



Primo Principio e termochimica

# TERMODINAMICA CHIMICA

# Termodinamica

La termodinamica è una disciplina che permette di descrivere l'andamento dei fenomeni chimici prescindendo dalla descrizione della natura della materia e dal tempo attraverso lo studio dei trasferimenti di energia connessi.

Per mezzo della termodinamica è possibile prevedere:

- se una reazione chimica può avere luogo
- se la reazione sarà accompagnata da sviluppo o da assorbimento di energia
- se sarà raggiunto uno stato di equilibrio e quale sarà la composizione dei prodotti e dei reagenti.

Quando si conduce un esperimento è conveniente prendere in esame solo quella porzione di universo che interessa e isolarla da ogni perturbazione esterna. Si chiama **sistema** la porzione di universo a cui ci si interessa e **intorno del sistema o ambiente** tutto il resto. Un sistema può essere:

- **aperto**: scambio di energia e materia con l'ambiente
- **chiuso**: scambio di energia ma non di materia con l'ambiente
- **isolato**: nessun scambio di energia e materia con l'ambiente

# Termodinamica

## *Variabili di stato*

Un sistema termodinamico (S.TD) può essere descritto completamente e univocamente da un numero ridotto di grandezze chimico-fisiche direttamente misurabili dette **variabili termodinamiche** o **variabili di stato** e che si dividono in .

- ***variabili intensive:***

- esprimono una proprietà locale del S.TD: possono variare da punto a punto
- non dipendono dalle dimensioni del sistema
- non sono additive (T, P, concentrazione)

- ***variabili estensive***

- esprimono una proprietà globale del S.TD
- dipendono dalle dimensioni del sistema
- sono additive (V, massa, numero di moli)

Il numero minimo di variabili termodinamiche necessario per descrivere lo STATO di un S.TD dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche del sistema stesso. Per un gas ideale puro ad esempio sono sufficienti tre variabili indipendenti per definire completamente ed univocamente il suo stato (quattro variabili da conoscere - p, T, V e n - ma equazione che le lega)

# Termodinamica

## *Stato di equilibrio*

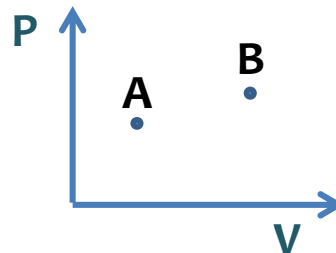
La termodinamica si occupa principalmente di sistemi in stato di equilibrio cioè in una condizione tale che le variabili di stato rimangano costanti.

Lo stato di equilibrio può essere realizzato in tre diverse situazioni

- equilibrio meccanico: equilibrio di forze e momenti
- equilibrio chimico: nessuna modifica della composizione chimica del S.TD.
- equilibrio termico: la temperatura è identica in ogni punto del S.TD.

Se un S.TD. si trova all'equilibrio, le condizioni di equilibrio devono essere soddisfatte in ciascuna parte del sistema e deve esistere una relazione precisa tra le variabili che lo definiscono. La relazione viene definita **equazione di stato**.

Per un gas perfetto ad esempio l'equazione di stato è  $PV=nRT$ . Fissato  $n$ , sono sufficienti due variabili per definire completamente il sistema che può essere rappresentato graficamente in un **piano di Clapeyron**



# Termodinamica

## Processi Termodinamici

Si definisce **Processo Termodinamico (o trasformazione termodinamica)** l'evoluzione di un S.TD. da uno stato iniziale ad uno stato finale, entrambi intesi come stati d'equilibrio. Gli stati intermedi possono essere anch'essi d'equilibrio oppure no e a seconda di ciò si distinguono:

- **Processi reversibili:** successione continua di stati d'equilibrio per cui se si inverte il segno delle azioni che sollecitano il sistema, si inverte il senso della trasformazione (il S.TD. ripercorre la stessa trasformazione in senso inverso attraverso gli stessi stati d'equilibrio)
- **Processi irreversibili:** successione NON continua tra stati per cui le variabili di stato per ciascun istante non hanno lo stesso valore in tutti i punti del S.TD.

Ciascuna trasformazione, reversibile o irreversibile, può essere:

- Isoterma (temperatura costante)
- Isocora (volume costante)
- Isobara (pressione costante)
- Adiabatica (senza scambio di calore)

# Termodinamica

## *Energia interna, calore e lavoro*

La termodinamica ci consente di caratterizzare una trasformazione dal punto di vista dell'energia. L'**energia** è una proprietà di ogni corpo che può essere definita come la capacità di compiere un **lavoro (W)** o di fornire **calore Q**).

**Esperienza di Joule:** in condizioni adiabatiche, una certa quantità d'acqua viene sottoposta ad un lavoro (es. elettrico, meccanico); a parità di massa d'acqua, il lavoro  $W$  impiegato è sempre proporzionale alla variazione di  $T$ . Un identico aumento della  $T$  può essere ottenuto avvicinando un corpo caldo alla massa d'acqua. Si ottiene lo stesso cambiamento di stato del S.TD.

Il contenuto energetico immagazzinato in un corpo si può manifestare sotto varie forme. L'energia totale che un sistema possiede ad una determinata temperatura è detta **energia interna (U)**. L'energia interna è una **funzione di stato**, vale a dire che il suo valore dipende soltanto dallo stato iniziale e da quello finale del sistema, indipendentemente dalle variazioni subite durante la trasformazione. Non è possibile determinare il valore esatto di  $U$  per un determinato stato mentre è possibile determinare la variazione  $\Delta U$  associata ad una trasformazione.

# Termodinamica

## Lavoro

Calore e lavoro sono forme di scambio di energia (e non caratteristiche possedute dal sistema). Non sono funzioni di stato, ma dipendono dal particolare percorso seguito da una trasformazione; rappresentano energia aggiunte o sottratte al S.TD.

**Lavoro:** può essere di diversa natura: elettrico, magnetico, meccanico ecc.

Per ora consideriamo solo lavoro meccanico, definito come prodotto scalare forza per spostamento.

