

Chimica

Modulo 9



UNIVERSITÀ
DI TORINO

prof. Angelo Agostino



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Termodinamica

Chimica



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

sistemi energetici

Un sistema è considerato aperto se può scambiare sia energia che materia con l'ambiente circostante.



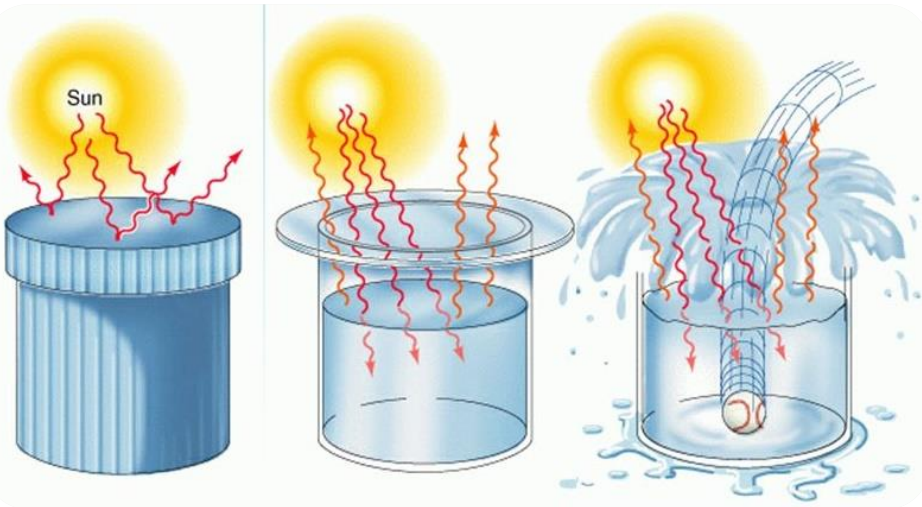
UNIVERSITÀ
DI TORINO

Sistema
Aperto

Un sistema è considerato isolato se non vi è scambio né di energia né di materia con l'ambiente.

Sistema
Isolato

Sistema
Chiuso



Un sistema è considerato chiuso se può scambiare solo energia, ma non scambia materia con l'ambiente circostante.



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

termodinamica

La termodinamica è la branca della fisica che studia le trasformazioni dell'energia e il comportamento dell'energia e della materia in vari sistemi. In particolare, la termodinamica analizza i processi in cui energia sotto forma di calore e lavoro viene trasferita e trasformata tra sistemi, influenzando le condizioni fisiche, come temperatura, pressione e volume.

termochimica

La termochimica è una branca della chimica che studia le variazioni di energia, in particolare di calore, che accompagnano le reazioni chimiche e i cambiamenti di stato della materia. In altre parole, la termochimica si occupa di misurare e interpretare gli scambi di calore associati ai processi chimici e fisici, cercando di comprendere come e perché l'energia cambia durante queste trasformazioni.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

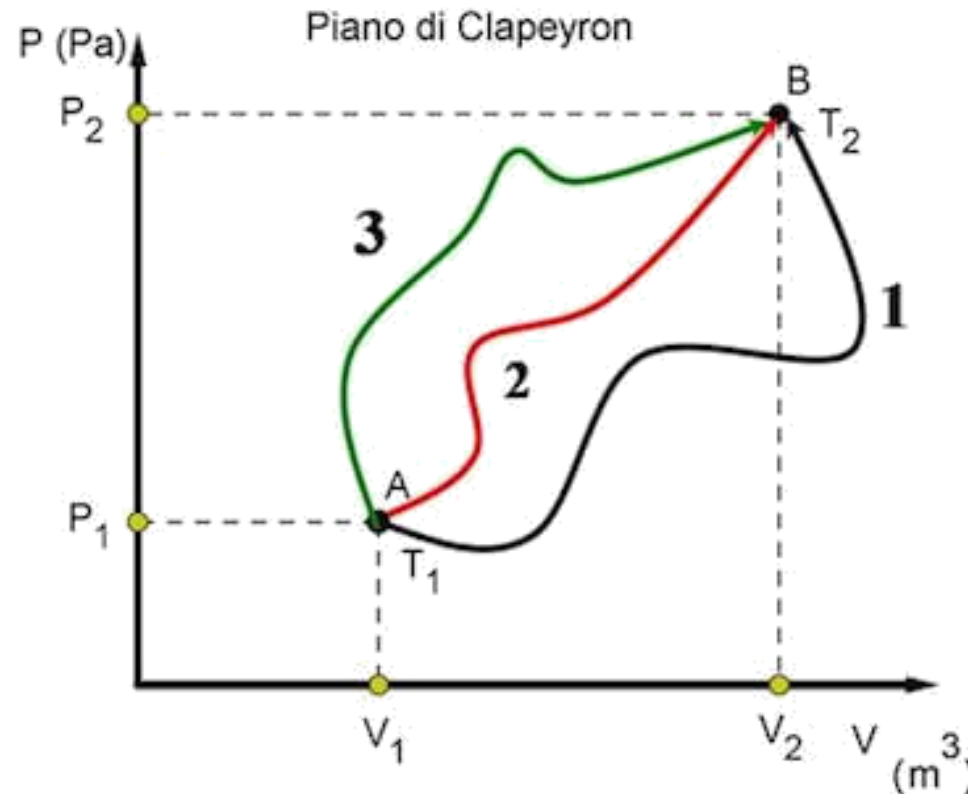


Angelo Agostino

Sistemi e Stati

funzione di stato

Le funzioni di stato sono grandezze termodinamiche che descrivono lo stato di un sistema e dipendono solo dalle condizioni attuali (o dallo stato) del sistema, e non dal percorso attraverso il quale il sistema è arrivato a quello stato. In altre parole, il valore di una funzione di stato è determinato unicamente dalle variabili che caratterizzano lo stato del sistema (come temperatura, pressione e volume) e non dalla storia o dai processi che hanno portato il sistema a quello stato.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

funzione di stato



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Funzione di stato	Significato
Energia interna U	Energia totale del sistema
Entalpia H	Calore a pressione costante
Entropia S	Disordine o distribuzione dell'energia
Energia libera G	Energia utile per fare lavoro
Pressione P	Stato del sistema
Temperatura T	Stato del sistema
Volume V	Stato del sistema



Angelo Agostino

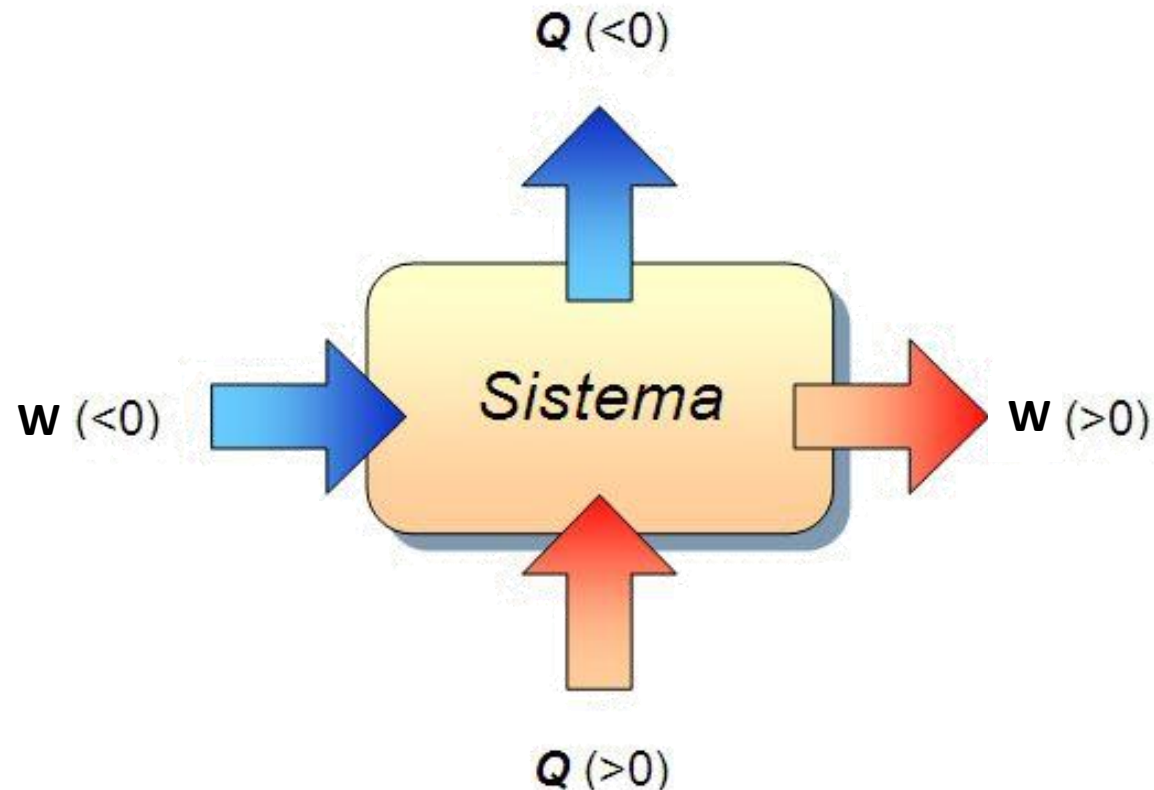
Sistemi e Stati

variabili di processo

Il calore (Q) fornito o lavoro (W) fatto su un sistema è POSITIVO

Il calore rimosso o lavoro fatto da un sistema è NEGATIVO

Chiaramente se un sistema guadagna una certa quantità di energia sottoforma di calore Q dal suo intorno, la variazione sarà $+Q$ per il sistema e $-Q$ per l'ambiente.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

variabili di processo

Le variabili di processo sono grandezze che dipendono dal modo (cioè dal percorso) in cui avviene una trasformazione termodinamica.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

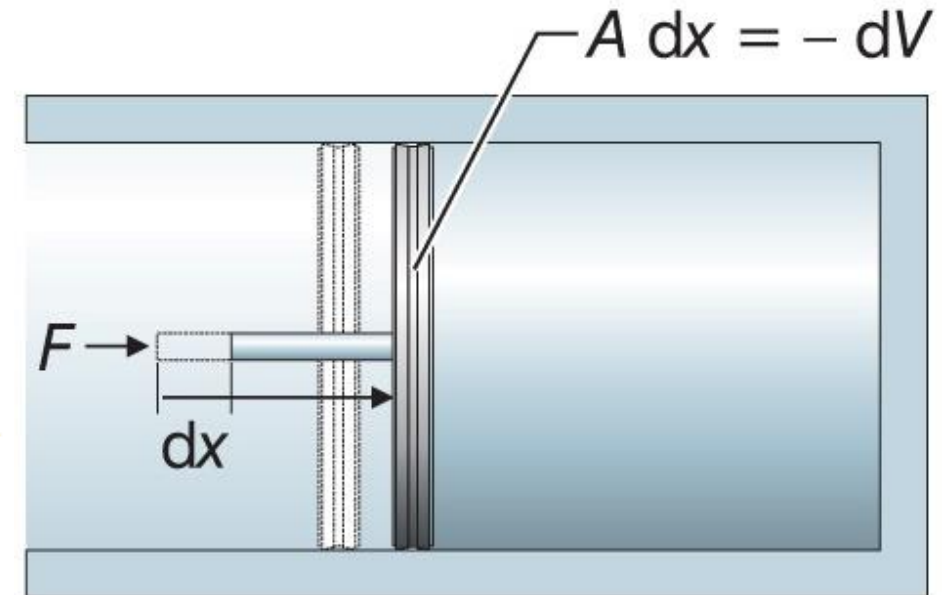
$$W = \int_{x_i}^{x_f} F(x) dx$$

Lavoro

Lavoro di volume

$$W = \int dW = - \int \vec{F} \cdot d\vec{x} = - \int P_{ext} A dx = - \int P_{ext} dV$$

lavoro
compiuto dal
sistema



- Quando il gas **si espande** ($V_f > V_i$) $\rightarrow W < 0 \rightarrow$ *il sistema compie lavoro*
- Quando il gas **viene compresso** ($V_f < V_i$) $\rightarrow W > 0 \rightarrow$ *il sistema riceve lavoro*



