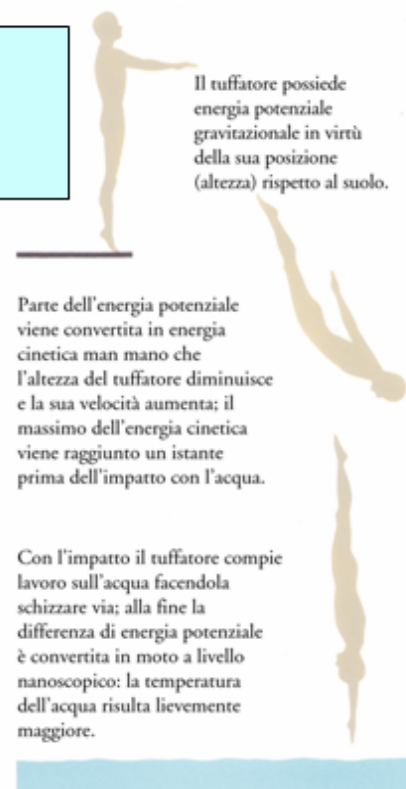
$w < 0 \rightarrow$ lavoro compiuto dal sistema (sull'ambiente)



Definizione: l'**Energia Interna** (E) di un sistema è la somma di tutte le energie possedute dal sistema (ad es. potenziale, cinetica, di legame, ecc).

In un sistema **isolato** l'energia interna è **costante** (non scambia né energia né materia con l'ambiente).

Se in un tale sistema avviene una reazione chimica (variazione dello stato di legame tra gli elementi) $\longrightarrow$ possibile variazione di energia potenziale $\longrightarrow$ corrispondente variazione dell'energia cinetica, $\longrightarrow$ variazione della temperatura del sistema



L'energia interna di un sistema è un dato inaccessibile

In Chimica siamo interessati alle variazioni e non ai valori assoluti dell'energia.

Primo principio della termodinamica:

L'energia può essere convertita da una forma ad un'altra, ma non può essere né creata né distrutta. (legge della conservazione dell'energia)

Un sistema può essere caratterizzato dallo **stato** in cui si trova

Lo stato è definito da $\longrightarrow$ $P, V, T, \text{ numero di moli, composizione, ecc.}$

Queste variabili vengono chiamate **variabili di stato**, e non sono tutte indipendenti tra loro.

Ad esempio per un gas $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $\rightarrow$ date 3 variabili la 4 è determinata

La variazione del valore di ciascuna variabile di stato, causata dal passaggio del sistema dallo stato **1** allo stato **2**, non è influenzata dal percorso durante la trasformazione, ma solo dalle condizioni iniziale (**1**) e finale (**2**).

Ogni grandezza, che dipende solo dallo stato del sistema, è chiamata *funzione di stato*, ed il suo valore finale non dipende dal cammino percorso per arrivare allo stato finale (*vedi legge di Hess*).

Altro modo per esprimere il *primo principio della termodinamica*:

L'energia interna (E) è una funzione di stato.

Consideriamo un sistema non isolato (aperto o chiuso), con energia interna iniziale E_i , se questo assorbe una certa quantità di calore q (aumenta la temperatura), allora

$$E_f = E_i + q$$

se parte di questo calore viene utilizzato per compire lavoro w sull'ambiente

$$E_f = E_i + q - w$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\Delta E = E_f - E_i = q - w$$

Calori di Reazione:

Nelle reazioni chimiche, che in genere avvengono a P costante, il lavoro è dato da:

$$w = P \cdot \Delta V$$

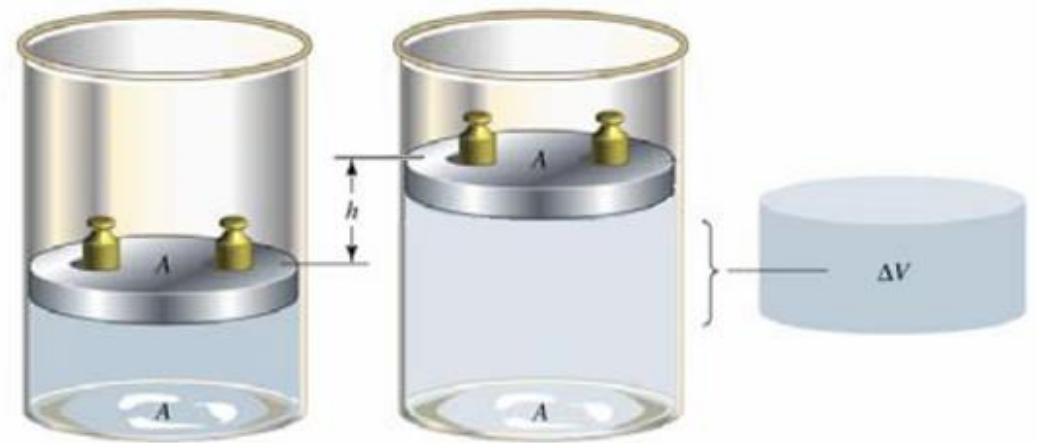
$$P \text{ [Newton m}^{-2}\text{]} \cdot V \text{ [m}^3\text{]} = P \cdot V \text{ [Newton m]} = w = \text{lavoro}$$

per un sistema **non isolato** si ha quindi

$$\Delta E = q_p - w = q_p - P \cdot \Delta V$$

q_p = calore di reazione a P costante

$$q_p = \Delta E + P \cdot \Delta V$$



nel caso in cui il volume non varia ($V = \text{cost}$)

$$\Delta E = q_v$$

q_v = calore di reazione a V costante

Definizione di *entalpia* (H) o *contenuto termico* di un sistema

$$H = E + P \cdot V \quad (\text{funzione di stato})$$

La differenza di entalpia tra due stati (a $P = \text{cost.}$) $\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$ (funzione di stato)

quindi $q_P = \Delta H$; $q_V = \Delta E$

i processi in cui si ha una **diminuzione**
di entalpia o di energia interna,

$$\Delta H = H_f - H_i < 0$$

$$\Delta E = E_f - E_i < 0$$

avvengono con cessione (o svolgimento)
di calore (esotermici)

i processi in cui si ha un **aumento** di
entalpia o di energia interna,

$$\Delta H = H_f - H_i > 0$$

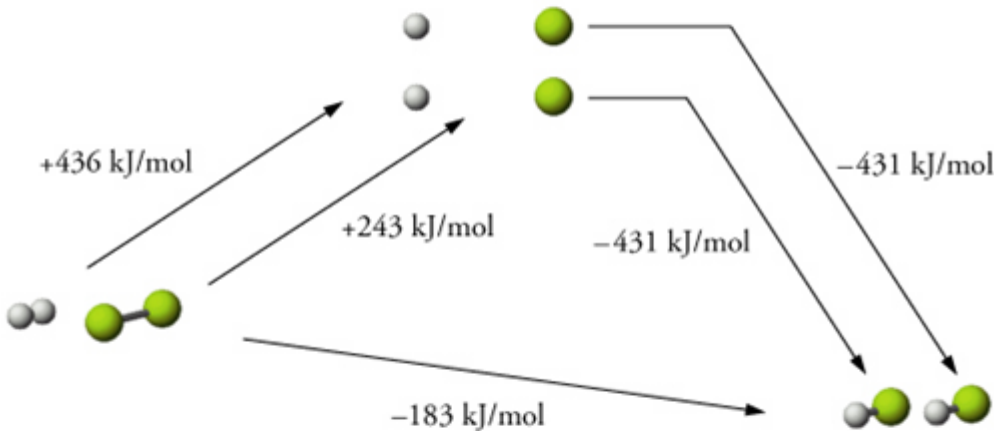
$$\Delta E = E_f - E_i > 0$$

avvengono con assorbimento di calore
(endotermici)

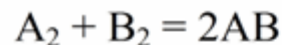
Legge di Hess:

l'entalpia di una reazione non dipende dal cammino percorso per passare dallo stato iniziale a quello finale, ma è sempre la stessa sia che tale reazione si faccia avvenire in un unico stadio o in più stadi.

In una reazione chimica si può ipotizzare che avvenga prima la rottura di alcuni legami (**nei reagenti**) con assorbimento di energia, per poi formarsi dei nuovi legami (**prodotti**) con cessione di energia.

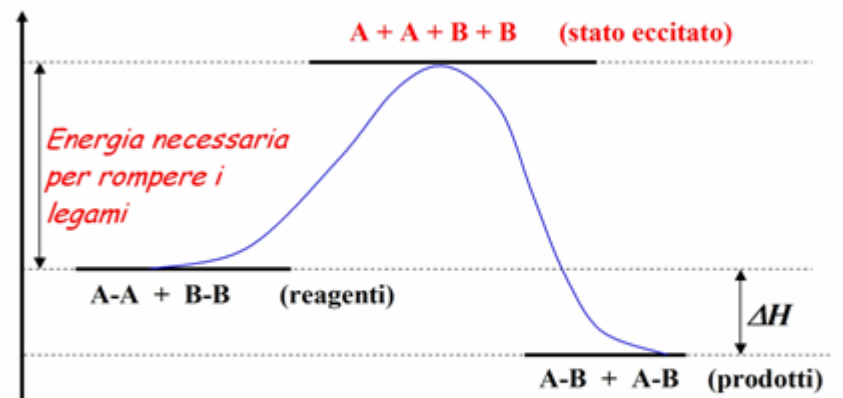


Il calore di reazione rappresenta il bilancio energetico dell'energia necessaria per rompere i legami nei reagenti e l'energia restituita nella formazione dei nuovi legami.