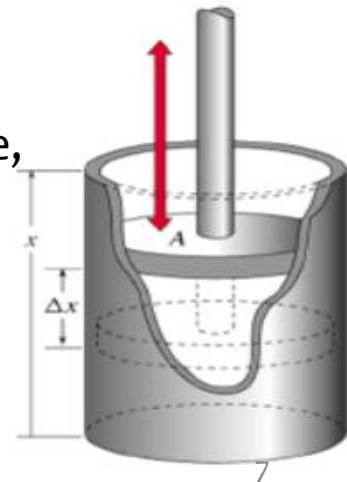
$$W = F \cdot s$$

Consideriamo il lavoro meccanico per un gas che si espande all'interno di un cilindro con pistone (pistone ideale).

$$W = F s \cos \vartheta$$

- I vettori hanno stessa direzione e verso allora  $\vartheta = 0^\circ$  e  $\cos \vartheta = 1$
- La pressione è definita come la forza esercitata sull'unità di superficie, quindi  $P = F/A$ , quindi

$$W = F s = \frac{F}{A} A s = P \Delta V$$



# Termodinamica

## Lavoro

L'espressione è valida per un lavoro di espansione contro una pressione costante. Più in generale:

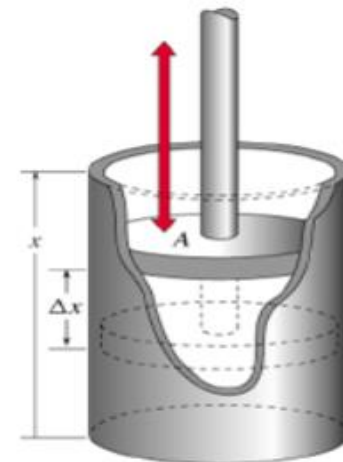
$$\delta W = P \cdot dV$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Si possono avere due tipi di processi: reversibili o irreversibili.

**Trasformazione reversibile:** *pressione interna ed esterna differiscono per una quantità infinitesima; il processo può essere invertito in qualunque momento tramite una variazione infinitesima delle proprietà dell'ambiente*

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + dP \quad \text{espansione}$$
$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} - dP \quad \text{compressione}$$





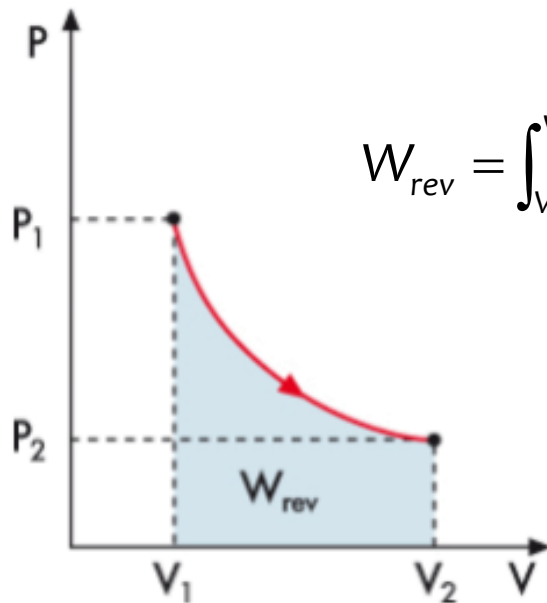
# Termodinamica

## Lavoro

Essendo così piccola la differenza di pressione si può considerare  $P_{\text{int}} \cong P_{\text{ext}}$

### 1. Espansione /compressione isoterma reversibile

la differenza di pressione fra interno ed esterno è infinitesima e quindi si può considerare  $P_{\text{int}} \cong P_{\text{ext}}$

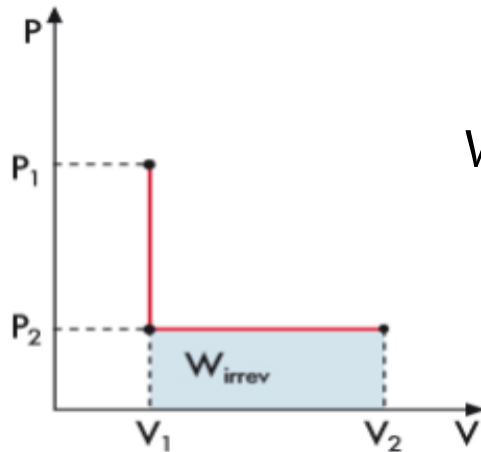


$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# Termodinamica

## Lavoro

**2. Trasformazione irreversibile:** pressione interna ed esterna differiscono per una quantità **finita**; il processo non può essere invertito tramite una variazione infinitesima delle proprietà dell'ambiente ma procede spontaneamente in un'unica direzione

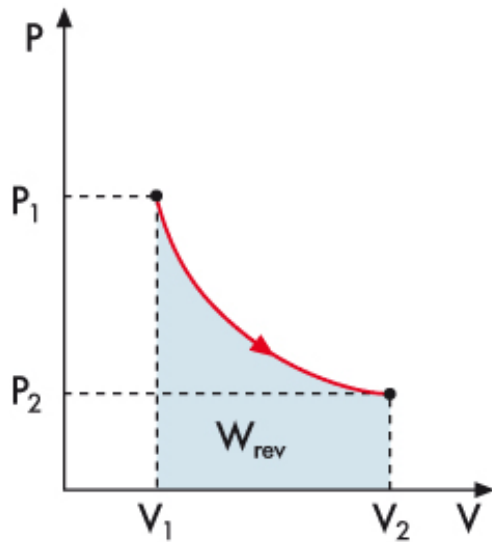


$$W_{\text{irrev}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = P_2 (V_2 - V_1) = P_2 \Delta V$$

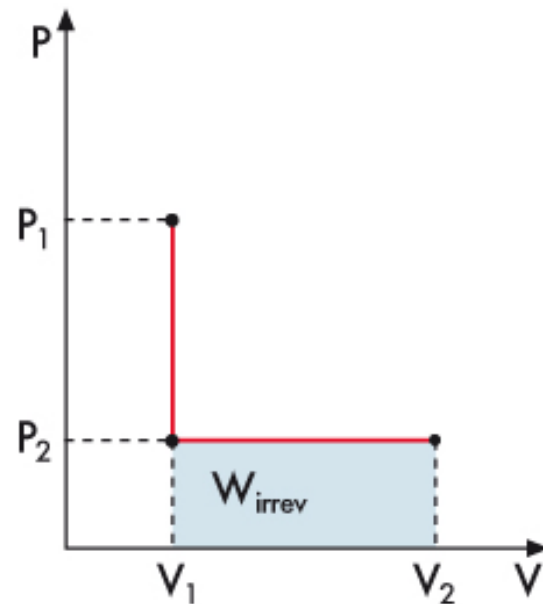
$$W_{\text{irrev}} = P_2 \Delta V$$

# Termodinamica

## Lavoro



$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$$W_{irrev} = P_2 \Delta V$$