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

variabili di processo



UNIVERSITÀ
DI TORINO

trasformazione isoterma

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

- Quando il gas **si espande** ($V_f > V_i$) $\rightarrow W < 0 \rightarrow$ *il sistema compie lavoro*
- Quando il gas **viene compresso** ($V_f < V_i$) $\rightarrow W > 0 \rightarrow$ *il sistema riceve lavoro*

$$P = \frac{nRT}{V}$$


trasformazione isoterma reversibile (gas ideali)

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$P_i V_i = nRT \quad (\text{isoterma})$$

$$W = -P_i V_i \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -P_f V_f \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

variabili di processo



UNIVERSITÀ
DI TORINO

trasformazione isobara

$$W = -P \cdot (V_f - V_i)$$

trasformazione isobara (gas ideali)

$$PV = nRT$$

$$W = -nR(T_f - T_i)$$

$$V_f - V_i = \frac{nR(T_f - T_i)}{P}$$



Angelo Agostino

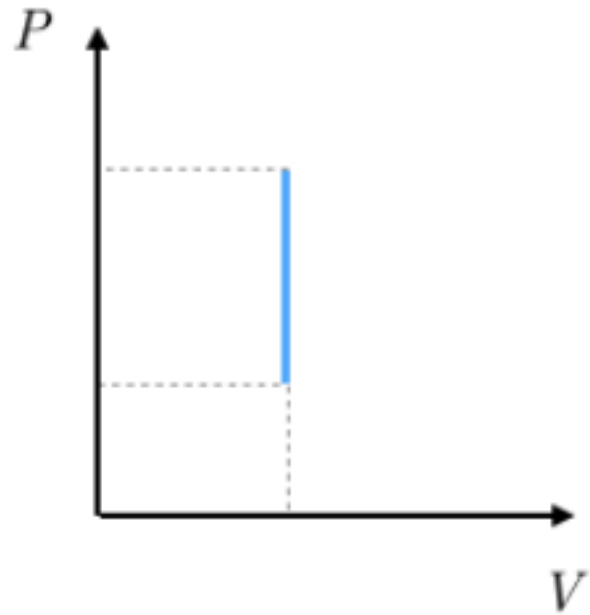
Sistemi e Stati

variabili di processo

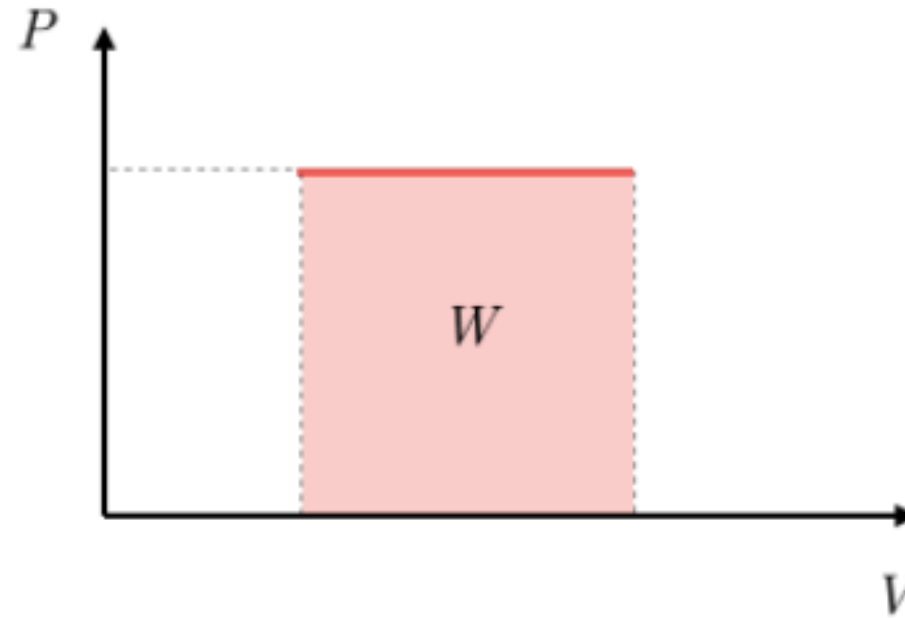


UNIVERSITÀ
DI TORINO

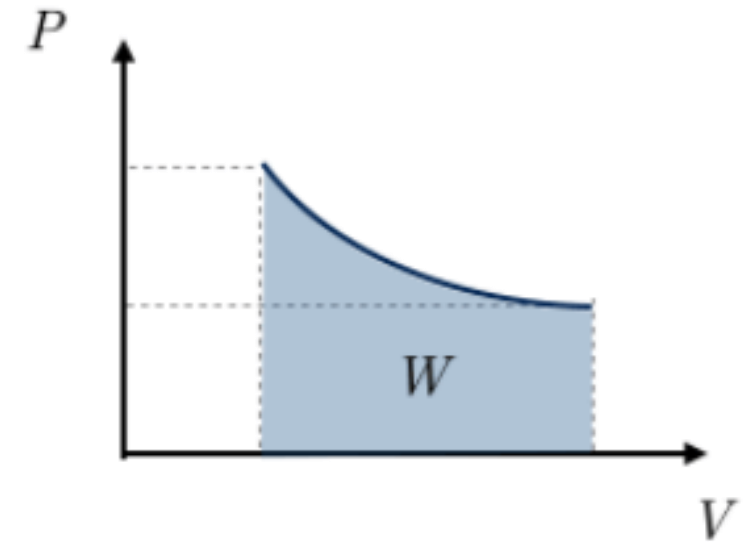
Trasformazione isocora
 $W = 0$



Trasformazione isobara



Trasformazione isoterma



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

mulinello di Joule



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$W = m \cdot g \cdot h$$

W = lavoro meccanico compiuto dal peso

m = massa del corpo che scende

g = accelerazione gravitazionale

h = altezza di caduta

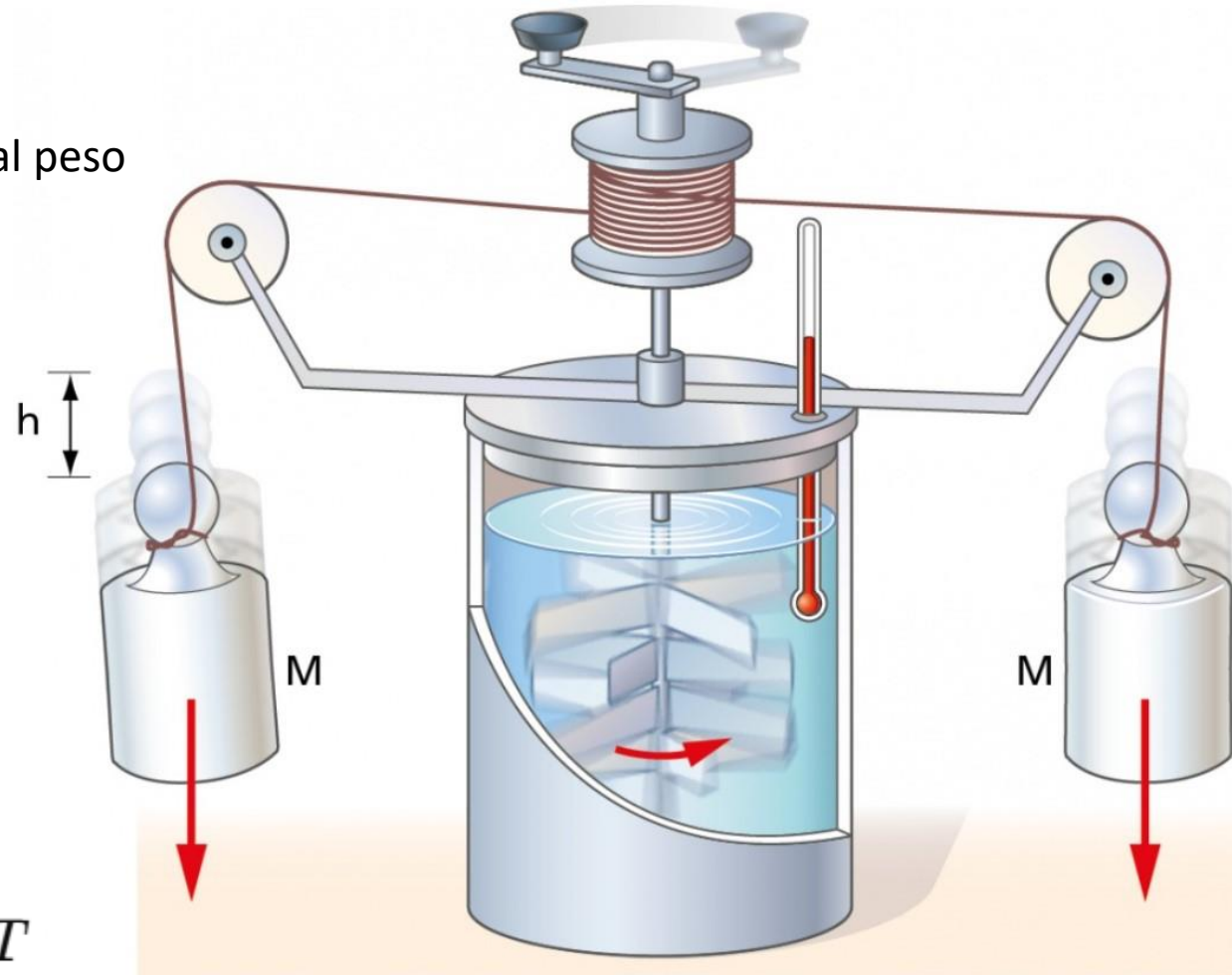
$$Q = m_{\text{acqua}} \cdot c \cdot \Delta T$$

m_{acqua} = massa dell'acqua

c = calore specifico dell'acqua

ΔT = variazione di temperatura

$$m \cdot g \cdot h = m_{\text{acqua}} \cdot c \cdot \Delta T$$



Calore

Secondo il principio di Joule, tutto il lavoro W si trasforma in calore Q che aumenta la temperatura dell'acqua

$$W = Q$$

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

equivalente meccanico della caloria



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

capacità termica (C)

Si definisce la capacità termica **C** di un corpo come il rapporto tra la quantità di calore **ΔQ** necessaria per innalzare la temperatura di **ΔT**

$$C := \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \left[\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} \right]$$

C è una grandezza ESTENSIVA: maggiore la quantità di sostanza nel corpo, maggiore è la sua capacità

Per convenzione, il calore assorbito da un corpo o un sistema termodinamico ha segno +, mentre il calore ceduto dal sistema all'ambiente ha segno –

- $Q > 0 \longrightarrow$ il sistema assorbe calore dall'ambiente
- $Q < 0 \longrightarrow$ il sistema cede calore all'ambiente.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

calore specifico (c)

Si definisce il calore specifico c come la capacità termica per unità di massa

$$c := \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \quad \left[\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C} g} \right]$$

c è una grandezza INTENSIVA: non dipende dalla quantità, ma solo dalla sostanza (e temperatura).

calore specifico molare (c_{mol})

il calore specifico molare è la capacità termica di una sostanza per unità di mole

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad [\text{cal/K mole}]$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

calore specifico (c)

è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 grado Celsius (o Kelvin) la temperatura di 1 grammo di una sostanza. È una proprietà caratteristica di ogni materiale.