ESOTERMICO

$$\Delta H = H_f - H_i < 0$$



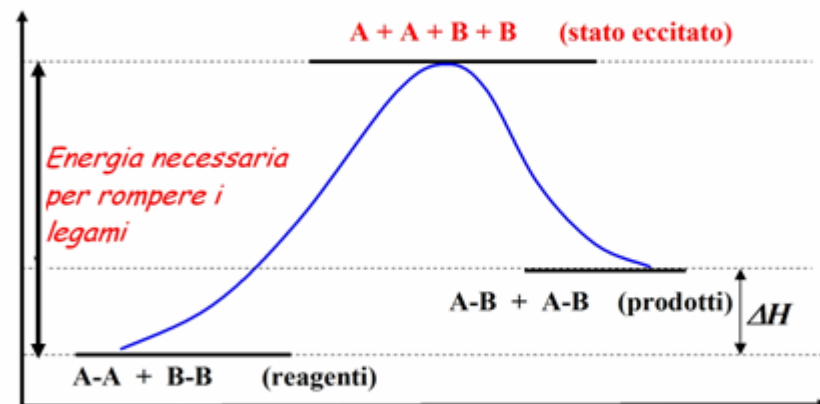
Sistema isolato

→ aumento della temperatura

Sistema non isolato (aperto o chiuso) → cessione di calore all'ambiente

ENDOTERMICO

$$\Delta H = H_f - H_i > 0$$



Sistema isolato

→ diminuzione della temperatura

Sistema non isolato (aperto o chiuso) → assorbimento di calore dall'ambiente

Equazioni termochimiche

Quando le equazioni chimiche, con i relativi stati di aggregazione, sono accompagnate dal *calore di reazione*, sono dette *equazioni termochimiche*.

Generalmente ci si riferisce a reazioni che avvengono a $P = \text{cost.}$
calore di reazione = ΔH

Es.

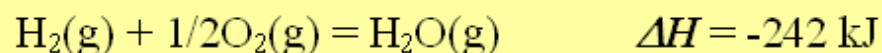
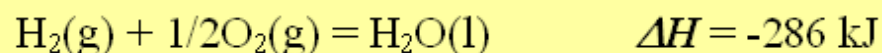
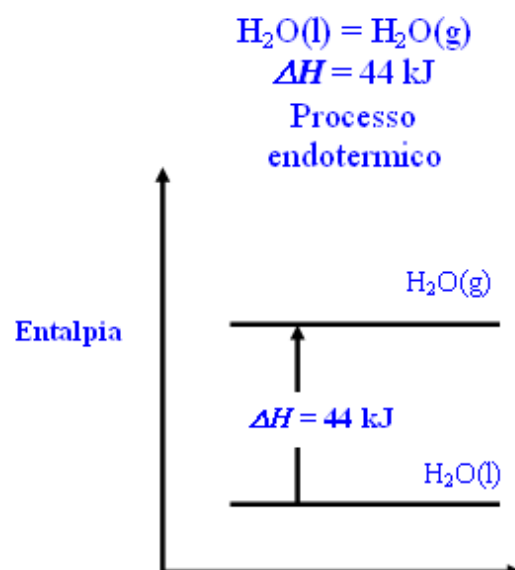
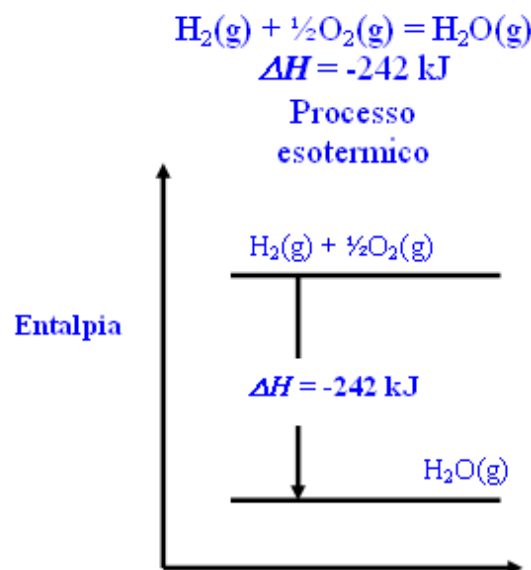


Diagramma Entalpico



CALORE MOLARE

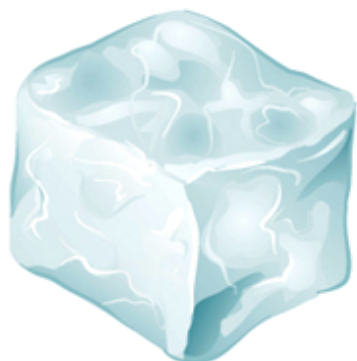


Ferro, 1 g, 0 °C

333 J →



Ferro, 1 g, 738 °C (incandescente)



Ghiaccio, 1 g, 0 °C

333 J →



Acqua liquida, 1 g, 0 °C

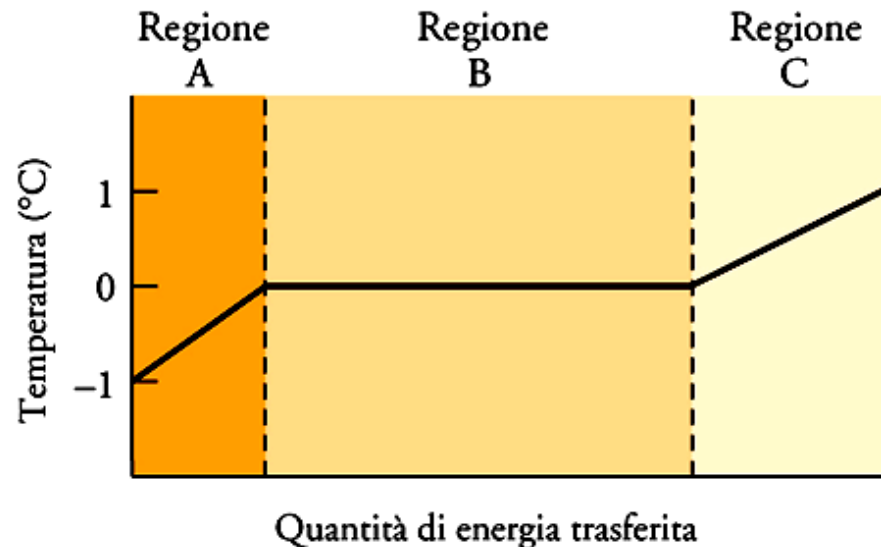


Ghiaccio, 0,5 g, 0 °C

333 J →



Acqua liquida, 0,5 g, 40 °C



Definizione:

calore molare (C) o capacità termica molare
 quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °C la temperatura di una mole di una sostanza in un processo; a volume costante (C_V) o a pressione costante (C_P).

A volume costante

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

A pressione costante

$$C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T} \rightarrow$$

$$C_P = \frac{\Delta E + P \cdot \Delta V}{\Delta T} = C_V + \frac{P \cdot \Delta V}{\Delta T}$$

Dalla $C_P = C_V + \frac{P \cdot \Delta V}{\Delta T}$ si trova che

$$C_P > C_V \quad \text{opp.} \quad C_P / C_V > 1$$

Per i **liquidi** e i **solidi** la variazione di volume con la temperatura è piccola, quindi

$$C_P \approx C_V \quad \text{e} \quad \Delta H \approx \Delta E$$

Nel caso dei **Gas Ideali**

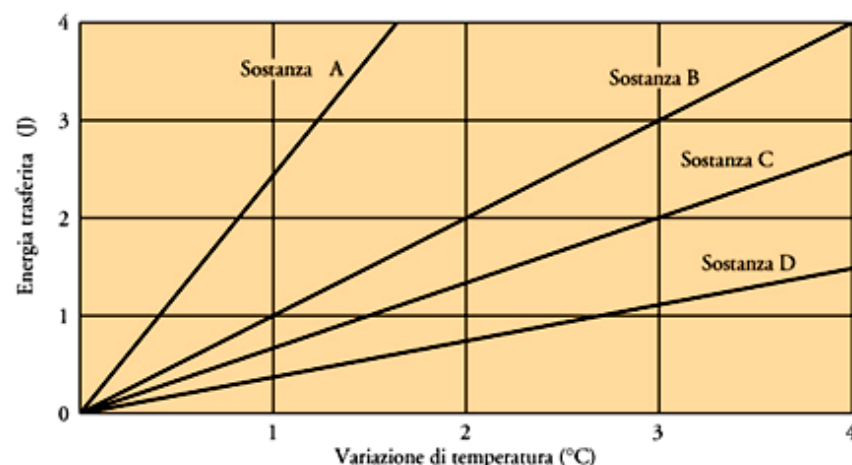
$$(P \cdot \Delta V) / \Delta T = R$$

$$C_P = C_V + R$$

Per i **gas ideali**, i calori molari sono indipendenti dalla temperatura, quindi per aumentare la temperatura da T_1 a T_2 ($T_1 < T_2$) a P cost. occorre fornire una quantità di calore

$$Q = n \cdot C_P \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

Entità del riscaldamento in funzione della variazione della temperatura per 1 g di sostanza



Determinazione dei calori di reazione:

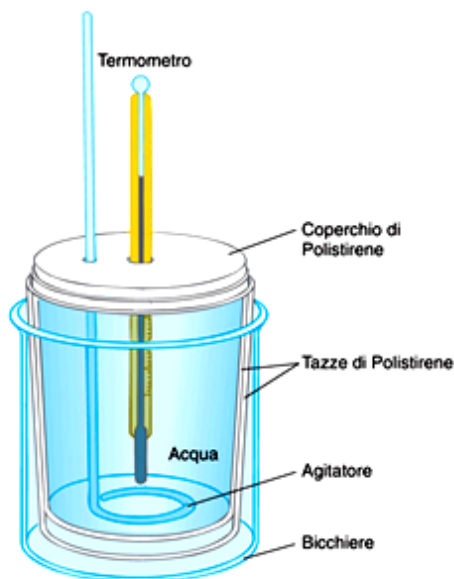
conoscere il calore di reazione è importante sia per scopi pratici (progettazione di macchinari), sia scientifici (*direzione in cui si svolge una reazione*)
questa viene fatta

1) *sperimentalmente quando è possibile (calorimetro),*

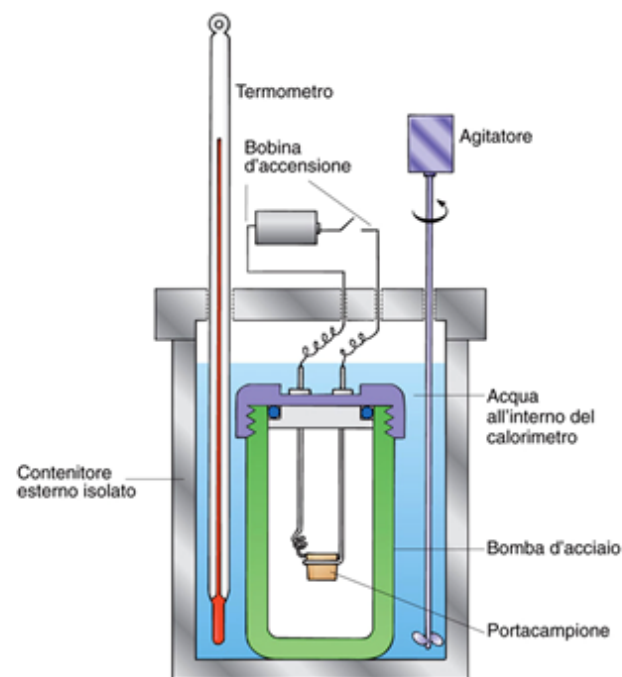
$$q = C_p \cdot \Delta T$$

C = capacità termica molare

ΔT = variazione di temperatura misurata.



Calorimetro a tazza



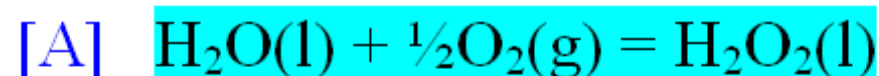
Calorimetro a bomba

2) *indirettamente (calcolata) utilizzando la legge di Hess.*

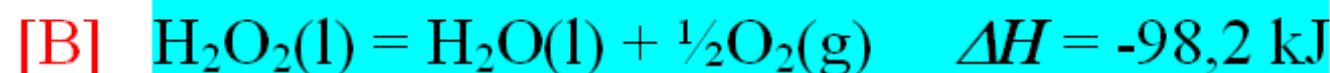
Da questa legge deriva che l'entalpia di una reazione che procede in un senso è uguale ma di segno contrario di quella della reazione inversa.

Quindi le entalpie possono essere trattate algebricamente.

Ad esempio
non è possibile misurare il calore di reazione per

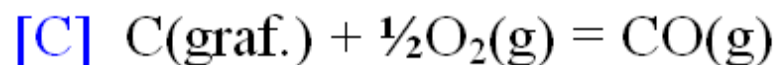


mentre è possibile per la reazione inversa,

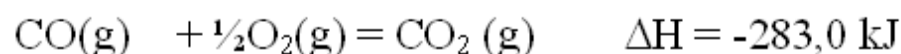
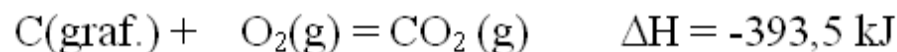


da cui

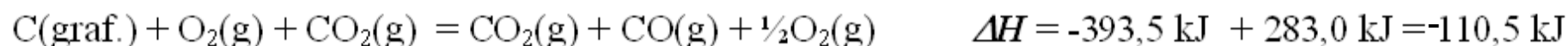
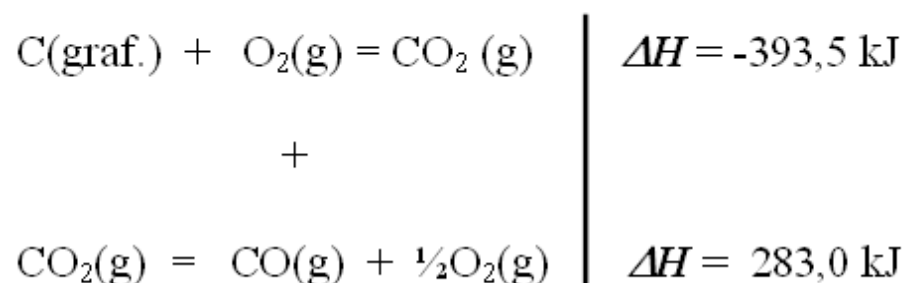
$$\Delta H[A] = - \Delta H[B] = 98,2 \text{ kJ}$$

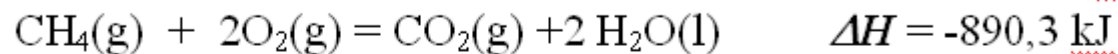
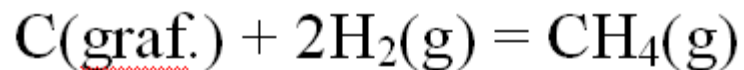


In questo caso ci sono altre reazioni (formazione di CO_2) che impediscono di misurare direttamente l'entalpia, ma possiamo misurare le entalpie di



Allora possiamo dividere la [C] nelle seguenti reazioni:

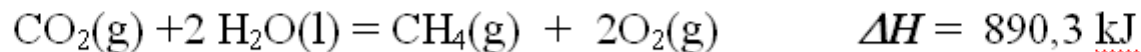




+

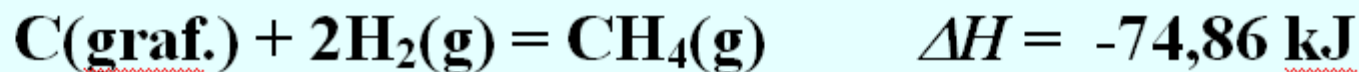


+



$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ} + 2(-285,83 \text{ kJ}) + 890,3 \text{ kJ} = -74,86 \text{ kJ}$$

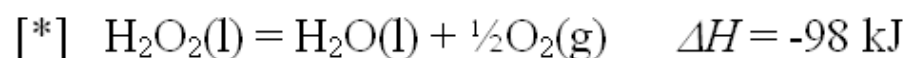
quindi



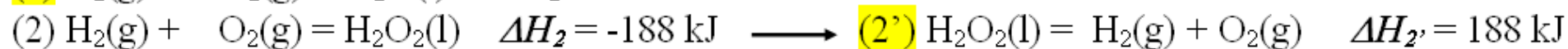
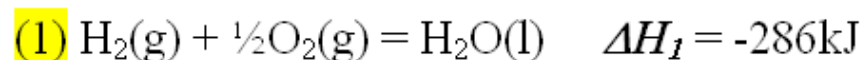
Entalpie standard (o normali) di reazione

Dalla legge di Hess $\longrightarrow$ “è possibile calcolare il ΔH di qualsiasi reazione”

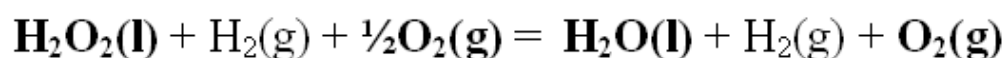
Ad esempio per la



consideriamo



sommando la (1) e la (2') otteniamo



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_{2'} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -286 + 188 = -98 \text{ kJ}$$

Quindi è **inutile** tabulare il *calore di reazione* di tutte le reazioni conosciute, ma possiamo solo riportare quelle relative alle reazioni dei singoli *composti* rispetto agli *elementi* dai quali provengono come *reagenti*.

Definizione: *L'entalpia normale di formazione (ΔH_f°) di un composto rappresenta la variazione di entalpia che si ha nella formazione di una mole di composto, a 25 °C e 1 atm dagli elementi costituenti quando questi si trovano nelle loro forme stabili alle condizioni standard, cioè a 25 °C e 1 atm.*

Per convenzione per gli elementi (nelle loro forme stabili in condizioni standard) si assume $\Delta H_f^\circ = 0$.

H₂(g) ; O₂(g) ; N₂(g) ; F₂(g) ; Cl₂(g) ; Br₂(l) ;
I₂(s) ; C(graf.)