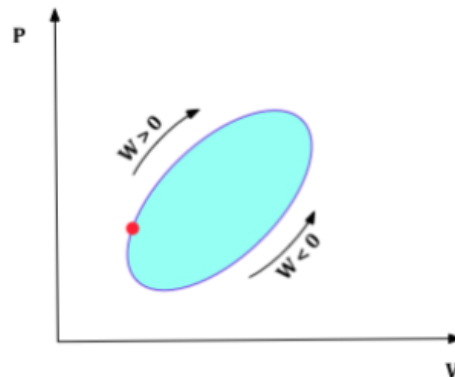
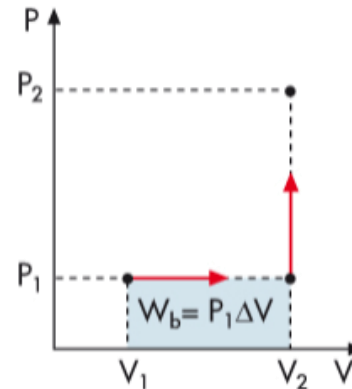
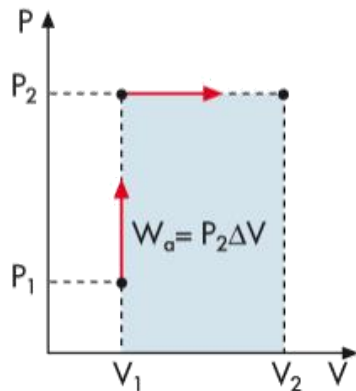
$$W_{irrev} < W_{rev}$$

$W_{rev}$  rappresenta il massimo lavoro che un S.TD può compiere lungo una trasformazione da un certo stato iniziale ad uno finale.

# Termodinamica

## Lavoro

Come detto il lavoro non è una funzione di stato e dipende dal particolare percorso di una trasformazione, sia questa reversibile o irreversibile



# Termodinamica

## Calore

**Calore:** forma di energia che si osserva per trasformazione di altre forme di energia e si trasmette ai sistemi circostanti in presenza di una differenza di temperatura. Anche il calore NON è una funzione di stato.

Per misurare la tendenza delle varie sostanze a trasferire calore si può considerare la **capacità termica (C)**, cioè la quantità di calore necessaria a provocare un dato aumento di T in una determinata massa di sostanza:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Più spesso si fa ricorso al **calore specifico  $c_s$** , che corrisponde alla quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di 1 g di sostanza.

$$c_{sp} = \frac{J}{g \cdot ^\circ C}$$

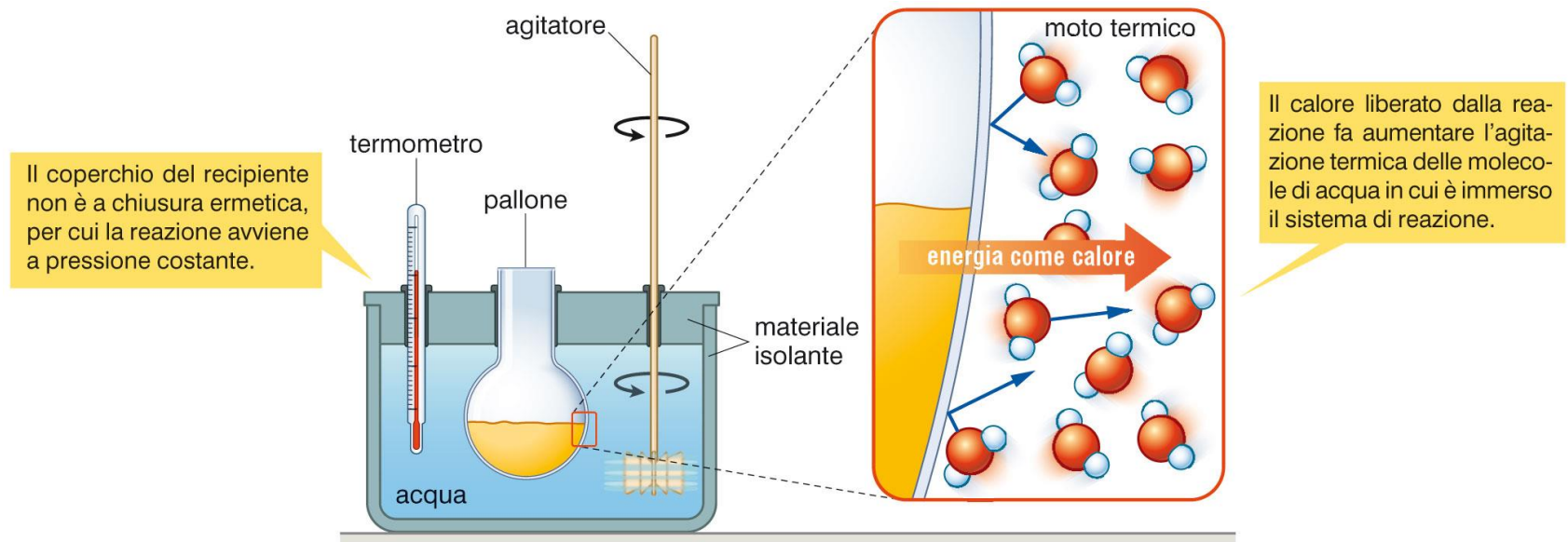
Per una massa M di sostanza si avrà

$$Q = M \cdot c_{sp} \cdot \Delta T$$

# Termodinamica

## Calore

La quantità di calore (kJ) emesso o assorbito da una reazione, si può quindi determinare misurando la variazione di temperatura dell'ambiente esterno.