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

C = capacità termica del corpo [J/°C]

calore latente (L)

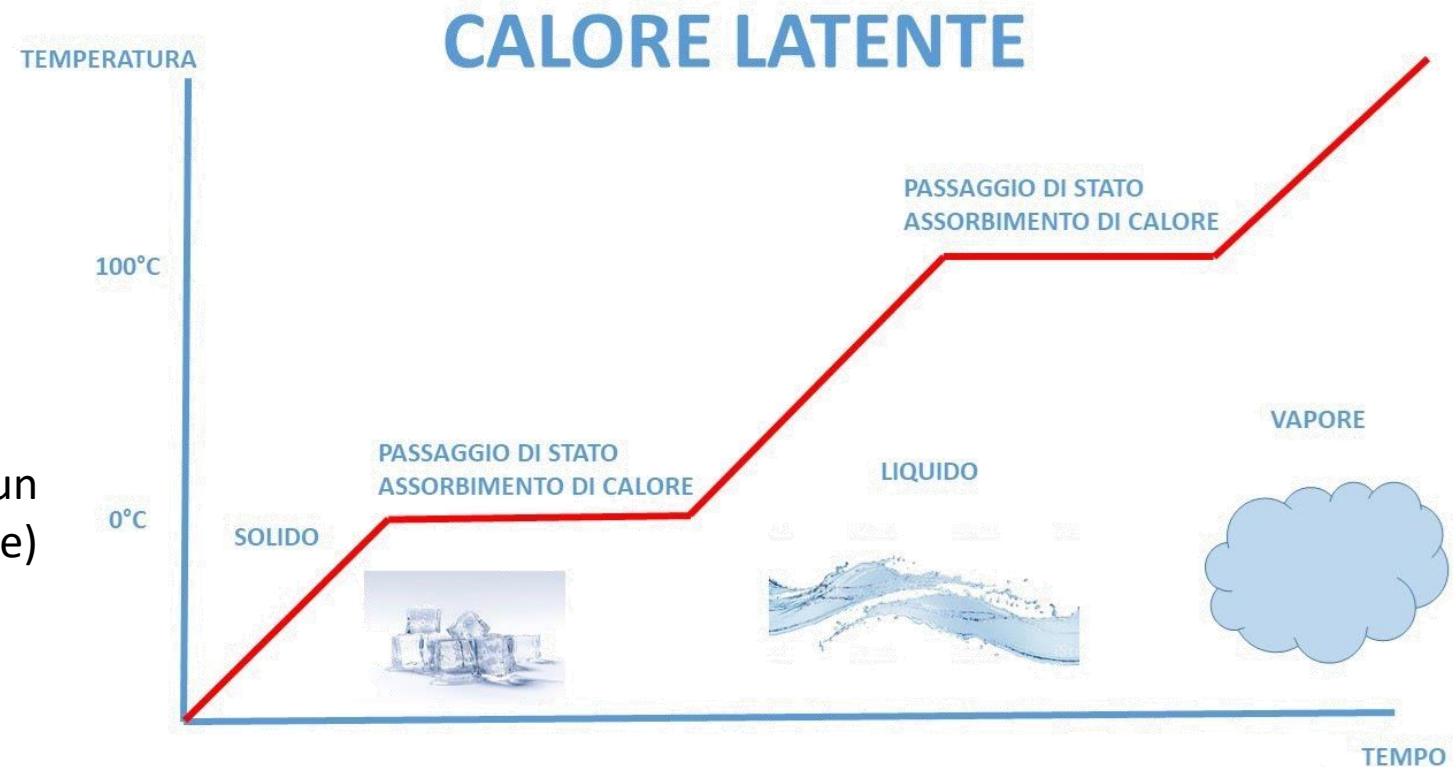
è il calore assorbito o ceduto durante un cambiamento di stato (come fusione o evaporazione) senza variazione di temperatura.

$$Q = m \cdot L$$

L è il calore latente specifico (J/kg)



**UNIVERSITÀ
DI TORINO**



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

legge di conservazione dell'energia

In un sistema isolato, la somma di tutte le forme di energia rimane costante nel tempo



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Forme di Energia

L'energia può presentarsi in molte forme diverse:

- **Energia cinetica:** l'energia associata al movimento di un oggetto.
- **Energia potenziale:** l'energia immagazzinata a causa della posizione o configurazione di un oggetto, come l'energia gravitazionale o l'energia elastica.
- **Energia termica:** l'energia associata al movimento casuale delle particelle in un materiale, responsabile della temperatura.
- **Energia chimica:** l'energia immagazzinata nei legami chimici di una sostanza.
- **Energia elettrica, magnetica e nucleare:** forme di energia associate a campi elettrici, magnetici o forze nucleari.



Angelo Agostino

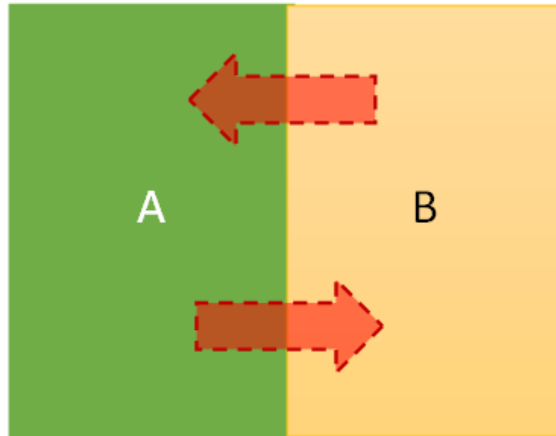
Leggi della Termodinamica

principio zero

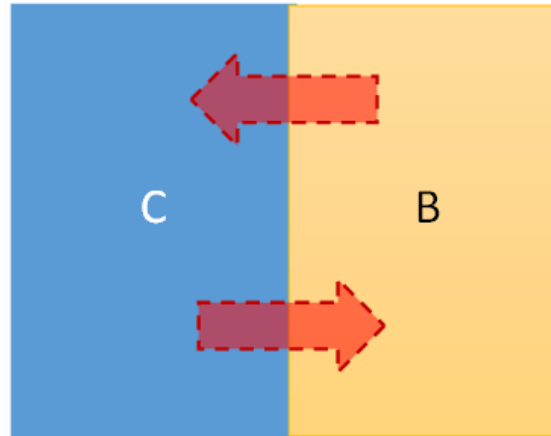
Se due sistemi A e B sono separatamente in equilibrio termico con un terzo sistema C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro.



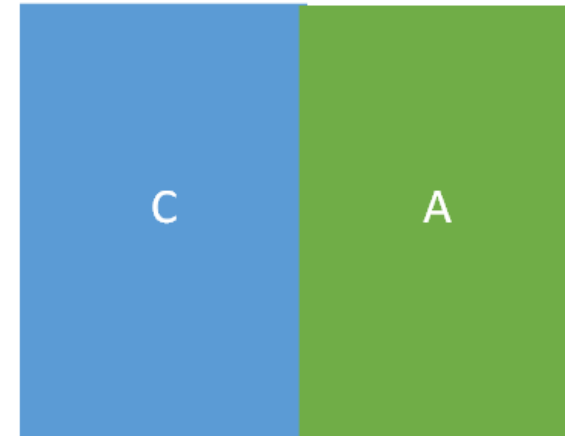
UNIVERSITÀ
DI TORINO



No **net** thermal energy
transfer



No **net** thermal energy
transfer



A & C are also in equilibrium.

Esiste una grandezza scalare, detta temperatura, la cui uguaglianza tra due sistemi costituisce condizione necessaria e sufficiente affinché essi siano in equilibrio termico



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

primo principio

Afferma che l'energia totale di un sistema isolato rimane costante. Questa legge implica che l'energia può essere convertita da una forma all'altra (ad esempio, da energia chimica a calore), ma non può essere creata né distrutta.

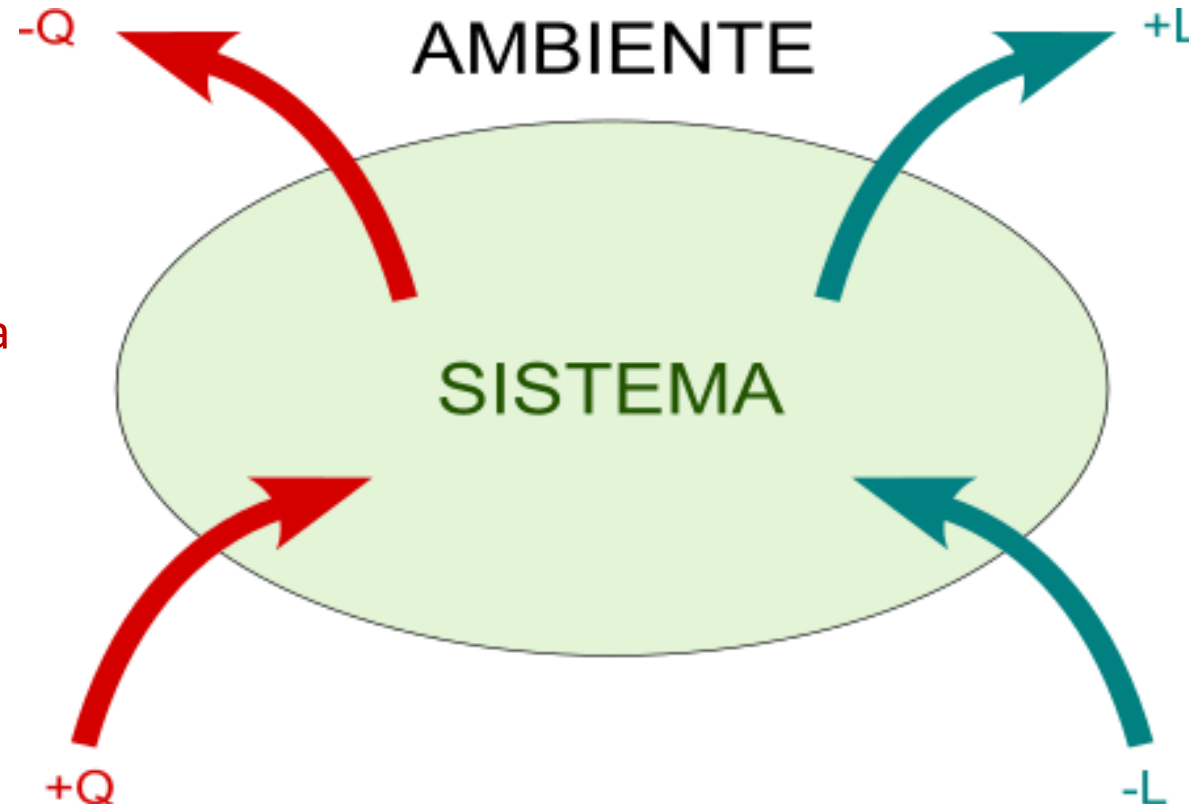
$$\Delta U = Q + W$$

ΔU = variazione di energia interna del sistema

Q = calore scambiato

W = lavoro scambiato

Legge di conservazione dell'energia



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

primo principio



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta U = nC_v\Delta T$$

condizioni reversibili (gas ideali)