Composto	ΔH_f° (kJ)	Composto	ΔH_f° (kJ)
H ₂ O(g)	-241.8	CO ₂ (g)	-393.5
H ₂ O(l)	-285.8	CO(g)	-110.5
H ₂ O ₂ (l)	-187.7	O ₃ (g)	142.7
C ₂ H ₅ OH(l)	277.7	NH ₃ (g)	-46.1
SO ₂ (g)	-296.8	H(g)	218.0
SO ₃ (g)	-395.7	Al ₂ O ₃ (s)	-1670.0
NO(g)	90.3	CaO(s)	-635.1
NO ₂ (g)	33.2	CaCO ₃ (s)	-1206.9
CH ₄ (g)	-74.8	SiO ₂ (s)	-910.9
C ₂ H ₄ (g)	52.3	NaCl(s)	-411.2
C ₂ H ₂ (g)	226.7	C(diam.)	1.9

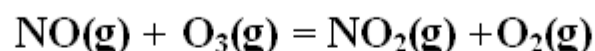
Dato che per la [*] il calore di reazione risulta:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) \quad \text{per } \text{O}_2 \rightarrow 0$$

la generalizzazione ad una reazione qualsiasi è

$$\begin{aligned} \nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} = \nu_C \text{C} + \nu_D \text{D} \quad \longleftrightarrow \quad \Delta H^\circ &= \nu_C \Delta H_f^\circ(\text{C}) + \nu_D \Delta H_f^\circ(\text{D}) - \nu_A \Delta H_f^\circ(\text{A}) - \nu_B \Delta H_f^\circ(\text{B}) = \\ &= \sum \{ \nu_p \Delta H_f^\circ(\text{p}) \} - \sum \{ \nu_r \Delta H_f^\circ(\text{r}) \} \quad (\text{Eq. XX}) \\ &\quad \text{prodotti} \qquad \qquad \text{reagenti} \end{aligned}$$

Esempio: Calcolare il calore di reazione, in condizioni standard, relativo alla reazione:

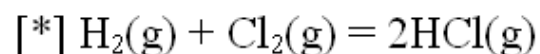
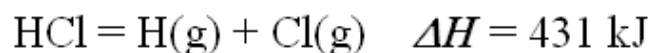


Applicando la (Eq. XX) si ottiene

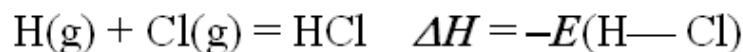
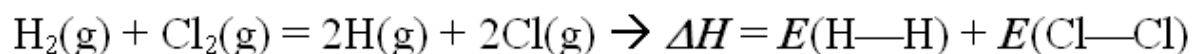
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{NO}) - \Delta H_f^\circ(\text{O}_3) = \\ &= 33.2 \quad + \quad 0.0 \quad - \quad 90.3 \quad - \quad 142.7 \quad = \\ &= -199.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Per il calcolo del *calore di reazione* si possono utilizzare anche le *energie dei legami*:

ad esempio per rompere il legame H—Cl bisogna fornire 431 kJ
cioè



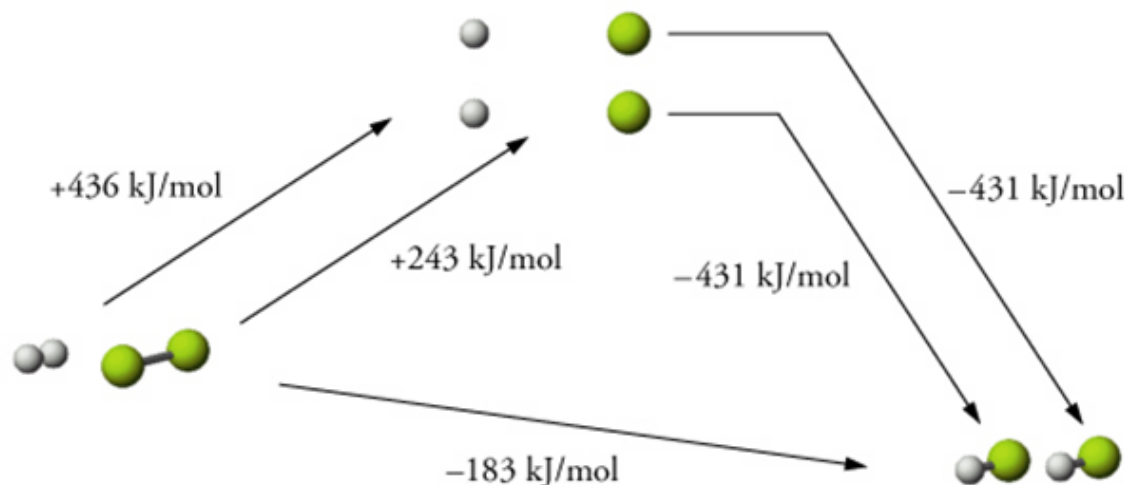
Possiamo dividerla in



Quindi per la [*] si ha

$$\Delta H = E(\text{H—H}) + E(\text{Cl—Cl}) - 2 E(\text{H—Cl}) = (436 + 243 - 2 \cdot 431) = -183 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{HCl}) = -91.5 \text{ kJ}$$



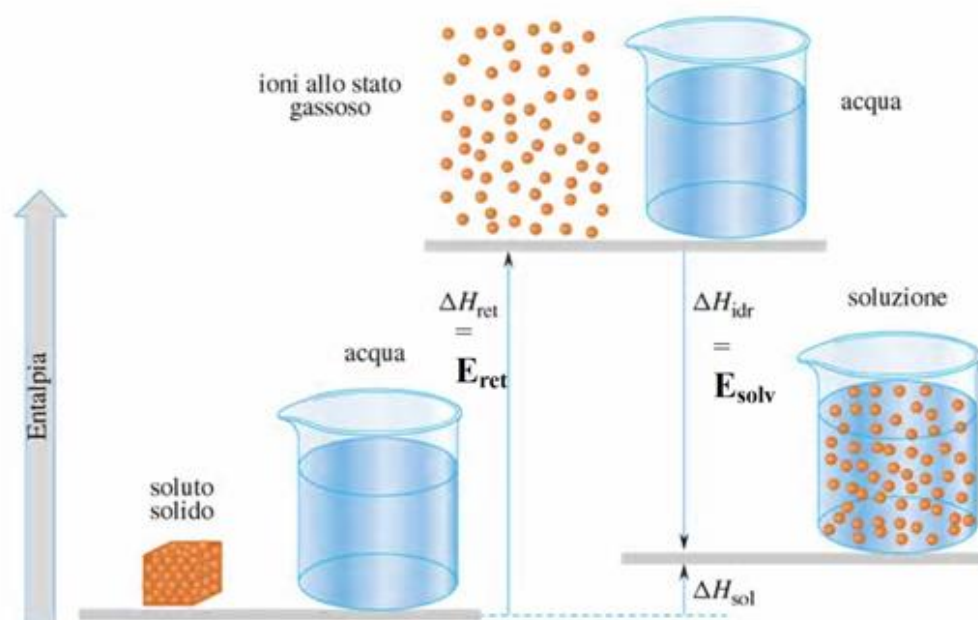
Entropia e secondo principio della termodinamica

Processi irreversibili e reversibili

$E_{\text{ret}} \gg E_{\text{solv}}$ (insolubile es. PbS , CuS , CaCO_3 , ecc)

$E_{\text{ret}} > E_{\text{solv}}$ (endotermico, es. NH_4NO_3)

$E_{\text{ret}} < E_{\text{solv}}$ (esotermico, es. CaCl_2 o MgSO_4)



Una trasformazione *spontanea*, cioè che tende ad avvenire senza l'intervento di una influenza esterna, è *irreversibile*.

(trasformazioni in cui vi sono variazioni dello stato del sistema)

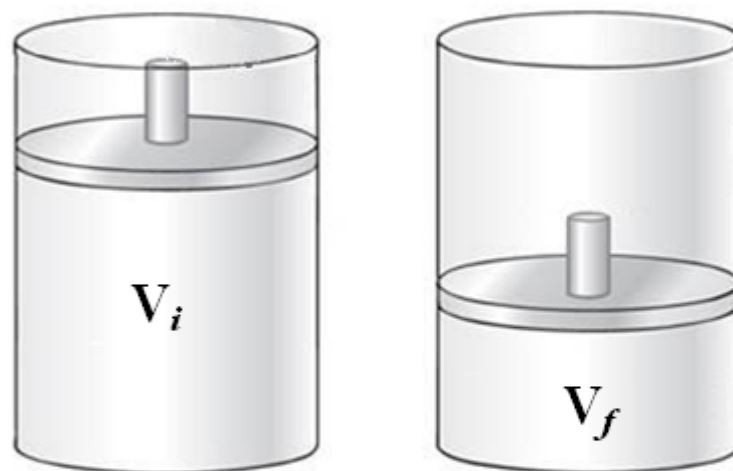
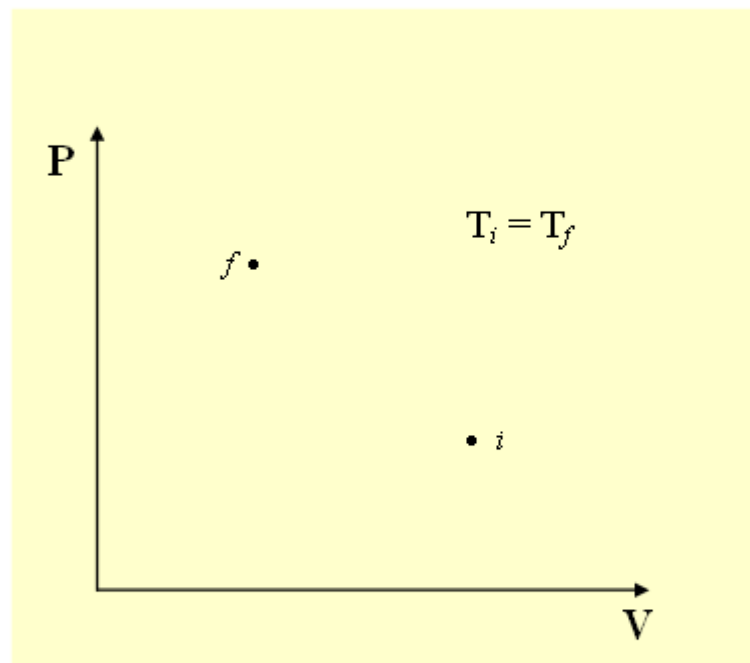
Ad esempio

- Reazioni red-ox
- Passaggio in soluzione
- Espansione di un gas nel vuoto.