# Termodinamica

## Calore

### Principio dell'equilibrio termico (o principio zero della TD)

se in un ambiente completamente adiabatico, il S.TD A è in equilibrio termico con il S.TD. B e se il S.TD. B è a sua volta in equilibrio termico con il S.TD. C, allora i S.TD. A e C sono in equilibrio termico tra loro. Cioé

$$\text{se } T_A = T_C \text{ e } T_B = T_C \text{ allora } T_A = T_B$$

**Definizione operativa di temperatura:** per la sua realizzazione sono necessarie due condizioni

- grandezza  $X$  che caratterizza un fenomeno fisico che varia linearmente con la  $T$  (dilatazione termica di un liquido, variazione di resistenza elettrica di una termocoppia)
- punto fisso, cioè uno stato d'equilibrio di un S.TD riproducibile e preciso a cui attribuire un valore arbitrario della  $T$ .

# Termodinamica

## Calore

Materiale	Calore specifico J/(g·°C)	Calore specifico cal/(g·°C)
acqua	4,18	1,00
alluminio	0,900	0,215
aria	1,00	0,24
rame	0,385	0,092
ferro	0,45	0,107

Il calore specifico dell'acqua è molto elevato: occorre cioè molta energia per ottenere piccoli incrementi di temperatura. Il calore specifico del rame, invece, è piuttosto piccolo, per cui modeste quantità di energia provocano grandi aumenti di temperatura. Definiamo il rame un buon conduttore di calore.

Dato che il calore può essere scambiato a volume costante o a pressione costante si distingue fra  $C_v$  e  $C_p$ :

$$c_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \qquad c_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$



# Termodinamica

## *Primo Principio*

È il principio di conservazione dell'energia, noto nella forma generale **“l'energia non può essere creata né distrutta ma solo trasformata”**. Per sistemi chiusi il primo principio può essere espresso in funzione di U, W e Q e in particolare:

$$\Delta U = Q - W$$

$$dU = \delta Q - \delta W$$

L'enunciato del primo principio diventa: **“la variazione di energia interna di un sistema chiuso in seguito ad una trasformazione è uguale alla differenza fra il calore e il lavoro scambiati da esso con l'ambiente”**.

È necessario adottare delle convenzioni sui segni per le quantità di Q e W scambiate:

- ✓  $Q > 0$  calore trasferito dall'ambiente al S.TD. (endotermico)
- ✓  $Q < 0$  calore trasferito dal S.TD. all'ambiente (esotermico)
- ✓  $L < 0$  lavoro fatto sul sistema (es: compressione)
- ✓  $L > 0$  lavoro fatto dal sistema (es: espansione)

# Termodinamica

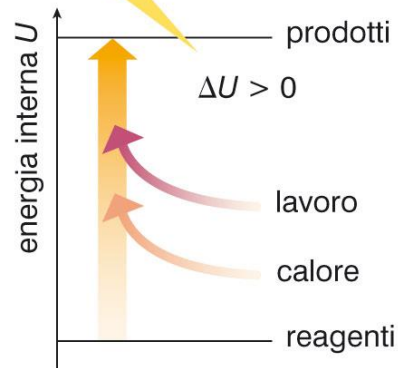
## Primo Principio

È necessario adottare delle convenzioni sui segni per le quantità di  $Q$  e  $W$  scambiate:

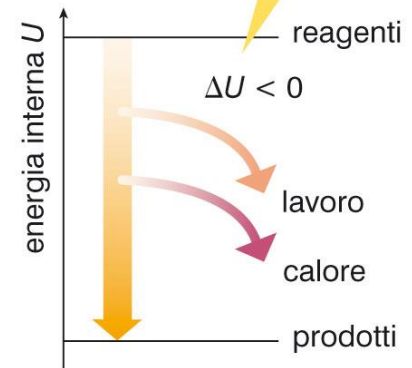
- ✓  $Q > 0$  calore trasferito dall'ambiente al S.TD. (endotermico)
- ✓  $Q < 0$  calore trasferito dal S.TD. all'ambiente (esotermico)
- ✓  $L < 0$  lavoro fatto sul sistema (es: compressione)
- ✓  $L > 0$  lavoro fatto dal sistema (es: espansione)

In pratica, lavoro e calore sono negativi se determinano una riduzione dell'energia interna del sistema. Sono positivi se aumentano l'energia interna del sistema.

Calore e lavoro entrano nel sistema, l'energia interna aumenta e  $\Delta U$  è positivo.



Calore e lavoro escono dal sistema, l'energia interna diminuisce e  $\Delta U$  è negativo.