$$\Delta U = Q + W$$

volume costante

$$W = -P\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$C_v = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q_v}{\Delta T}$$

$$Q_v = nC_v\Delta T$$



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

primo principio

$$Q = mc\Delta T$$

calore perso = calore assorbito

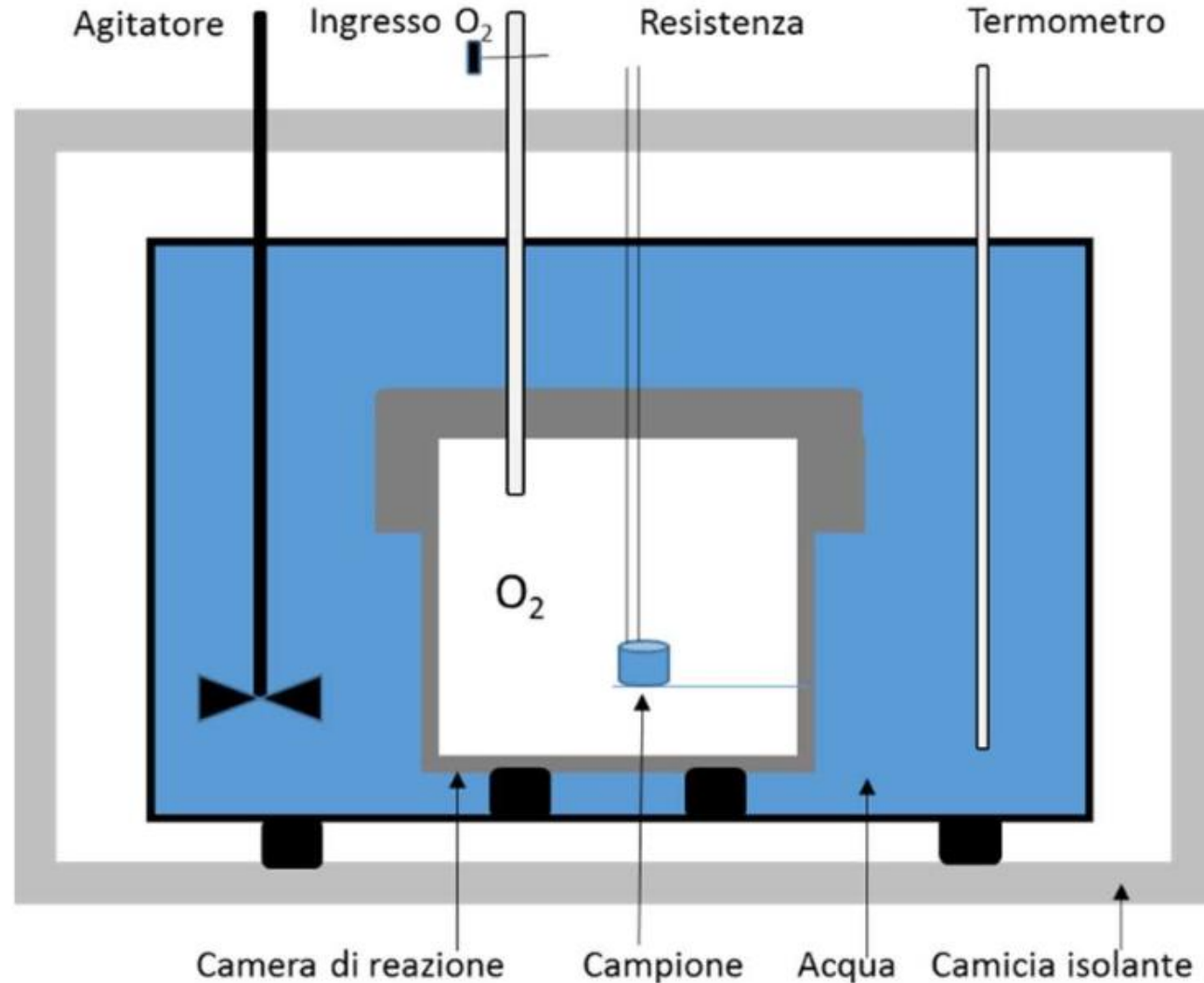
il metallo cede calore:

$$Q_{\text{metallo}} = m_{\text{m}}c_{\text{m}}(T_f - T_i^{\text{m}})$$

l'acqua assorbe calore:

$$Q_{\text{acqua}} = m_{\text{a}}c_{\text{a}}(T_f - T_i^{\text{a}})$$

$$Q_{\text{metallo}} + Q_{\text{acqua}} = 0$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO

calorimetro



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

secondo principio

In un sistema isolato, l'entropia totale tende ad aumentare nel tempo nei processi spontanei.

Questo principio stabilisce che i processi naturali hanno una direzione preferita, portando sempre verso un aumento di disordine (o entropia) fino a raggiungere un equilibrio termodinamico.

1. **Enunciato di Clausius:** il calore non può passare spontaneamente da un corpo freddo a un corpo caldo senza l'intervento di un agente esterno.

Questo significa che il trasferimento di calore avviene naturalmente solo dal corpo a temperatura più alta al corpo a temperatura più bassa, e non viceversa, a meno che non venga fornita energia dall'esterno.

2. **Enunciato di Kelvin-Planck:** è impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui unico effetto sia convertire completamente il calore assorbito in lavoro.

Questo implica che una parte dell'energia deve sempre essere rilasciata nell'ambiente come calore di scarto, e quindi non tutto il calore può essere trasformato in lavoro utile.

3. **Enunciato in termini di Entropia:** l'entropia totale di un sistema isolato non può mai diminuire in un processo spontaneo; può solo aumentare o rimanere costante (se il sistema è in equilibrio).

Questo enunciato mette in evidenza che l'entropia tende ad aumentare nei processi irreversibili, e un sistema isolato raggiunge il massimo di entropia quando si trova all'equilibrio.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Leggi della Termodinamica

secondo principio

Il Secondo Principio della Termodinamica introduce concetti completamente nuovi rispetto al Primo Principio. Non parla più solo di energia ma di qualità dell'energia e direzione dei processi naturali.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Entropia (S)

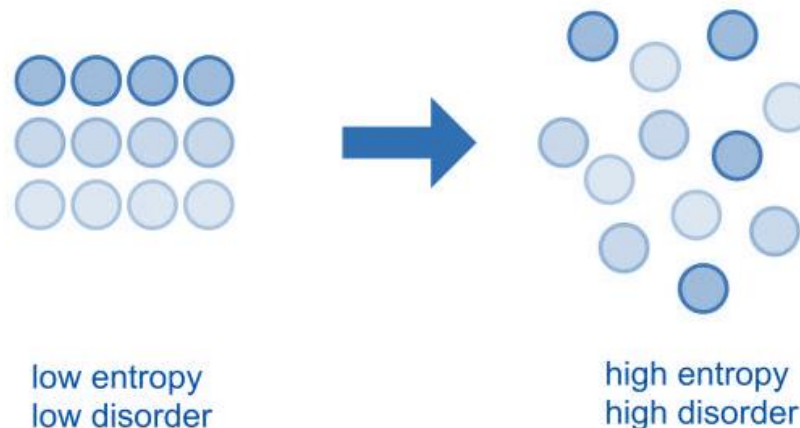
L'entropia (indicata con il simbolo S) è una grandezza termodinamica che misura il grado di disordine o casualità in un sistema. È anche interpretabile come una misura del numero di microstati possibili per un sistema, cioè delle diverse configurazioni che le particelle di un sistema possono assumere a livello molecolare.

In termini semplificati, l'entropia rappresenta il grado di disordine o di disorganizzazione di un sistema.

Un sistema più disordinato ha una maggiore entropia rispetto a uno più ordinato.

Per un sistema che può assumere molti stati a livello microscopico, l'entropia cresce all'aumentare del numero di configurazioni possibili per il sistema.

In altre parole, quanto più grande è il numero di microstati possibili in cui il sistema può trovarsi, tanto maggiore è la sua entropia.



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia e microstati

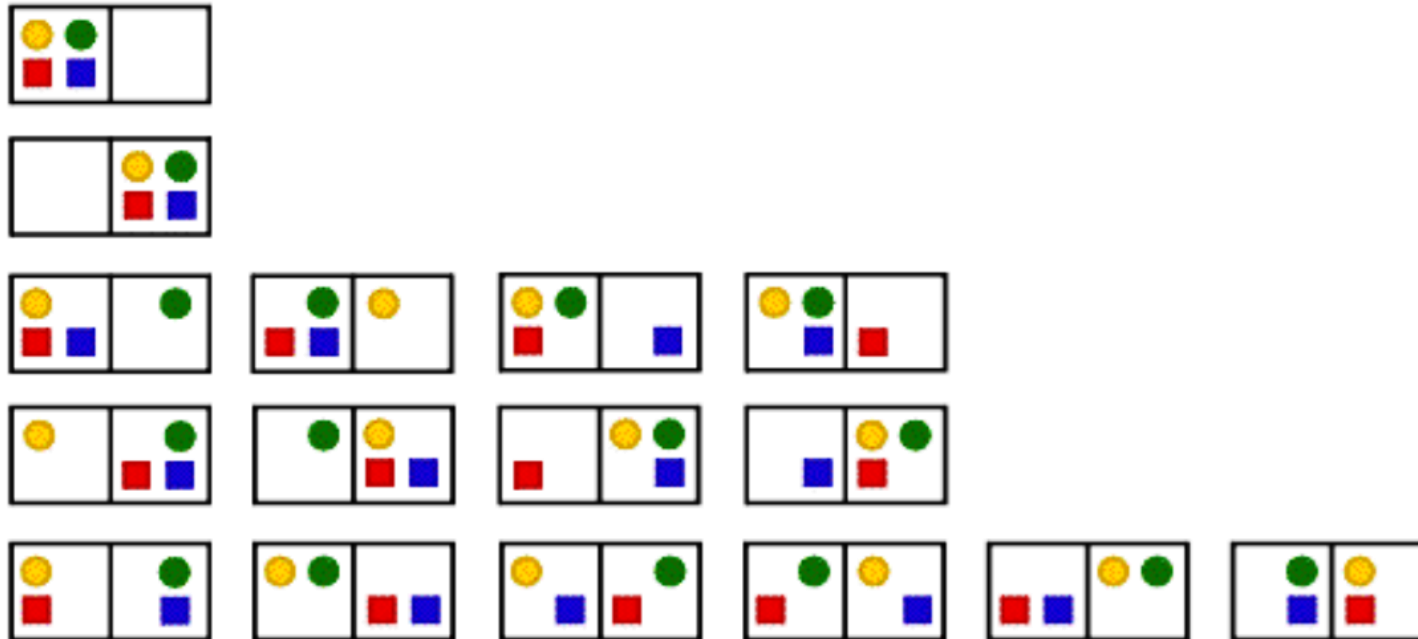
A livello molecolare, l'entropia è legata al numero di microstati possibili (ω) per un sistema attraverso l'equazione di Boltzmann:

$$S = k \ln \omega$$

Entropia statistica (Boltzmann)

S è l'entropia, k è la costante di Boltzmann ($k \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), ω è il numero di microstati accessibili al sistema.