Quando un sistema non si trasforma più spontaneamente si dice che ha raggiunto lo stato di equilibrio

Consideriamo un sistema chiuso, costituito da un gas reale, in equilibrio termico con l'ambiente (P_1 , V_1 , T).

Facciamo passare adesso il sistema, con una variazione molto rapida del volume, da V_i a V_f , ed aspettiamo che venga ristabilito l'equilibrio con l'ambiente.

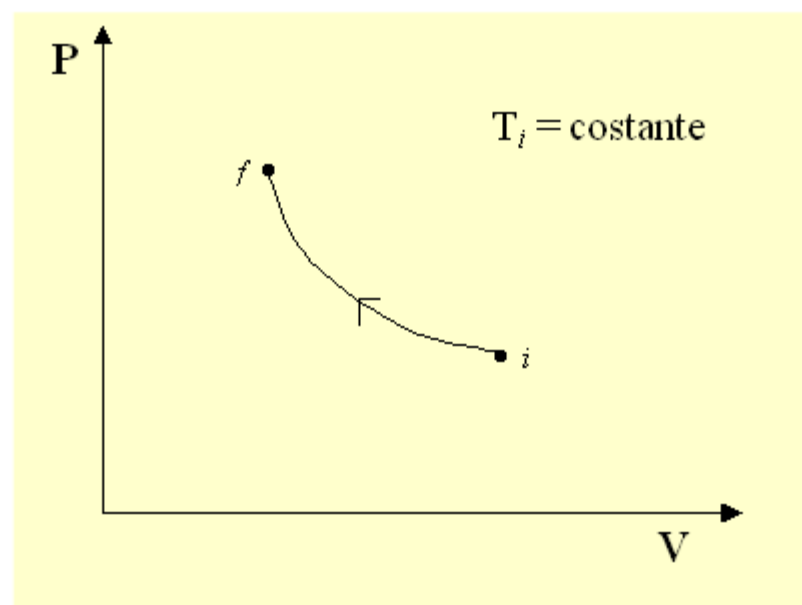


Durante questa trasformazione il gas è in regime turbolento, la pressione e la temperatura non sono ben definite.

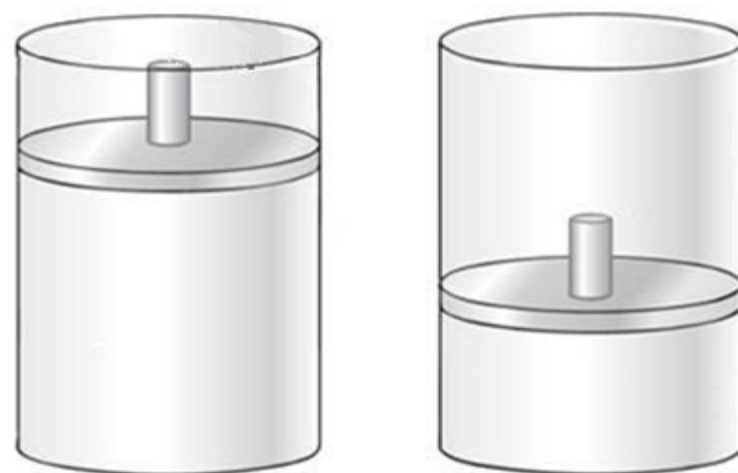
Questa trasformazione non è possibile rappresentarla in un diagramma (P-V) perché non si saprebbe che valore della pressione (e/o temperatura) associare a un dato volume.

Quindi la trasformazione è **IRREVERSIBILE**

Se facciamo variare il volume molto lentamente, ad esempio aggiungo un granello di sabbia sul pistone ed aspetto qualche secondo quindi aggiungo ed aspetto e così di seguito fino a raggiungere V_2 , in modo che la P e la T siano ben definite ad ogni istante.



Durante tutta la trasformazione il sistema non si trova mai in uno stato molto diverso da uno stato di equilibrio.

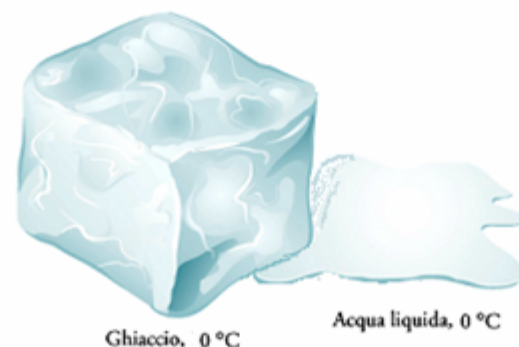
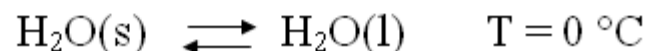


Se la variazione di volume viene fatta avvenire ancora più lentamente (variazioni infinitesime), il sistema attraverserà una successione continua di stati di equilibrio, quindi sarà possibile rappresentare tale trasformazione in un diagramma (P-V)

Questa è una trasformazione **REVERSIBILE**.

In generale, una trasformazione **è reversibile** quando avviene passando attraverso una successione di stati di equilibrio per mezzo di variazioni infinitesimi delle variabili di stato, e che quindi può essere ripercorsa, esattamente attraverso gli stessi stati, in senso inverso.

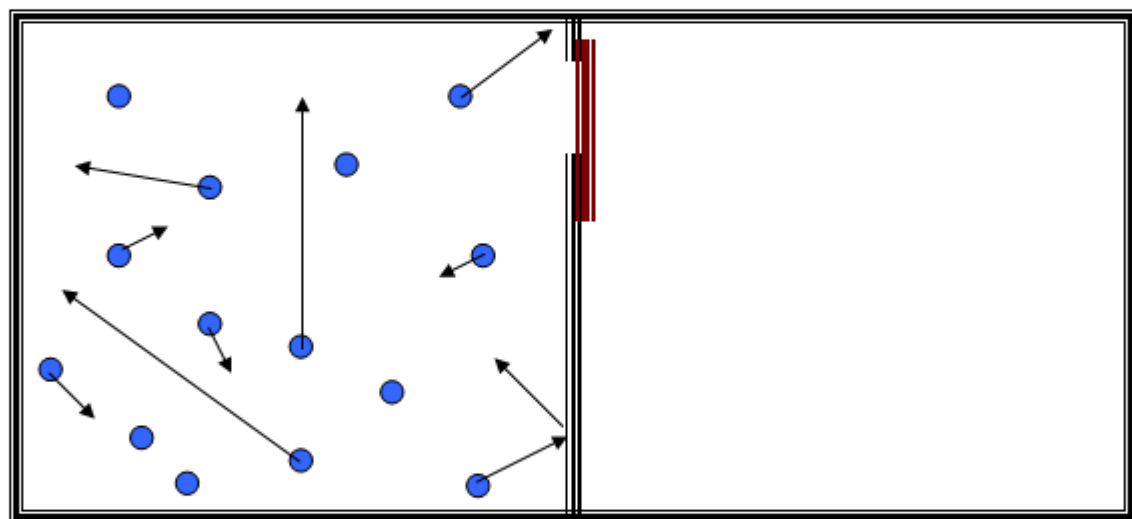
Ad esempio consideriamo un sistema isolato costituito da ghiaccio ed acqua a 0 °C ed 1 atm. In questo caso si ha l'equilibrio tra la fase solida e quella liquida



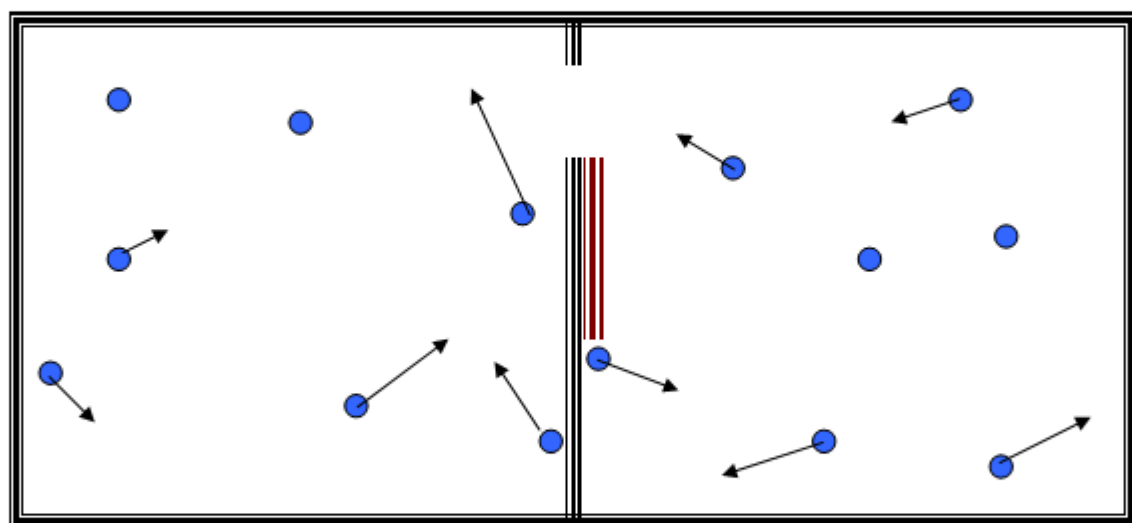
Questa è una trasformazione *reversibile* perché *procede spontaneamente sia da solido a liquido che in senso inverso, contemporaneamente*.