# Termodinamica

## *Primo Principio*

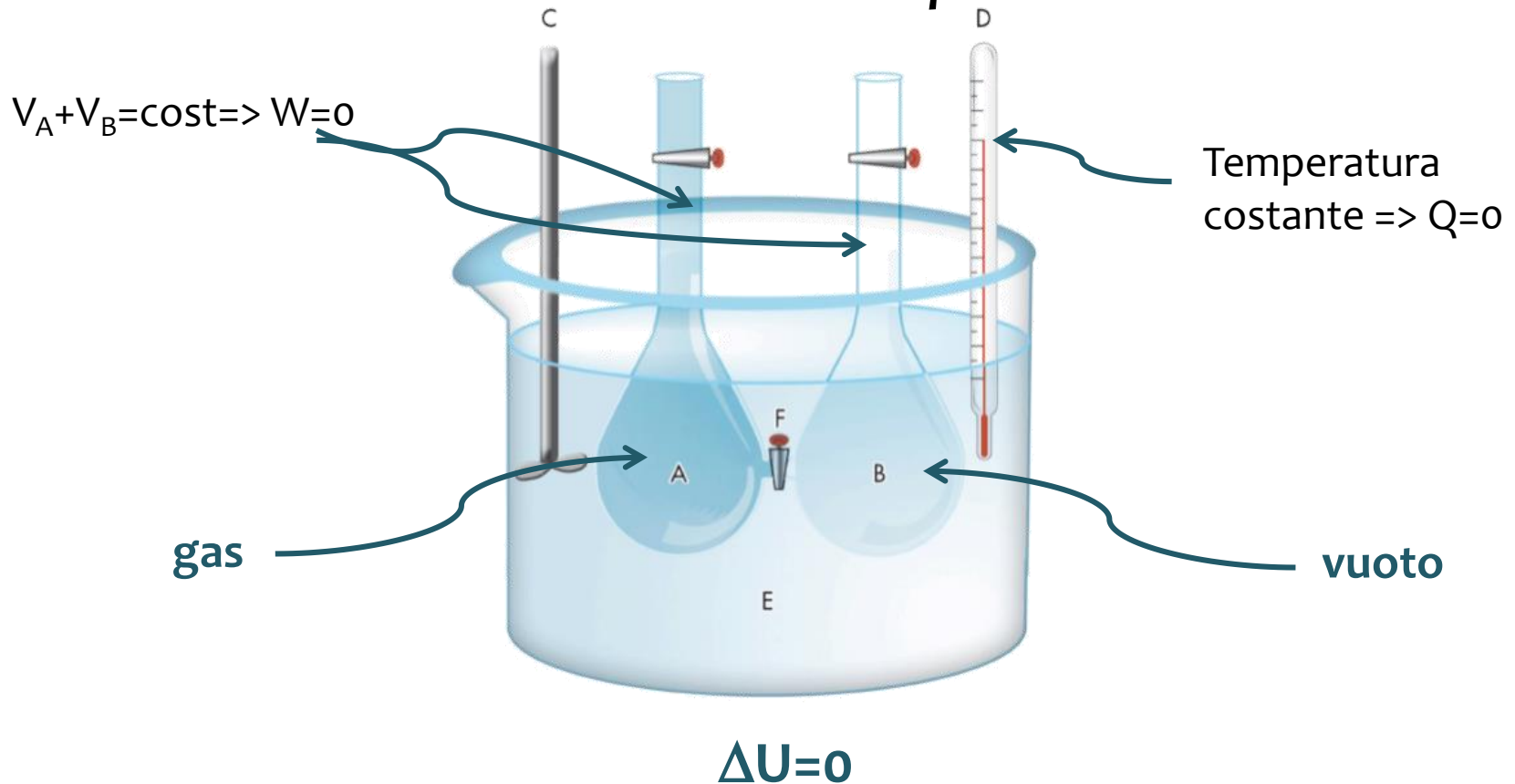
$$\Delta U = Q - W$$

Considerazioni:

- ✓  $\Delta U$  è una funzione di stato; la variazione di energia interna in un processo ciclico è nulla
- ✓  $Q$  ed  $L$  generalmente non sono funzioni di stato ma possono diventarlo in condizioni opportune
- ✓ Benché non siano noti i valori assoluti di  $U_i$  e  $U_f$  è possibile calcolare e determinare sperimentalmente la variazione  $\Delta U$

# Termodinamica

## Primo Principio



**L'energia interna di un gas ideale non dipende né dal volume occupato, né dalla pressione, ma solo dalla temperatura**

# Termodinamica

## *Trasformazioni a $V=\text{cost}$*

Considerando sistemi in cui l'unica forma di lavoro possibile è quello di espansione o compressione, si possono considerare due casi particolari:

**Trasformazioni a volume costante** (ad esempio in un recipiente chiuso a pareti rigide)

Essendo  $V=\text{cost.}$  allora  $\Delta V=0$  e  $W=0$

$$\Delta U_v = Q_v$$

**“il calore assorbito o ceduto durante una trasformazione che avviene a volume costante è pari alla variazione di energia interna del sistema”**

Essendo  $U$  una funzione di stato, anche  $Q_v$  lo è.

# Termodinamica

## *Trasformazioni a $P=\text{cost}$ - Entalpia*

La maggior parte delle trasformazioni chimiche avviene a pressione costante (ad esempio qualunque reazione in un contenitore aperto a  $P_{\text{atm}}$ )

Essendo  $P=\text{cost.}$  allora  $W \neq 0$

$$\Delta U_p = Q_p - P\Delta V$$

Considerando che  $\Delta U = U_2 - U_1$  e  $\Delta V = V_2 - V_1$  si può scrivere

$$U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

Definiamo una nuova funzione termodinamica, l'**entalpia H**  $H = (U + PV)$

$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p$$

**“il calore assorbito o ceduto durante una trasformazione che avviene a pressione costante è pari alla variazione di entalpia del sistema”**

# Termodinamica

## *Relazione fra $\Delta U$ e $\Delta H$*

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

$$Q_p = Q_v + \Delta(PV)$$

La differenza tra il  $\Delta H$  e il  $\Delta U$  è dato dal termine  $\Delta PV$ . Per reazioni che coinvolgono specie solide o liquide la variazione di volume che accompagna una trasformazione è normalmente poco significativa e  $Q_p \sim Q_v$ . Per le reazioni in cui sono coinvolte specie chimiche gassose invece la variazione di volume può essere notevole. Per la legge dei gas

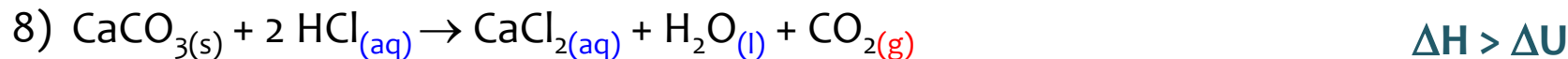
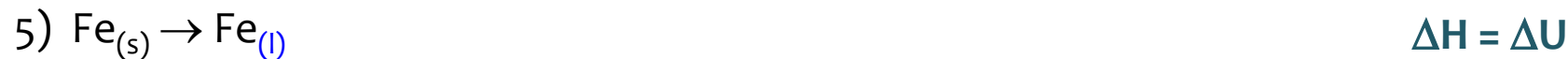
$$\Delta(PV) = \Delta n RT$$

Con  $\Delta n = (n_{\text{gas prodotti}} - n_{\text{gas reagenti}})$

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

Per ciascuna delle seguenti reazioni chimiche decidere se esiste una differenza significativa tra  $\Delta H$  e  $\Delta U$ .