Questa relazione implica che se il numero di microstati aumenta (maggiore disordine o maggiore libertà di movimento per le molecole), l'entropia aumenta.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia (S)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

ΔS : variazione di entropia

Q_{rev} : calore scambiato reversibilmente

T : temperatura assoluta in Kelvin alla quale avviene il processo

Questo significa che, per un processo reversibile, la variazione di entropia è proporzionale al calore scambiato e inversamente proporzionale alla temperatura.

Nei processi irreversibili, invece, l'entropia totale del sistema e dell'ambiente aumenta.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

processo finito reversibile

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

riscaldamento reversibile di una
sostanza a temperatura costante

$$\Delta S = nC \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

variazione di temperatura reversibile
a calore specifico costante

➤ In un processo reversibile:

$$\Delta S_{universo} = 0$$

➤ In un processo irreversibile:

$$\Delta S_{universo} > 0$$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia (S)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} \geq 0$$

$$\Delta S_{universo} > 0 \quad \text{processo irreversibile}$$

processo reversibile

$$\Delta S_{universo} = 0$$

$$\Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0$$

$$\Delta S_{sistema} = -\Delta S_{ambiente}$$

Nei processi reversibili, il sistema e l'ambiente sono in perfetto equilibrio e qualsiasi aumento di entropia da una parte è perfettamente bilanciato dalla diminuzione dall'altra.



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia e variazioni infinitesime



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Infinitesimo reversibile

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Finito reversibile a T costante

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Finito reversibile a T variabile

$$\Delta S = nC \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Irreversibile

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

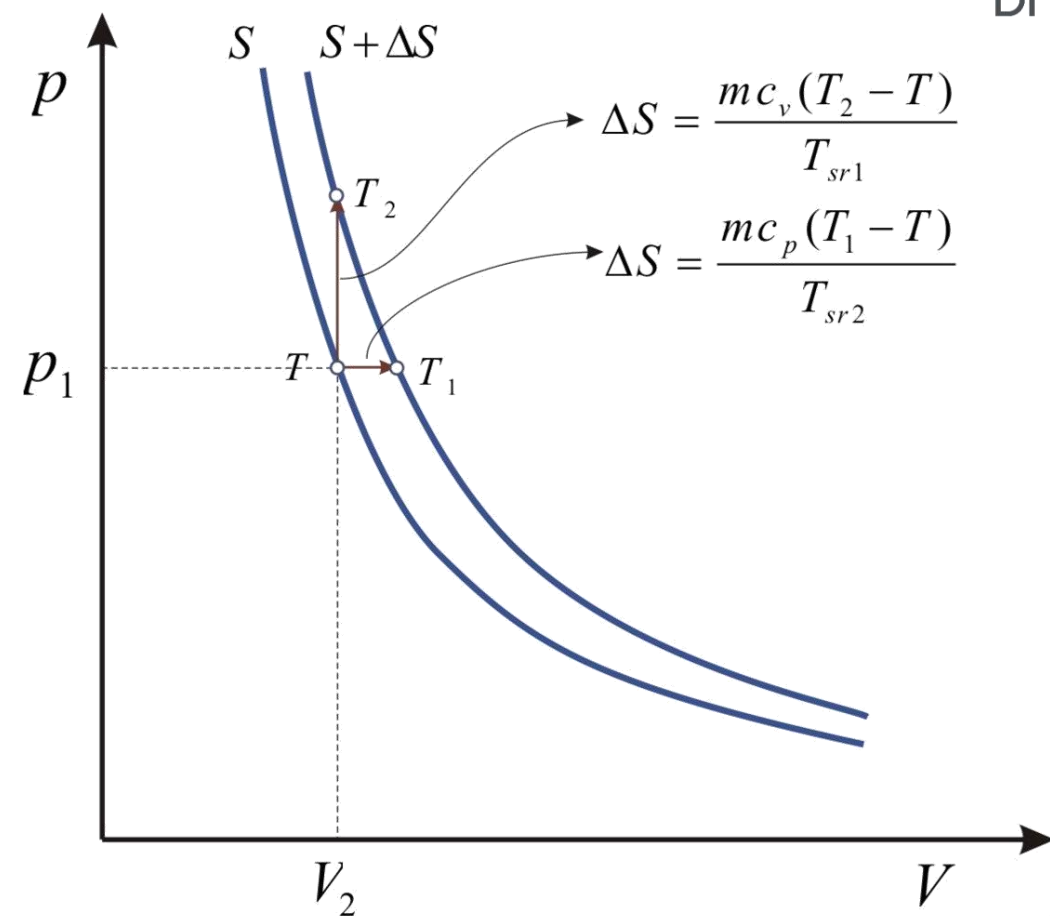
entropia e condizione isoterma

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$T = \text{costante}$

$$Q_{rev} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia e condizione isocora

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad V = \text{costante} \quad \Rightarrow \quad W = 0$$

$$Q_{rev} = nC_v(T_f - T_i)$$

$$\Delta S = nC_v \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia e condizione isobara

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$P = costante$

$$Q_{rev} = nC_p(T_f - T_i)$$

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

relazione di Mayer

$$C_p - C_v = R \quad R = \text{costante dei gas ideali}$$

In isoterma \longrightarrow l'entropia varia solo se varia V

In isocora e isobara \longrightarrow l'entropia varia solo se varia T



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$C_v \quad \frac{3}{2}R \approx 12.47 \quad (\text{J/mol}\cdot\text{K})$$

$$C_p \quad \frac{5}{2}R \approx 20.79 \quad (\text{J/mol}\cdot\text{K})$$



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

equazione fondamentale



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

primo principio

$$\delta Q = T dS$$

(solo per processi reversibili)

$$\delta W = -P dV$$

(lavoro di espansione)

volume costante

$$W = -P \Delta V = 0$$

$$dU = \delta Q = T dS$$



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

disuguaglianza di Clausius

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



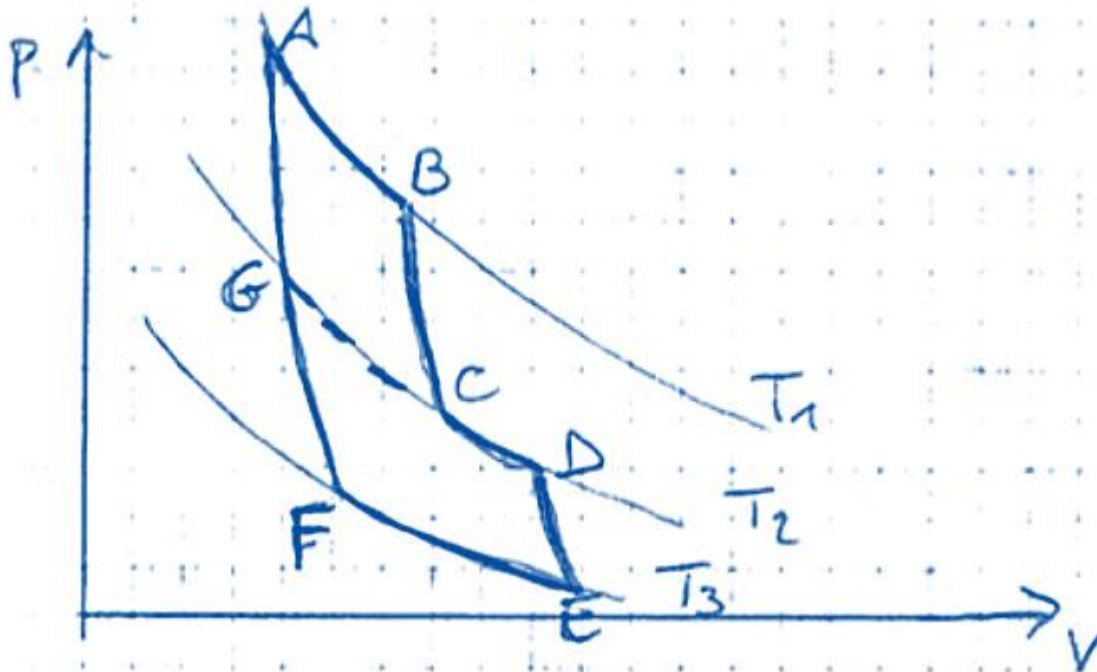
$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CG}}{T_2} \leq 0$$

$$\frac{Q_{GC} + Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} \leq 0$$

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} \leq 0$$

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Leggi della Termodinamica

terzo principio

L'entropia di un sistema puro e perfettamente ordinato tende a zero quando la temperatura tende allo zero assoluto

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

vale per sistemi cristallini

teorema di Nerst

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

x è una qualunque variabile estensiva
(volume, numero di particelle, pressione...)

Quando la temperatura si avvicina allo zero assoluto, la differenza di entropia tra due stati di un sistema tende anch'essa a zero.

Tutti gli stati del sistema diventano indistinguibili dal punto di vista entropico.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia (H)

L'entalpia (indicata con il simbolo H) è una funzione di stato termodinamica che rappresenta il contenuto totale di energia di un sistema a pressione costante. Essa tiene conto dell'energia interna del sistema e del lavoro di pressione e volume necessario per espandere o comprimere il sistema contro l'ambiente.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

derivata

$$dU = TdS - PdV$$

equazione fondamentale della termodinamica

$$dH = TdS + VdP$$

$$\Delta H = Q_P$$

P costante

L'entalpia è utile per studiare le trasformazioni che avvengono a pressione costante, perché permette di descrivere il calore scambiato in questi processi senza dover considerare il lavoro di espansione o compressione separatamente. In molti processi chimici e fisici, come le reazioni che avvengono in condizioni atmosferiche, la pressione è costante e quindi l'entalpia è una misura diretta dell'energia scambiata sotto forma di calore.



Angelo Agostino

Sistemi e Stati

variazione energia chimica

Nelle reazioni chimiche, l'energia può variare in modo significativo poiché durante una reazione vengono rotti e formati legami chimici, e queste trasformazioni comportano cambiamenti nell'energia interna del sistema. Queste variazioni di energia determinano se una reazione è **esotermica** o **endotermica** e sono fondamentali per capire la direzione, la spontaneità e la velocità della reazione.



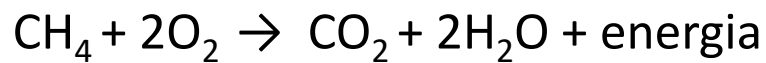
UNIVERSITÀ
DI TORINO

Reazioni Esotermiche:

In una reazione esotermica, l'energia viene **rilasciata nell'ambiente** sotto forma di calore.

Ciò avviene perché l'energia necessaria per rompere i legami dei reagenti è inferiore all'energia rilasciata dalla formazione dei legami nei prodotti.

Esempio: La combustione del metano (CH₄) in presenza di ossigeno (O₂) produce anidride carbonica (CO₂) e acqua (H₂O), rilasciando una notevole quantità di energia termica



Reazioni Endotermiche:

In una reazione endotermica, l'energia viene **assorbita dall'ambiente** per rompere i legami dei reagenti.

Questo assorbimento è necessario perché l'energia richiesta per rompere i legami dei reagenti è maggiore dell'energia rilasciata dalla formazione dei legami nei prodotti.