Quindi non si hanno variazioni nelle variabili di stato $P, T, V, N(\text{ghiaccio}), N(\text{acqua}) = \text{cost.}$

Consideriamo adesso un gas racchiuso in un recipiente, come in figura, costituito da materiale isolante (sistema isolato).



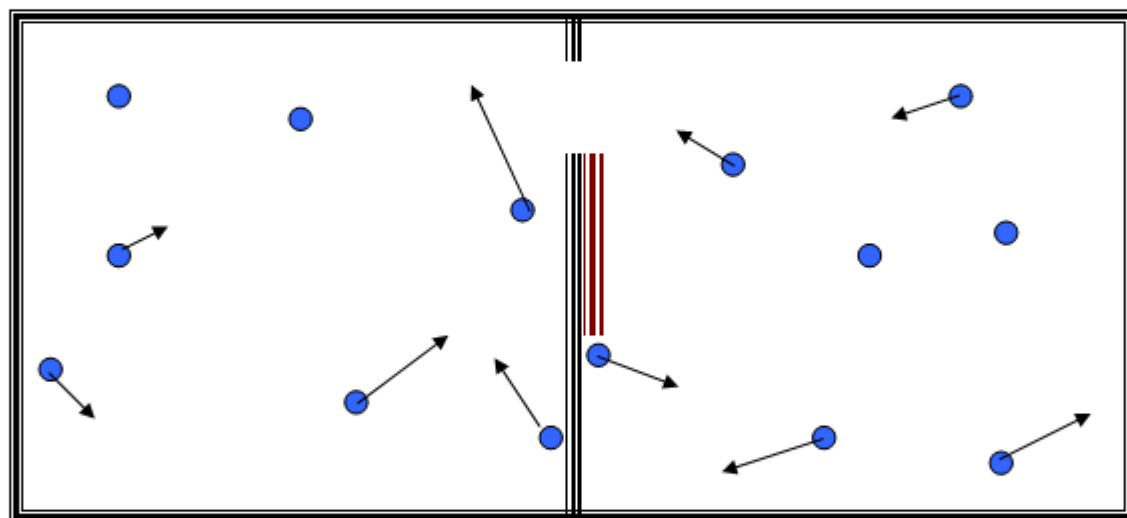
Consideriamo adesso un gas racchiuso in un recipiente, come in figura, costituito da materiale isolante (sistema isolato).



Espansione libera $\rightarrow w = q = 0$

Per riportarlo alla condizione iniziale, con una trasformazione *reversibile*, dobbiamo comprimerlo molto lentamente. Dobbiamo quindi compiere del lavoro sul sistema.

Compressione reversibile $\rightarrow$ il valore assoluto di $w > 0$.

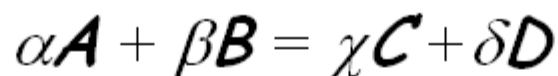


In generale per tutti i processi *irreversibili* si ha che il lavoro ed il calore messi in gioco sono minori di quelli corrispondenti alla stessa trasformazione fatta *reversibilmente*.

$$w_{irrev} < w_{rev}$$

$$q_{irrev} < q_{rev}$$

se ho la reazione chimica



la domanda è devo mettere a reagire A e B per ottenere C e D ,

oppure C e D per ottenere A e B “ ? ”

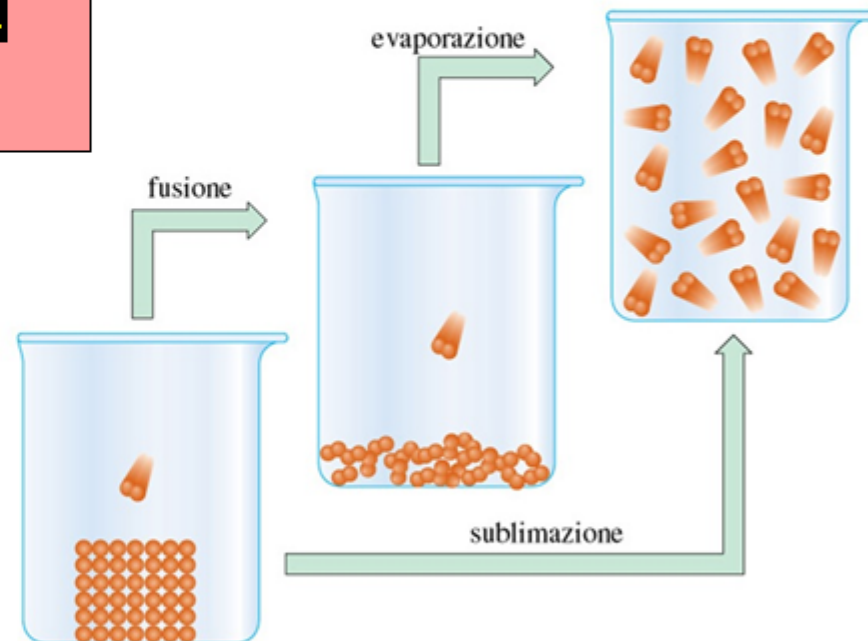
la maggior parte dei processi spontanei sono **esotermici**.
l'energia potenziale diminuisce.

comunque vi sono molti processi spontanei che sono **endotermici**:

solido $\rightarrow$ liquido

liquido $\rightarrow$ vapore

l'energia potenziale aumenta.

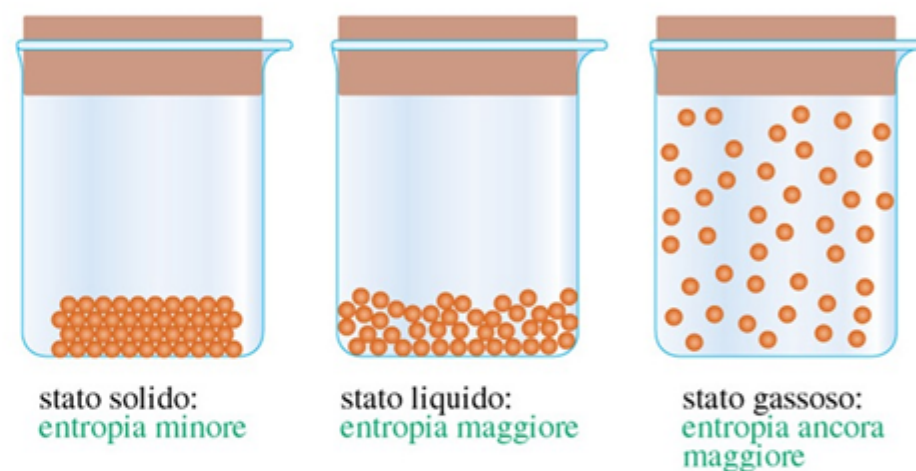


Notiamo però che in queste trasformazioni le particelle (molecole, atomi, ...) passano da uno stato più ordinato ad uno stato meno ordinato.

In *termodinamica* si introduce una nuova funzione, chiamata **ENTROPIA** (S), che misura la distribuzione casuale (o il *disordine*) delle particelle costituenti il sistema.

L'*entropia* dipende dallo stato del sistema quindi è una *funzione di stato*.

Il calore (q) e la temperatura (T) fanno variare l'ordine del sistema, quindi la variazione dell'entropia (ΔS) può essere espressa in funzione di queste grandezze.



La relazione che lega la variazione di *entropia* (ΔS) al calore (q) e alla temperatura (T) è:

$$\Delta S = q_{rev}/T \quad (\text{J K}^{-1})$$

Consideriamo due sistemi:

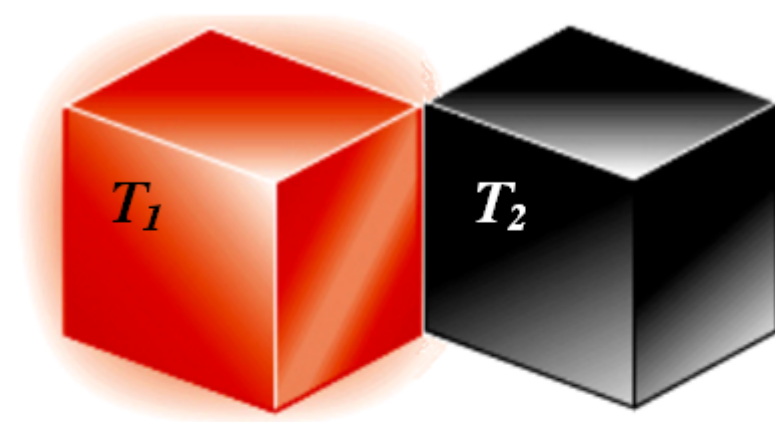
Il primo a temperatura T_1 ed il secondo a T_2 (con $T_1 > T_2$),

Il calore q fluisce dal primo al secondo.

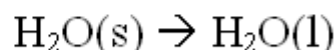
→ *processo irreversibile.*

La variazione di *entropia* per i due sistemi sarà:

$$\begin{array}{l} \Delta S_1 = -q/T_1 \\ \Delta S_2 = q/T_2 \end{array} \quad \rightarrow \quad |\Delta S_2| > |\Delta S_1| \quad \rightarrow \quad \Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$$



L'aumento di entropia nella fusione di una mole di ghiaccio
(il calore assorbito in questo processo è 6.0 kJ mol^{-1})



$$\Delta S = q_{rev}/T = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}/273 = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Quindi per un sistema isolato essendo

$$q_{irrev} < q_{rev}$$

e

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

per un

- processo all'equilibrio (*reversibile*) → $\Delta S = 0$
- processo spontaneo (*irreversibile*) → $\Delta S > 0$

Secondo principio della termodinamica:

$$\begin{array}{lll} \Delta S = 0 & \text{o} & S_f = S_i \quad \text{processo reversibile} \\ \Delta S > 0 & \text{o} & S_f > S_i \quad \text{processo irreversibile} \end{array}$$

In un sistema isolato le trasformazioni spontanee avvengono con aumento di entropia, mentre quelle reversibili avvengono con entropia invariata.