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$





# Termodinamica

## *Relazione fra $\Delta U$ e $\Delta H$*

Osservazioni:

- ✓ Per reazioni in cui  $\Delta n = 0$  si ha  $\Delta V = 0$  quindi  $\Delta H = \Delta U$
- ✓ Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

$$Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0$$

$$Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0$$



Reazioni esotermiche

$$Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0$$

$$Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0$$



Reazioni endotermiche

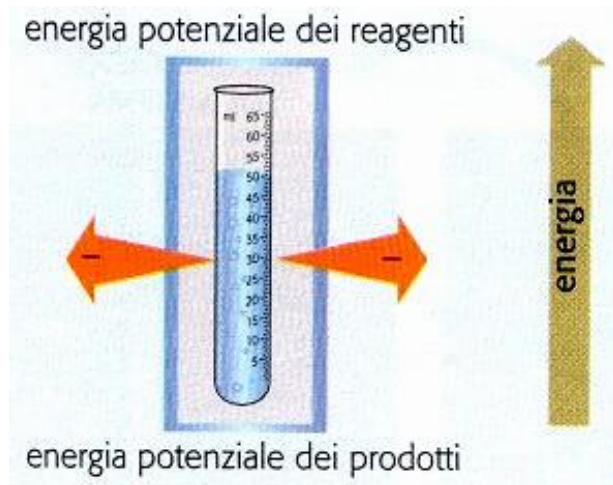
# Termodinamica

## Reazioni endotermiche ed esotermiche

### Reazioni esotermiche

Si formano *molecole più stabili* con legami più forti

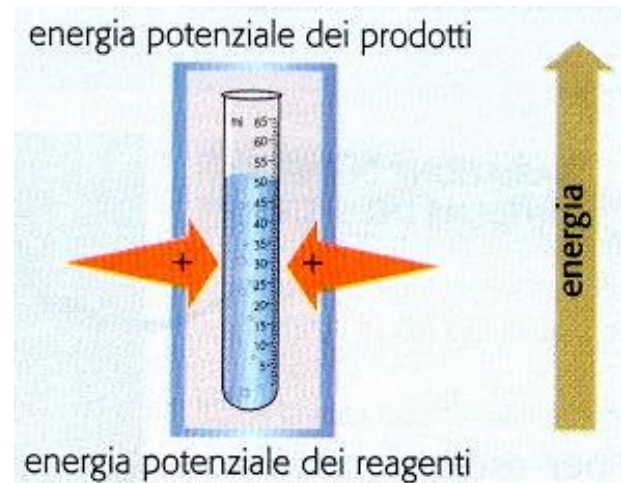
L'energia potenziale del sistema diminuisce e si produce calore, che viene ceduto all'ambiente



### Reazioni endotermiche

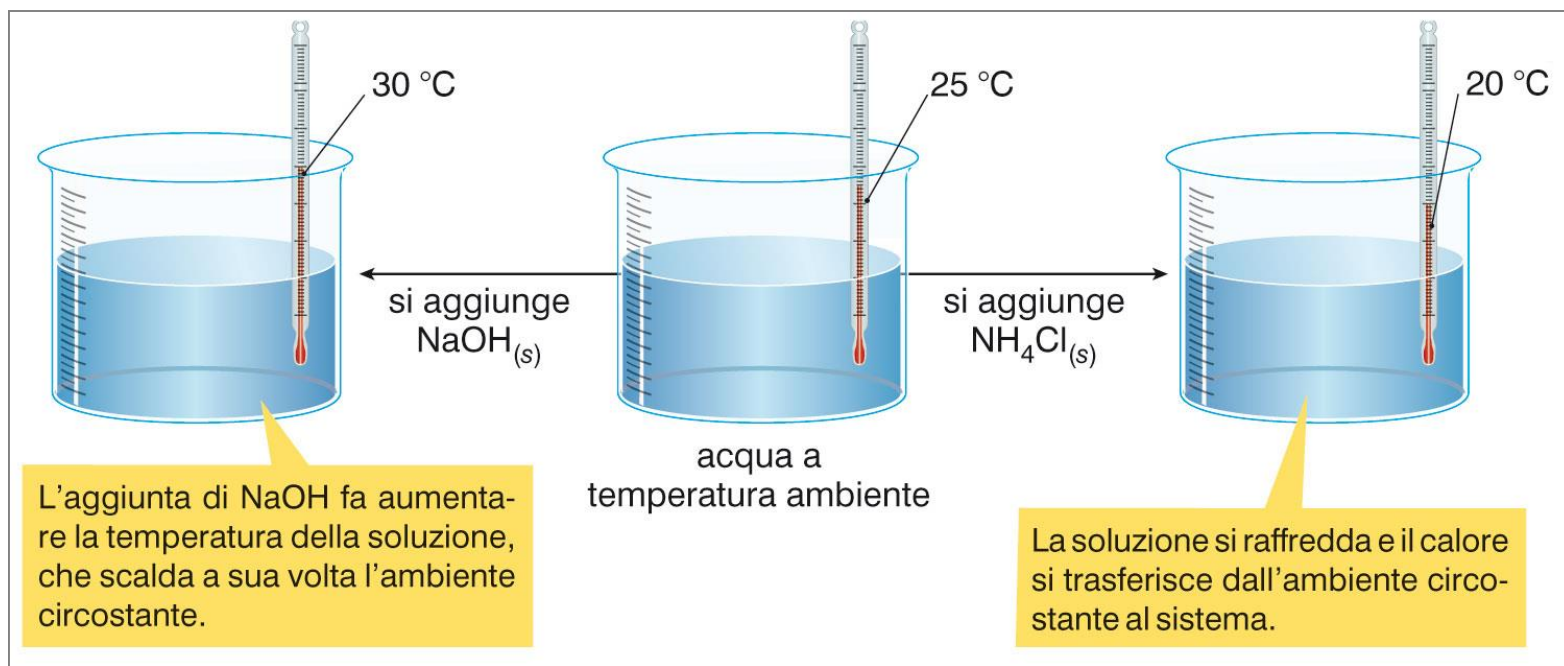
Si formano *molecole meno stabili* con legami più deboli

L'energia potenziale del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall'ambiente



# Termodinamica

## Reazioni endotermiche ed esotermiche

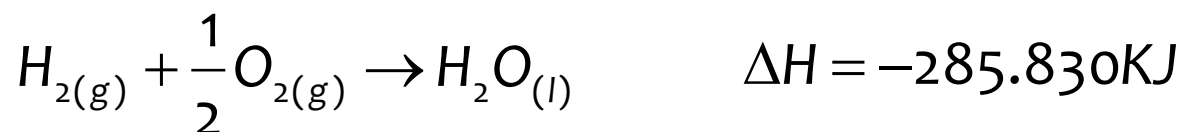


# Termodinamica

## *Entalpia standard*

L'entalpia di una reazione dipende dal numero di moli coinvolte e anche dallo stato di aggregazione dei reagenti e dei prodotti. Nel riportare il calore che accompagna una trasformazione chimica è indispensabile riportare:

- ✓ L'unità di misura con cui è espresso
- ✓ Il numero di moli di tutte le sostanze che prendono parte alla reazione
- ✓ Lo stato di aggregazione di ogni sostanza: gassoso (g), liquido (l) e solido (s) in quest'ultimo caso, se la sostanza possiede più forme cristalline, indicare quale viene considerata [es. C(s, grafite) C(s, diamante)].
- ✓ La temperatura T e la pressione P a cui la reazione è condotta.