Esempio: La fotosintesi, in cui le piante assorbono energia luminosa per convertire anidride carbonica (CO₂) e acqua (H₂O) in glucosio (C₆H₁₂O₆) e ossigeno (O₂)



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

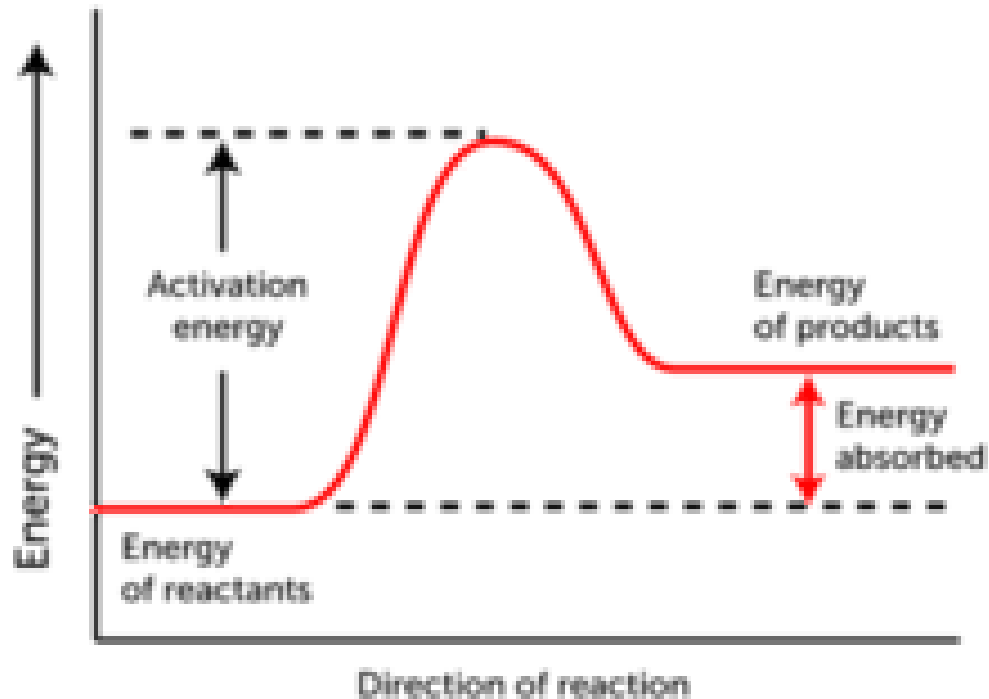
entalpia delle reazioni chimiche ($\Delta H_{\text{reazione}}$)

Ogni reazione chimica ha un'energia di attivazione, ossia l'energia minima necessaria per avviare la reazione. È l'energia richiesta per rompere i legami nei reagenti e formare uno stato intermedio (complesso attivato) da cui i prodotti si formano.

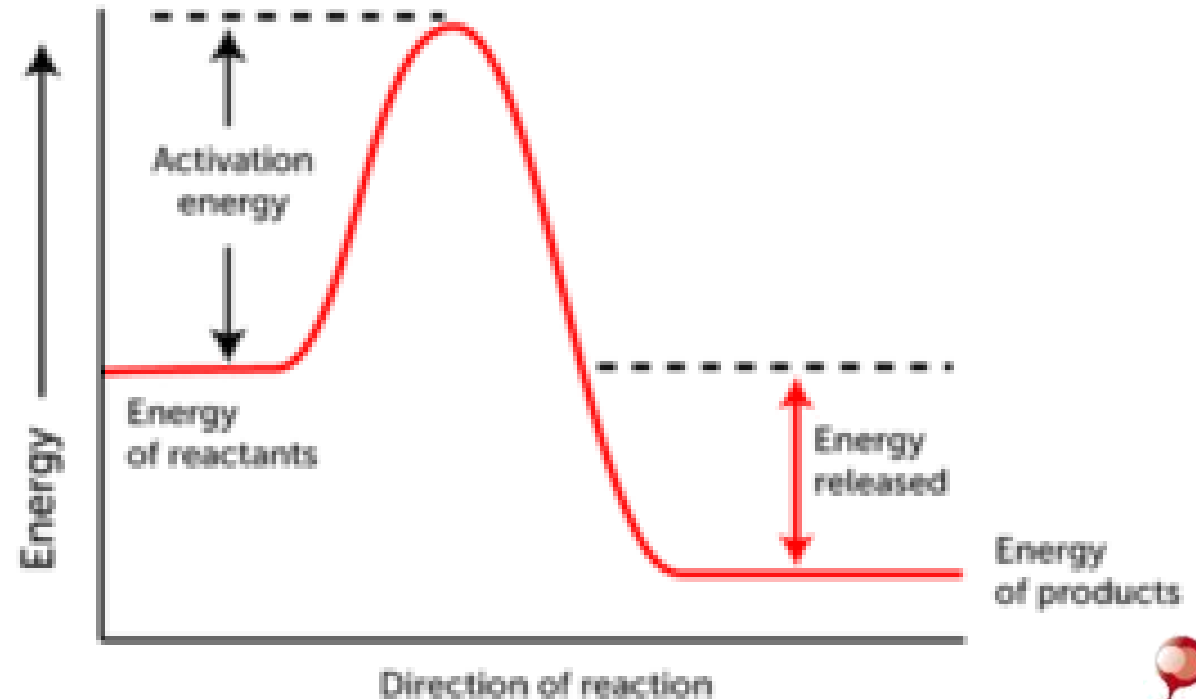


UNIVERSITÀ
DI TORINO

Reazione Endotermica



Reazione Esotermica

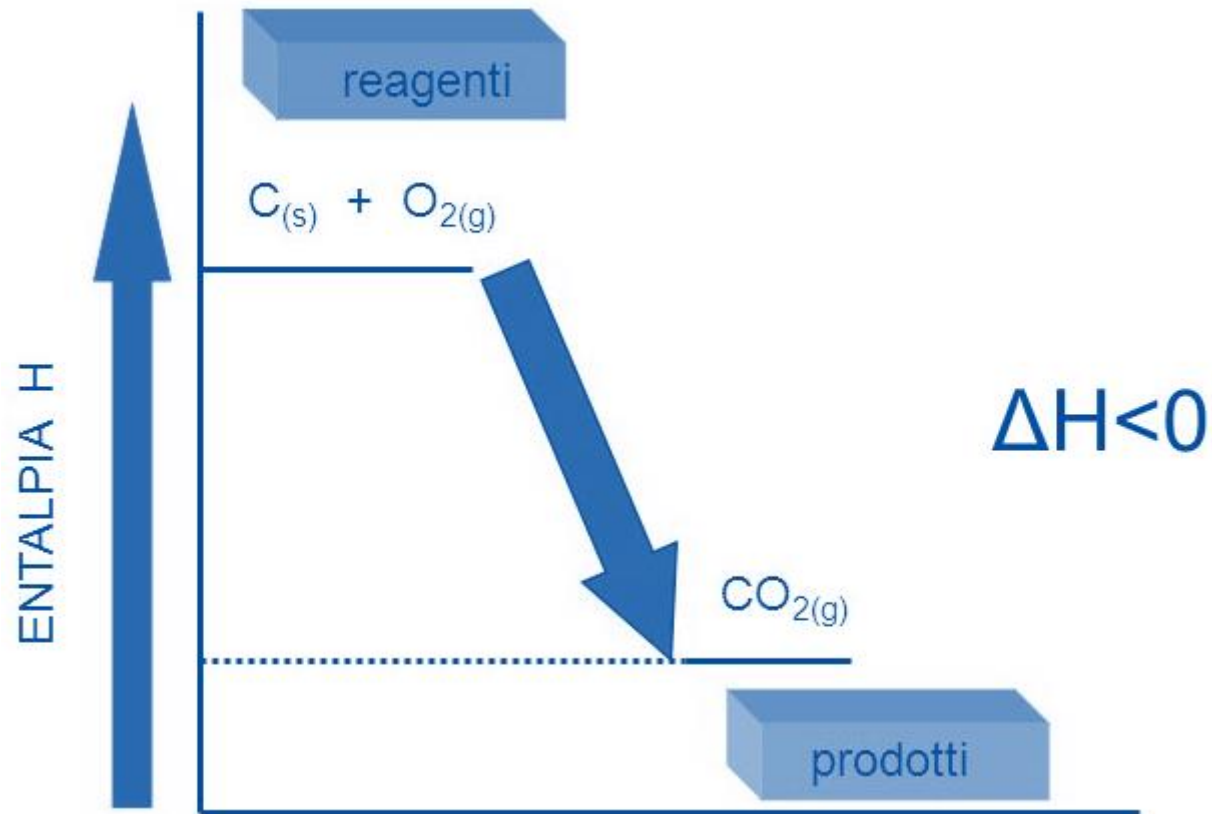


Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia delle reazioni chimiche ($\Delta H_{\text{reazione}}$)

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum H_{\text{prodotti}} - \sum H_{\text{reagenti}}$$



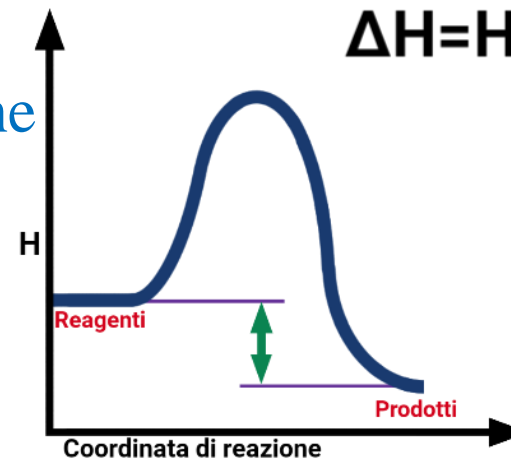
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

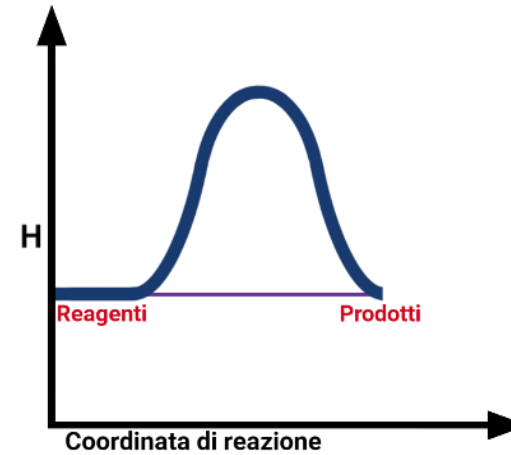
entalpia delle reazioni chimiche



Reazione esotermica

(Calore rilasciato dalla reazione)

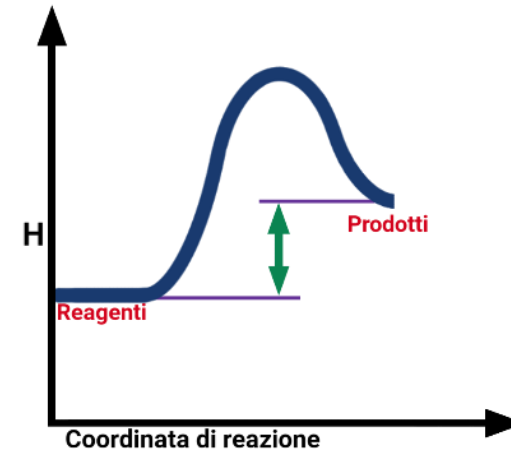
$$\Delta H < 0$$



Reazione isotermica

(Calore inalterato)

$$\Delta H = 0$$



Reazione endotermica

(Calore assorbito dalla reazione)

$$\Delta H > 0$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia delle reazioni chimiche ($\Delta H_{\text{reazione}}$)



UNIVERSITÀ
DI TORINO



$$\Delta H_{\text{(processo inverso)}} = -\Delta H_{\text{(processo diretto)}}$$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia delle reazioni chimiche ($\Delta H_{\text{reazione}}$)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

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

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

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(nRT)$$

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

Entalpia standard di formazione (ΔH°_f)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

H° (kJ mol⁻¹)

O ₃	142
C _{diamante}	1.9
H ₂ O _{gas}	-242
H ₂ O _{liq}	-286
NH ₃	-46,2
HF	-269
HCl	-92,4
HI	26,0
NO	90,4
HNO ₃	-173
SO ₂	90,4
CO	-111
CO ₂	-394
SiO ₂	-858
CaCO ₃	-1208

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum H^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum H^\circ_f (\text{reagenti})$$

- **Metodo Diretto:** L'entalpia di formazione viene misurata facendo reagire direttamente gli elementi. È preciso ma limitato a reazioni facilmente eseguibili.
- **Metodo Indiretto:** Utilizza reazioni correlate e la legge di Hess per calcolare l'entalpia di formazione. È più versatile, ma dipende dalla disponibilità e dalla precisione dei dati delle reazioni intermedie.