Ad esempio evaporazione spontanea di un liquido contenuto in un recipiente (isolato).

Per la solidificazione spontanea di un liquido, si ha che l'entropia del sistema diminuisce. Sembra che contraddice il 2° principio.

In questo caso dobbiamo considerare la variazione di entropia e quella dell'ambiente (TOTALE).

$$\text{Sistema} + \text{Ambiente} = \text{Universo (Sistema Isolato)}. \quad \Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

Ulteriore formulazione del *secondo principio*

l'entropia dell'universo tende ad aumentare continuamente.

Boltzmann ha dimostrato che $S = k \cdot \ln \Omega$

Dove Ω = numero di modi in cui il sistema può organizzarsi

Terzo principio della termodinamica:

L'entropia di un cristallo perfetto di un elemento o di un composto puro è nulla allo zero assoluto (0 K).

In base a questa legge si possono determinare le *entropie* delle varie sostanze a qualsiasi temperatura.

L'entropia determinata alle condizioni standard (25 °C e 1 atm) si indica con S° e viene chiamata *entropia assoluta normale (o standard)*.

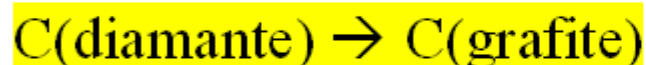
Formula	S° (J K ⁻¹)	Formula	S° (J K ⁻¹)
H ₂ (g)	130,7	Si(s)	18,8
N ₂ (g)	191,6	Zn(s)	41,6
O ₂ (g)	205,1	CaCO ₃ (s)	92,9
CO ₂ (g)	213,7	B(s)	6,0
CO(g)	197,6	I ₂ (s)	116,1
NH ₃ (g)	192,4	SiO ₂ (s)	41,8
H ₂ O(g)	188,7	Br ₂ (l)	152,2
O ₃ (g)	238,8	H ₂ O(l)	69,9
NO(g)	210,7	CH ₃ OH(l)	127,0
NO ₂ (g)	239,9	H ₂ O ₂ (l)	109,6
SO ₂ (g)	248,1	CH ₃ COOH(l)	159,8
SO ₃ (g)	256,8	C ₂ H ₅ OH(l)	160,7
C(graf.)	5,7	Benzene(l)	173,3
C(diam.)	2,4		

- 1) S° di un elemento è diversa da 0 (contrariamente all'entalpia)
 - 2) S° di un composto non è la variazione di entropia corrispondente alla formazione del composto dagli elementi
 - 3) I valori massimi $S^\circ \rightarrow$ per i gas
I valori minimi $S^\circ \rightarrow$ sostanze con strutture rigide
- A parità di stato di aggregazione S° aumenta con la complessità della molecola.

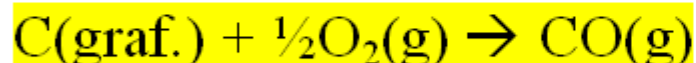
La variazione di entropia per una reazione è:

$$\Delta S^{\circ} = \sum_{\text{prodotti}} \{ \nu_p \cdot S^{\circ}(p) \} - \sum_{\text{reagenti}} \{ \nu_r \cdot S^{\circ}(r) \} \quad (\text{XXX})$$

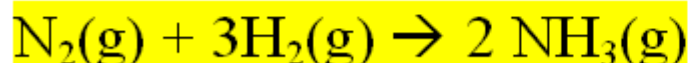
esempi



$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(\text{grafite}) - S^{\circ}(\text{diamante}) = 5.7 - 2.4 = 3.3 \text{ J K}^{-1}$$



$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}(\text{CO}) - \frac{1}{2} S^{\circ}(\text{O}_2) - S^{\circ}(\text{grafite}) = 197.6 - 5.7 - \frac{1}{2} (205.1) = 89.35 \text{ J K}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ} &= 2 S^{\circ}(\text{NH}_3) - S^{\circ}(\text{N}_2) - 3 S^{\circ}(\text{H}_2) = \\ &= 2 (192.4) - 191.6 - 3 (130.7) = -198.9 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Esiste una funzione che dipende soltanto dal sistema considerato che mi permette di stabilire se una reazione avviene, ed in che direzione?

Criterio di spontaneità

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

$\Delta S_{\text{totale}} > 0$ processo spontaneo o irreversibile

$\Delta S_{\text{totale}} = 0$ processo all'equilibrio o reversibile

$\Delta S_{\text{totale}} < 0$ processo impossibile nella direzione indicata

a P e T costanti, il calore scambiato dal sistema (ceduto o acquisito) viene completamente acquisito o ceduto dall'ambiente,

$$q_{\text{ambiente}} = -q_{\text{sistema}}$$

quindi

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = q_{\text{ambiente}}/T = -q_{\text{sistema}}/T = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$$

ed essendo

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{ambiente}} + \Delta S_{\text{sistema}}$$

$$\Delta S_{\text{totale}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T + \Delta S_{\text{sistema}}$$

che moltiplicata per (-T)

$$\longrightarrow -T \cdot \Delta S_{\text{totale}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}}$$

Consideriamo quindi la funzione:

$$G = H_{sistema} - T \cdot S_{sistema}$$

chiamata *energia libera (di Gibbs)* del sistema, (funzione di stato).

La variazione di G in un processo (a P e T cost) è

$$\Delta G_{sistema} = \Delta H_{sistema} - T \cdot \Delta S_{sistema}$$

quindi

$$\Delta G_{sistema} = - T \cdot \Delta S_{totale}$$

esiste quindi una funzione termodinamica, che tiene conto delle variazioni di funzioni di stato del solo sistema, che permette di stabilire la spontaneità o meno di un processo, a P e T costanti.

Variazioni dell'energia libera di Gibbs:

$\Delta G < 0$	processo spontaneo
$\Delta G = 0$	processo all'equilibrio
$\Delta G > 0$	processo impossibile nella direzione indicata

Analogamente per un *sistema* a T e V costante

la variazione di energia interna del sistema corrisponde al calore scambiato:

$$\Delta E = q$$

analogamente alle condizioni a P e T cost, si introduce la funzione

$$F = E_{\text{sistema}} - T \cdot S_{\text{sistema}}$$

F viene chiamata *energia libera* (di Helmholtz).

La variazione in questo caso (cioè a V e T cost) sarà:

$$\Delta F_{\text{sistema}} = \Delta E_{\text{sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{sistema}}$$

E valgono le stesse regole

$\Delta F < 0$	processo spontaneo
$\Delta F = 0$	processo all'equilibrio
$\Delta F > 0$	processo impossibile nella direzione indicata

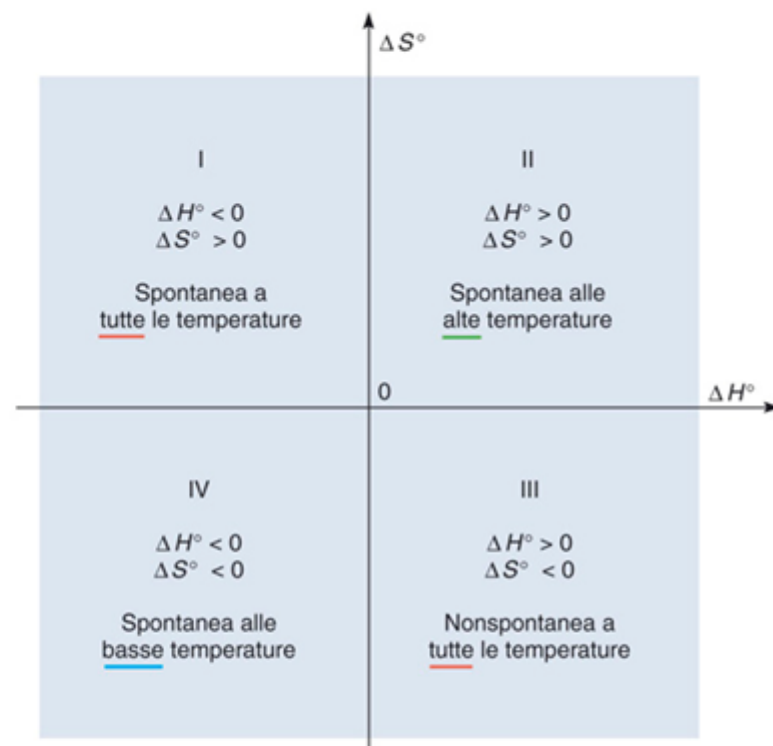
la variazione dell'energia libera rappresenta quindi la *forza-guida* o *l'affinità* di un processo chimico, e si possono distinguere quattro diversi casi in funzione di ΔH , ΔS e T per avere un $\Delta G < 0$:

1. $\Delta H < 0$
 $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **sempre** (non dipende dalla T)

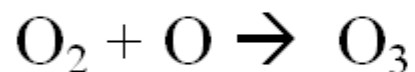
2. $\Delta H > 0$
 $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ **sempre** (non dipende dalla T)

3. $\Delta H > 0$
 $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ solo se ($T > \Delta H/\Delta S$)