***Equazione termochimica***

# Termodinamica

## Entalpia

L'entalpia è una funzione di stato per cui, per una data reazione, vale

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

Per uniformare i dati calorimetrici è necessario stabilire per ciascuna specie chimica uno stato convenzionale di riferimento detto **Stato standard**.

- **Condizioni: P=1atm T=25°C**

- Per un solido o per un liquido è la sostanza pura nella forma cristallina più stabile alla P e T considerate
- Per un gas si prende come riferimento il gas puro considerato ideale a 1 atm
- Per un soluto in soluzione si considera questa ideale, a concentrazione 1 mol/litro

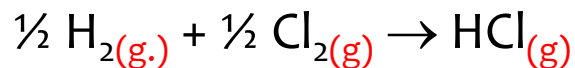
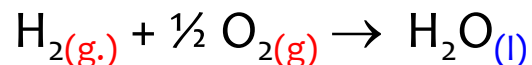
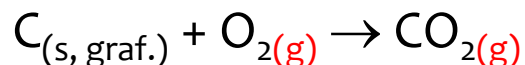
$$\Delta H^{\circ} = \sum H^{\circ}_{(prodotti)} - \sum H^{\circ}_{(reagenti)}$$

# Termodinamica

## Entalpia standard di formazione

La reazione di formazione di un composto è quella in cui la specie chimica considerata si forma dai costituenti elementari.

La variazione di entalpia della reazione condotta in condizione standard relativa alla formazione di 1 mol di sostanza viene detta entalpia molare di formazione standard e indicata con :



$$\overline{H}_f^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{H}_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{H}_f^{\circ}(\text{HCl}_{(\text{g})}) = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Convenzionalmente viene assegnato il valore **zero** al calore di formazione degli elementi nel loro stato standard a qualsiasi temperatura.

# Termodinamica

## Entalpia standard di formazione



$$\overline{\Delta H_f^\circ}(\text{CO}_{2(g)}) = \overline{H_f^\circ} \text{CO}_{2(g)} - (\overline{H_f^\circ} \text{C}_{(s, \text{grafite})} + \overline{H_f^\circ} \text{O}_{2(g)})$$

$$\overline{H_f^\circ} \text{C}_{(s, \text{grafite})} = \overline{H_f^\circ} \text{O}_{2(g)} = 0$$

$$\overline{\Delta H_f^\circ}(\text{CO}_{2(g)}) = \overline{H_f^\circ} \text{CO}_{2(g)} = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

# Termodinamica

## *Legge di Hess*

Dato che  $H$  è una funzione di stato, in una reazione chimica la variazione di entalpia è la stessa sia che la trasformazione dai reagenti ai prodotti avvenga in un unico stadio sia che questa avvenga con una serie di stadi successivi intermedi.

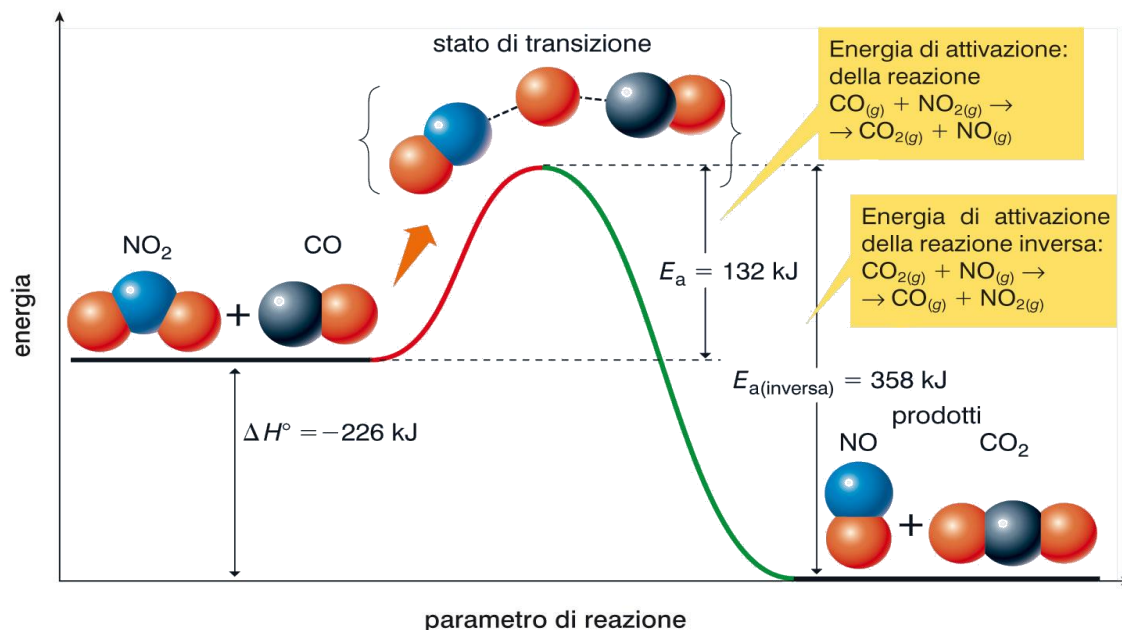
Qualora si conoscano le entalpie dei reagenti e dei prodotti partecipanti a una reazione, la legge di Hess permette di calcolare la variazione di entalpia della reazione con la seguente relazione:

$$\Delta H_{\text{reaz.}}^{\circ} = \sum \nu_p H_{f(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum \nu_r H_{f(\text{reagenti})}^{\circ}$$