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

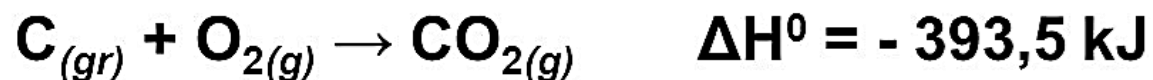
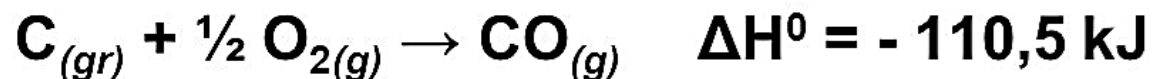
legge di Hess

La legge di Hess (1840) è un principio fondamentale della termodinamica che afferma che la variazione di entalpia (ΔH) di una reazione chimica è indipendente dal percorso con cui la reazione avviene, dipendendo unicamente dagli stati iniziale e finale del sistema.

In altre parole, se una reazione può essere svolta in più modi o in più passaggi, la somma delle variazioni di entalpia di ciascun passaggio equivale alla variazione di entalpia totale della reazione.

Matematicamente, se una reazione complessiva può essere suddivisa in più reazioni intermedie, allora:

$$\Delta H_{\text{totale}} = \sum \Delta H_{\text{intermedie}}$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Germain Henri Hess



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia di legame (ΔH_{legame})

È l'energia necessaria per rompere un legame in fase gassosa per una mole di molecole.

Questa energia è sempre positiva, poiché per rompere un legame è necessario fornire energia (processo endotermico).



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Calcolo dell'Entalpia di Reazione usando l'Entalpia di Legame

L'entalpia di reazione può essere calcolata utilizzando le entalpie di legame dei reagenti e dei prodotti.

Secondo la legge di Hess, la variazione complessiva di entalpia per una reazione è la somma dell'energia necessaria per rompere tutti i legami nei reagenti meno l'energia rilasciata dalla formazione dei legami nei prodotti.

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum (\Delta H_{\text{legami rotti}}) - \sum (\Delta H_{\text{legami formati}})$$

$\Delta H_{\text{legami rotti}}$ è l'energia necessaria per rompere i legami nei reagenti (processo endotermico)

$\Delta H_{\text{legami formati}}$ è l'energia rilasciata quando si formano nuovi legami nei prodotti (processo esotermico)



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia di legame (ΔH_{legame})

Consideriamo la reazione di combustione del metano (CH_4):



Supponiamo di avere i seguenti valori di entalpia di legame (in kJ/mol):

- C-H: 412
- O=O: 498
- C=O (in CO_2): 799
- O-H: 463

1. Calcoliamo l'energia necessaria per rompere i legami nei reagenti:

- 4 legami C-H: $4 \times 412 = 1648$ kJ
- 2 legami O=O: $2 \times 498 = 996$ kJ
- Totale per rompere i legami: $1648 + 996 = 2644$ kJ

2. Calcoliamo l'energia rilasciata dalla formazione dei legami nei prodotti:

- 2 legami C=O: $2 \times 799 = 1598$ kJ
- 4 legami O-H: $4 \times 463 = 1852$ kJ
- Totale per formare i legami: $1598 + 1852 = 3450$ kJ

3. Calcoliamo la variazione di entalpia della reazione:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = 2644 - 3450 = -806 \text{ kJ}$$



UNIVERSITÀ
DI TORINO

L'entalpia di reazione è -806 kJ, indicando che la reazione è esotermica (rilascia calore).



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entropia delle reazioni chimiche ($\Delta S_{\text{reazione}}$)

L'entropia standard di reazione è la variazione di entropia che accompagna una reazione chimica svolta in condizioni standard, cioè a una pressione di 1 atm (o 1 bar) e, spesso, a una temperatura di 298K (25°C).

Questa grandezza termodinamica indica il cambiamento di entropia complessiva del sistema quando i reagenti si trasformano in prodotti sotto queste condizioni.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

Calcolo dell'Entropia Standard di Reazione

L'entropia standard di reazione si calcola utilizzando le entropie molari standard dei reagenti e dei prodotti, disponibili nelle tabelle termodinamiche.

La formula generale per calcolare $\Delta S^{\circ}_{\text{reazione}}$ è:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reazione}} = \sum S^{\circ}_{\text{prodotti}} - \sum S^{\circ}_{\text{reagenti}}$$

$\sum S^{\circ}_{\text{prodotti}}$ è la somma delle entropie standard dei prodotti (moltiplicata per il rispettivo coefficiente stechiometrico)

$\sum S^{\circ}_{\text{reagenti}}$ è la somma delle entropie standard dei reagenti (moltiplicata per il rispettivo coefficiente stechiometrico)



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

entalpia delle reazioni chimiche ($\Delta S_{\text{reazione}}$)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$S^{\circ} = \int_0^{298,15 \text{ K}} \frac{C_p}{T} dT$$

+

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{transizione}}}{T}$$

transizione di fase

Entropia molare a 25°C e 1 atm

sostanza	S° J/K	gas	S° J/K	gas	S° J/K
Diamante	2.38	H ₂	130.5	CO	197.5
Grafite (c)	5.7	He	126	CO ₂	213.7
MgO (c)	27.0	Ne	146.2	NH ₃	192.6
SiO ₂ (c)	41.8	N ₂	191.5	NO	210.6
TiO ₂ (c)	50.2	O ₂	205.0	NO ₂	240.2
NaCl (c)	72.1	Ar	154.7	HCl	186.8
H ₂ O (l)	70.1	Xe	169.6	H ₂ O	188.7
H ₂ SO ₄ (l)	156.9	CH ₄	186.2	Cl ₂	222.9
A.Etil. (l)	160.5	C ₂ H ₂	200.8	SO ₂	248.4

P costante $\Delta H^{\circ} = Q_p$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)

L'energia libera di Gibbs (G) è una funzione termodinamica che misura la quantità di energia disponibile per compiere lavoro utile in un sistema chimico a temperatura e pressione costanti.

È una grandezza fondamentale per determinare se una reazione chimica può avvenire spontaneamente.



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$G = H - TS$$

G : energia libera di Gibbs.

H : entalpia (energia totale del sistema, associata al calore).

T : temperatura assoluta (in kelvin, K).

S : entropia (misura del disordine o della distribuzione dell'energia nel sistema).

primo principio

$$\Delta U = Q - W$$



$$\Delta H = Q_P$$

In queste condizioni, il calore scambiato è pari alla variazione di entalpia $Q=\Delta H$, e il lavoro utile massimo è legato alla variazione di entropia secondo $T\Delta S$.



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \text{derivata}$$

$$dG = (TdS - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$dG < 0 \longrightarrow$ processo spontaneo

$dG > 0 \longrightarrow$ processo non spontaneo



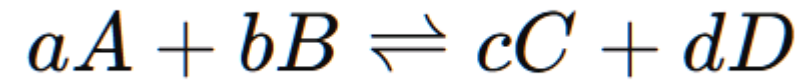
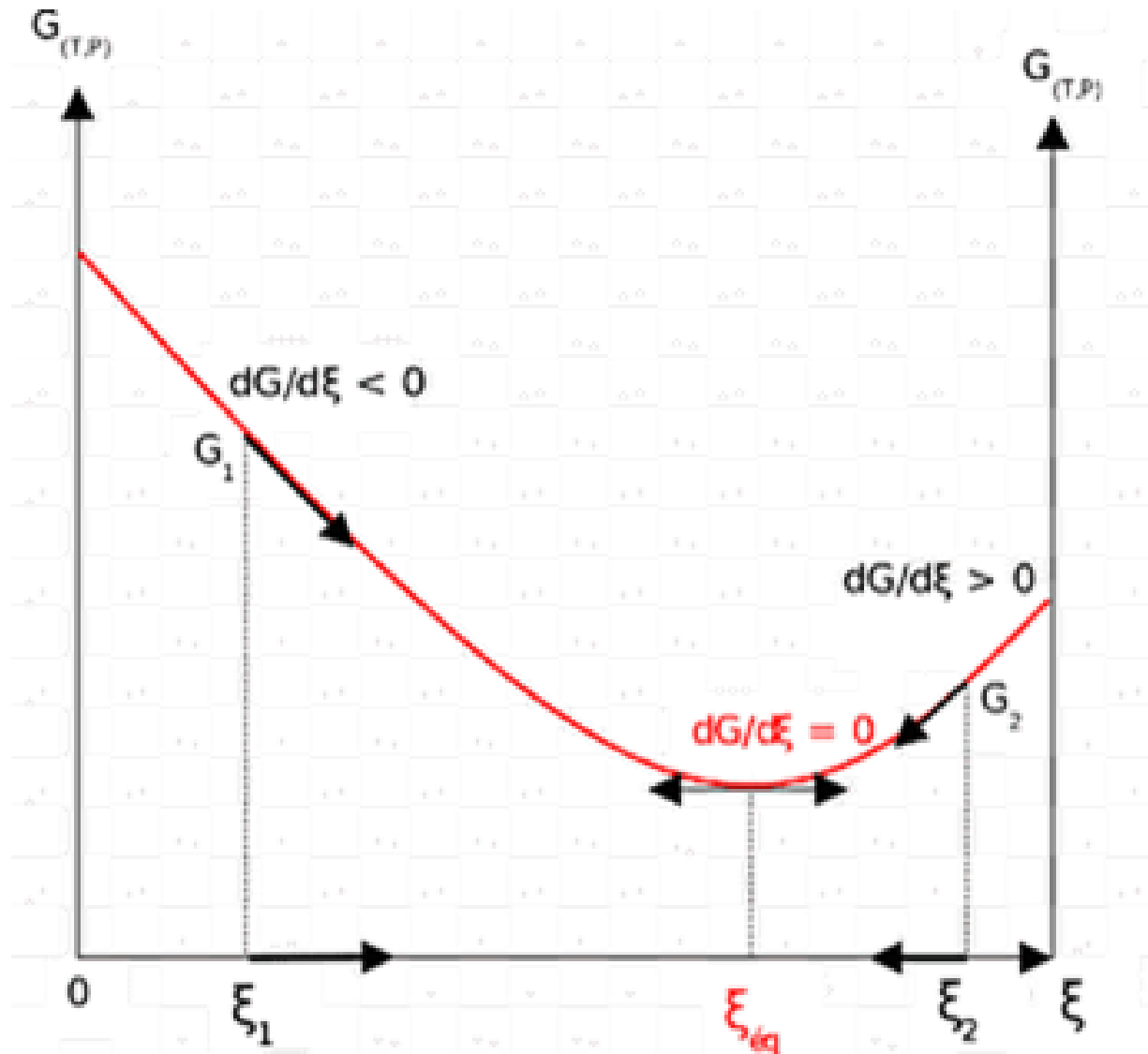
Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)