4. $\Delta H < 0$
 $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G < 0$ solo se ($T > \Delta H/\Delta S$)



Reazione chimica	ΔH	ΔS	ΔG	Andamento
$2\text{N}_2\text{O (g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$	< 0	> 0	< 0	Spontaneo a tutte T
$3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{O}_3\text{(g)}$	> 0	< 0	> 0	Non spontaneo
$2\text{NH}_3 \text{ (g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$	> 0	> 0	< 0	Spontaneo ad alte T
$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$	< 0	< 0	< 0	Spontaneo a basse T



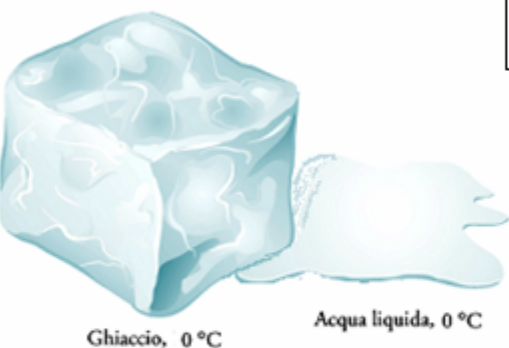
$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_3) - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}_2) - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{O}) = \\ &= 143 - 0 - 232 = -89 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{O}_3) - S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{O}) = \\ &= 238 - 205 - 161 = -128 \text{ J}\end{aligned}$$

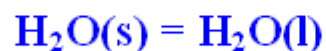
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ &= -89 - 300 \cdot (-0.128) = \\ &= -89 + 38.4 = -50.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$T < \Delta H / \Delta S \approx 696 \text{ K}$$

	$\Delta H^\circ_{\text{f}}$ (kJ)	S° (J K ⁻¹)
O	232	161
O ₂	0	205
O ₃	143	238



Consideriamo le trasformazioni



$$\Delta H = 6.02 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 22.0 \text{ J}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{6,02}{0,022} \approx 273 \text{ K}$$

quindi per:

$T > 273 \text{ K}$ la reazione procede verso destra



$T = 273 \text{ K}$ la reazione è all'equilibrio



$T < 273 \text{ K}$ la reazione procede verso sinistra



$$\Delta H = 44.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 118.8 \text{ J}$$

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{44,0}{0,119} \approx 373 \text{ K}$$

quindi per:

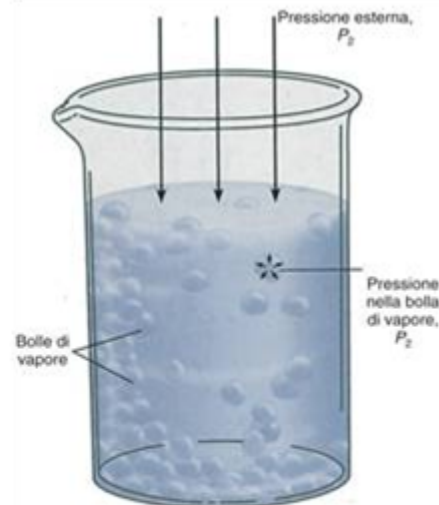
$T > 373 \text{ K}$ la reazione procede verso destra



$T = 373 \text{ K}$ la reazione è all'equilibrio



$T < 373 \text{ K}$ la reazione procede verso sinistra



Energia libera normale (o standard) di formazione

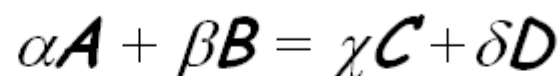
Si chiama *energia libera normale (o standard) di formazione* di una sostanza, ΔG_f° , la variazione di energia libera che si ha quando una mole di sostanza, a 25 °C e 1 atm, si forma dai suoi elementi costituenti nelle loro forme stabili allo stato standard di riferimento (1 atm, 25 °C e, per le soluzioni, concentrazione 1 M).

Analogamente al ΔH_f° , il ΔG_f° degli elementi allo stato standard è pari a zero.

Processo	ΔG_f° (kJ)
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237,2
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228,6
$\text{C}(\text{graf.}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-394,4
$\text{C}(\text{graf.}) = \text{C}(\text{diam.})$	2,9

Composto	ΔG_f° (kJ)	Composto	ΔG_f° (kJ)
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228,6	$\text{NO}(\text{g})$	86,6
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237,2	$\text{NO}_2(\text{g})$	51,3
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-120,4	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	97,7
$\text{O}_3(\text{g})$	163,2	$\text{SO}_2(\text{g})$	-300,2
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394,4	$\text{SO}_3(\text{g})$	-371,1
$\text{CO}(\text{g})$	-137,2	$\text{CaO}(\text{s})$	-603,5
$\text{CH}_4(\text{g})$	50,7	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1128,2
$\text{NH}_3(\text{g})$	-16,5	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1576,4

Per una generica reazione chimica



condotta a 25 °C e 1 atm., la variazione di *energia libera* viene indicata con ΔG° .

se si dispone dei ΔG°_f il valore di ΔG° di una reazione può essere calcolato mediante la:

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prodotti}} \{ \nu_p \cdot \Delta G^\circ_f(p) \} - \sum_{\text{reagenti}} \{ \nu_r \cdot \Delta G^\circ_f(r) \} \quad (\text{AAA})$$

altrimenti, calcolando i ΔH° , ΔS°

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum_{\text{prodotti}} \{ \nu_p \cdot \Delta H^\circ_f(p) \} - \sum_{\text{reagenti}} \{ \nu_r \cdot \Delta H^\circ_f(r) \} \\ \Delta S^\circ &= \sum_{\text{prodotti}} \{ \nu_p \cdot S^\circ(p) \} - \sum_{\text{reagenti}} \{ \nu_r \cdot S^\circ(r) \} \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \\ (\text{BBB}) \end{array} \right.$$

e quindi

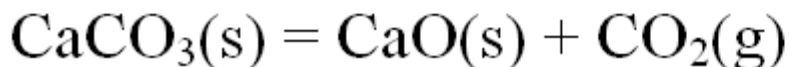
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

il ΔG di una reazione può essere determinato esattamente per ogni temperatura, ma bisogna tenere conto degli effetti di T sull'entalpia e l'entropia.

In genere si assume che ΔH e ΔS non cambiano al variare di T (approssimazione valida per intervalli di T non molto grandi), quindi

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Ad esempio consideriamo la decomposizione termica del carbonato di calcio



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3) = \\ &= -394.4 \quad -603.5 \quad + 1128.8 = \\ &= \mathbf{130.9 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

Analogamente

$$\Delta H^\circ = -393.5 - 635.1 + 1206.9 = \mathbf{178.3 \text{ kJ}}$$

$$\Delta S^\circ = 213.7 + 38.1 - 92.9 = \mathbf{158.9 \text{ J K}^{-1}}$$

$$\Delta G^\circ = 178.3 - 298 (0.1589) = 178.3 - 47.4 = \mathbf{130.9 \text{ kJ}}$$

	ΔH_f°	S°	ΔG_f°
CaCO ₃ (s)	-1206,9	92,9	-1128,8
CaO(s)	-635,1	38,1	-603,5
CO ₂ (g)	-393,5	213,7	-394,4

per determinare la temperatura alla quale inizia la decomposizione,
assumendo che ΔH e ΔS non variano al variare della temperatura, imponiamo
 $\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0 \rightarrow$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178,3}{0,1589} = 1120 K$$

quindi per

$T > 1120 K \text{ (} 847^\circ C \text{)}$ $\Delta G < 0$ la reazione è spontanea

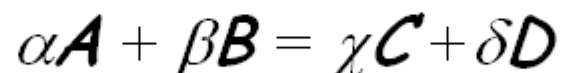
$T = 1120 K \text{ (} 847^\circ C \text{)}$ $\Delta G = 0$ all'equilibrio

$T < 1120 K \text{ (} 847^\circ C \text{)}$ $\Delta G > 0$ la reazione non avviene

La variazione ΔG° è valida per prodotti e reagenti (gas) alla pressione di 1 *atm* (nel caso di soluti a concentrazione 1M).

Comunemente ci si trova in condizioni diverse da quelle standard.

Per conoscere il ΔG di una reazione



in condizioni diverse, la relazione che lega il ΔG al ΔG° è

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_p$$

Q_p è detto *quoziente di reazione*

$$Q_p = \frac{(P_C)^\chi (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta}$$

dove le P sono le pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti.

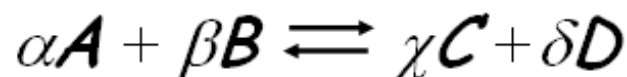
Per sistemi in soluzione si ha

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_c$$

$$Q_c = \frac{(c_C)^\chi (c_D)^\delta}{(c_A)^\alpha (c_B)^\beta}$$

dove le c sono le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

All'equilibrio



$$\Delta G = 0$$

quindi

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln Q_p \qquad \Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln Q_c$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} = -\ln \frac{(P_C)^\gamma (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta} \longrightarrow \ln \frac{(P_C)^\gamma (P_D)^\delta}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta} = \ln K_p$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} = -\ln \frac{(c_C)^\gamma (c_D)^\delta}{(c_A)^\alpha (c_B)^\beta} \longrightarrow \ln \frac{(c_C)^\gamma (c_D)^\delta}{(c_A)^\alpha (c_B)^\beta} = \ln K_c$$

le K_p e K_c vengono chiamate *costanti di equilibrio*, e a temperatura costante sono indipendenti dalla pressione (o concentrazione).