UNIVERSITÀ
DI TORINO



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Quoziente Chimico

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera standard di formazione (ΔG_f°)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\Delta G_{\text{reaz}}^\circ = \sum \nu_j \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum \nu_i \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

Sostanza	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔS_f° (J/mol·K)
H ₂ (g)	0	0	130.6
O ₂ (g)	0	0	205
N ₂ (g)	0	0	191.5
CO ₂ (g)	-394.4	-393.5	213.7
H ₂ O(l)	-237.1	-285.8	69.9
H ₂ O(g)	-228.6	-241.8	188.8
CH ₄ (g)	-50.8	-74.8	186.3
NH ₃ (g)	-16.5	-45.9	192.8
C(graphite)	0	0	5.7
C(diamond)	2.9	1.9	2.4
NaCl(s)	-384.1	-411.1	72.1
CaCO ₃ (s)	-1128.8	-1206.9	92.9



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)

La variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) è definita da:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

Confrontando con l'espressione dell'entropia dell'universo, possiamo scrivere:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{universo}}$$

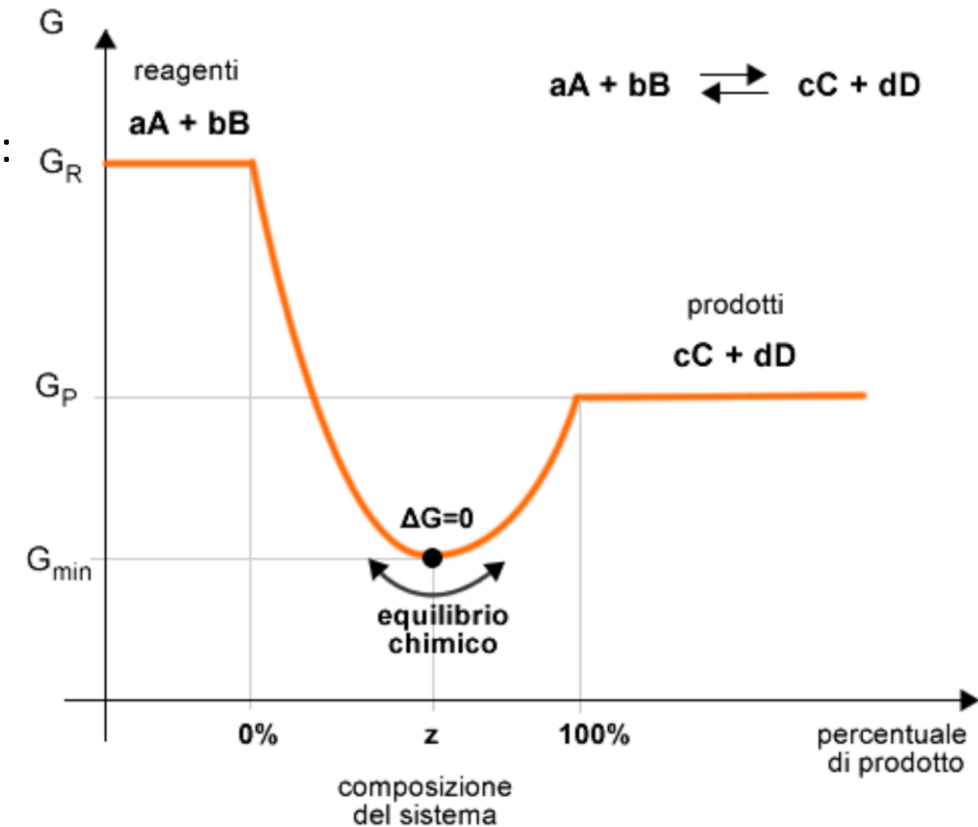
Se $\Delta S_{\text{universo}} > 0$, allora $\Delta G < 0$, e il processo è spontaneo.

Se $\Delta S_{\text{universo}} = 0$, allora $\Delta G = 0$, e il sistema è in equilibrio.

Se $\Delta S_{\text{universo}} < 0$, allora $\Delta G > 0$, e il processo non è spontaneo.



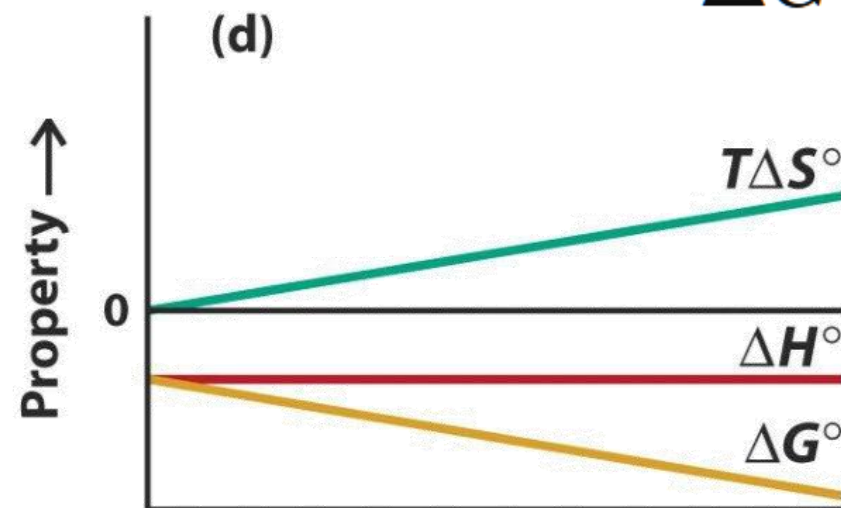
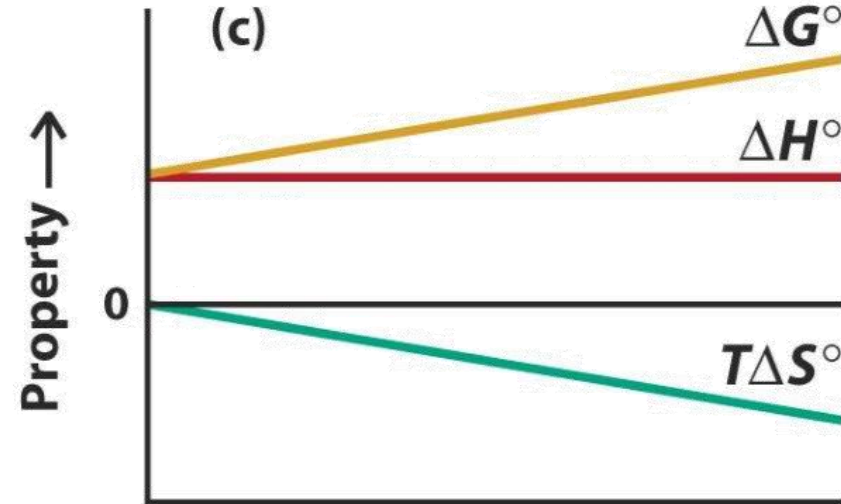
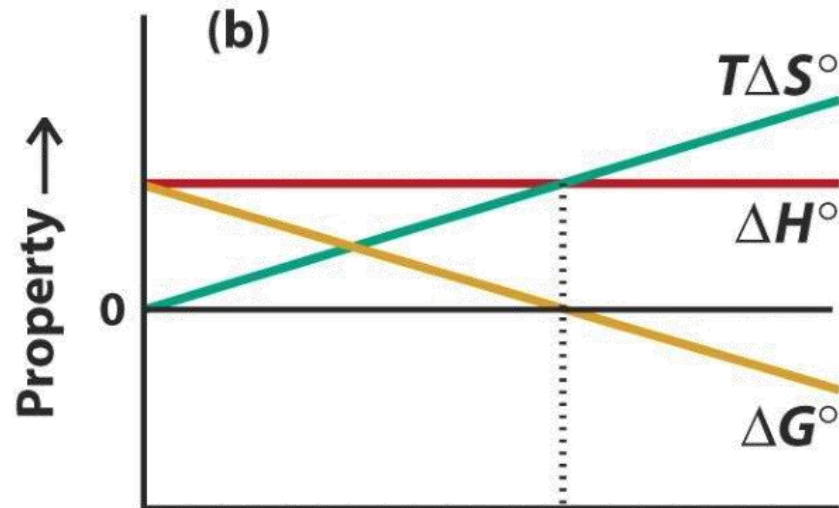
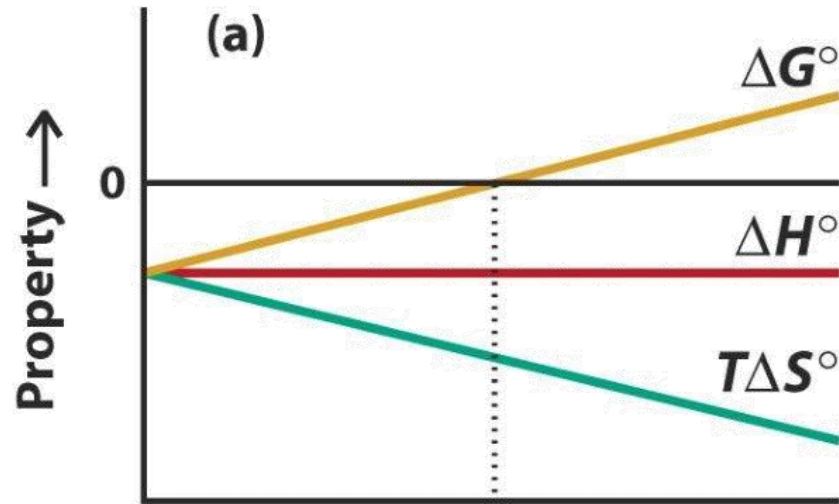
UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)



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



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)

La variazione di energia libera di Gibbs indica se una reazione è spontanea:

Se $\Delta G < 0$:

- La reazione è spontanea (può avvenire senza un apporto esterno di energia).
- L'energia libera diminuisce durante il processo.

Se $\Delta G = 0$:

- Il sistema è in equilibrio termodinamico.
- Non c'è tendenza netta a compiere una reazione.

Se $\Delta G > 0$:

- La reazione non è spontanea nelle condizioni date.
- È necessario fornire energia al sistema per far avvenire la reazione.



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)

$\Delta G < 0$ **esoergonico**
 $\Delta G > 0$ **endoergonico**

-ergonico
si riferisce all'energia
libera di Gibbs G

$\Delta H < 0$ **esotermico**
 $\Delta H > 0$ **endotermico**

-termico
si riferisce
all'entalpia H



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

Variazione di G in funzione di T a P = costante

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Variazione di G in funzione di P a T = costante



Angelo Agostino

Funzioni di Stato

energia libera di Gibbs (ΔG)



UNIVERSITÀ
DI TORINO

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G = G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP$$

$$G(P_2) = G(P_1) + nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

rispetto ad uno stato di
riferimento P_0

$$G(P) = G^\circ + nRT \ln \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

attività



Angelo Agostino



UNIVERSITÀ
DI TORINO