# Termodinamica

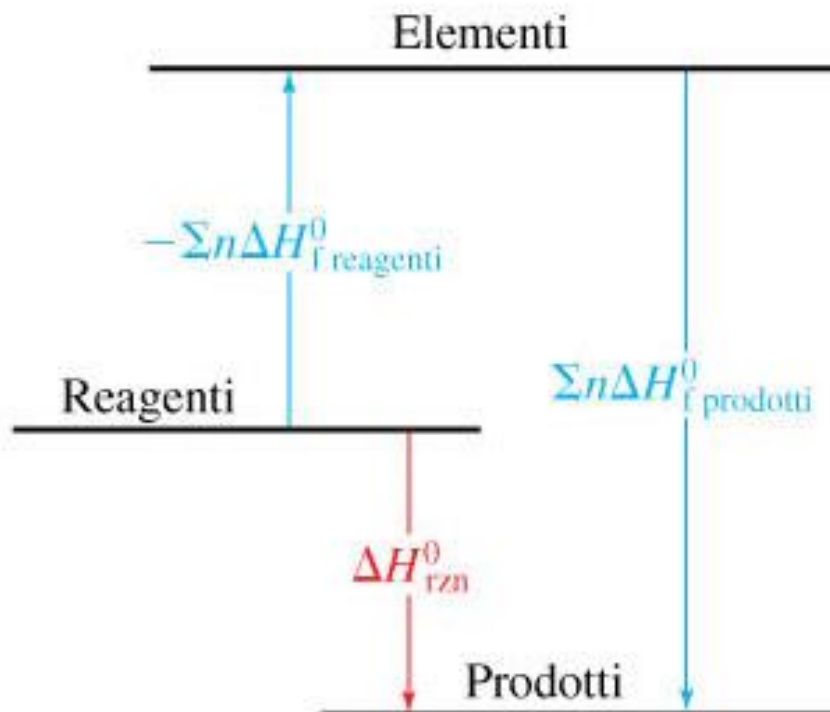
Le molecole possono reagire in seguito a uno specifico aumento della loro energia potenziale che prende il nome di **energia di attivazione**. Questa è l'energia minima che occorre ai reagenti per rompere alcuni dei loro legami e per iniziare una reazione che porterà alla formazione di nuovi legami.



Lo **stato di transizione** è la fase della reazione in cui si stanno rompendo i legami dei reagenti e sono in via di formazione i legami tra le molecole dei prodotti, con la formazione di un composto intermedio detto **complesso attivato**.

# Termodinamica

## *Legge di Hess*



# Termodinamica

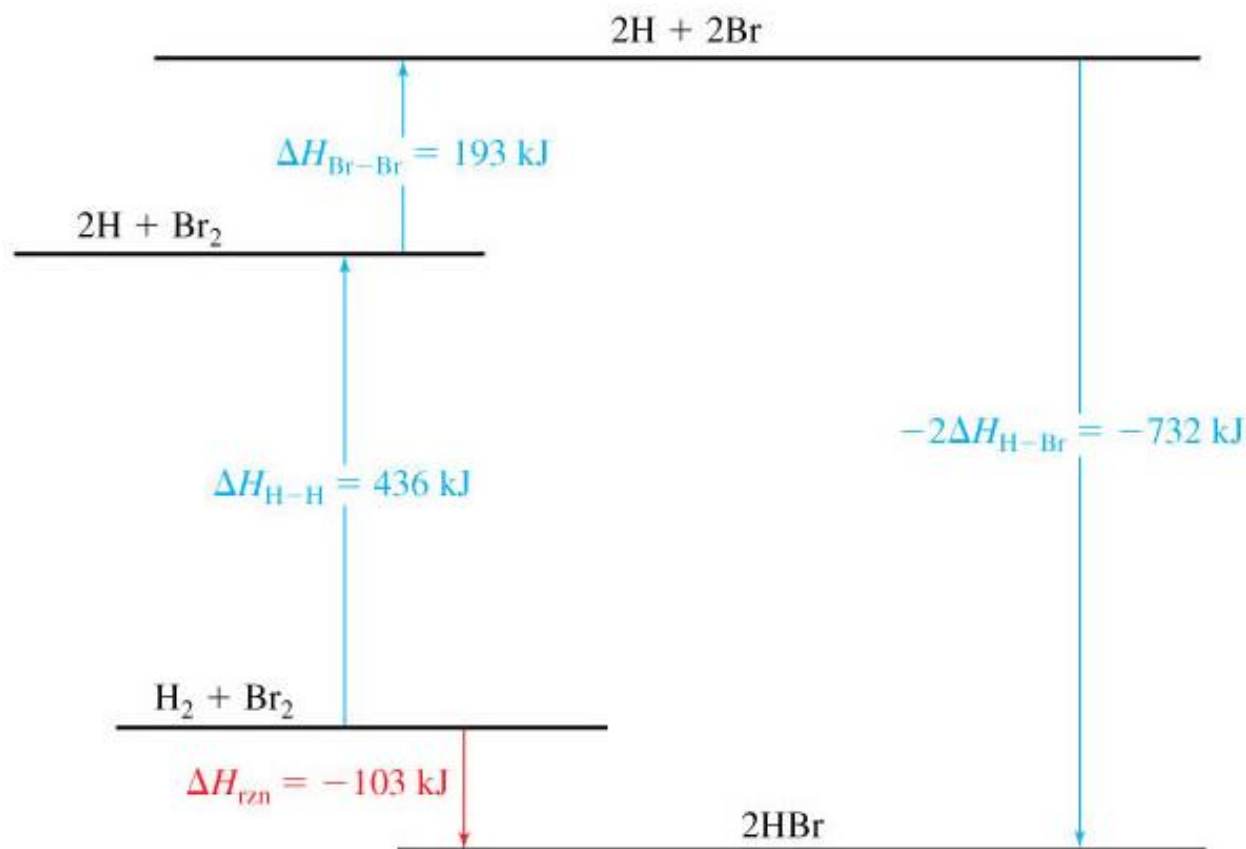
## *Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione*

Per molti scopi è sufficiente conoscere il segno del  $\Delta H$  di una reazione, cioè sapere se essa è esotermica o endotermica. Per reazioni semplici in fase gassosa la previsione del segno del  $\Delta H$  può essere fatta in modo qualitativo, con buona approssimazione, tenendo presente che:

- ✓ La rottura di un qualsiasi legame comporta assorbimento di energia
- ✓ La formazione di un qualsiasi legame comporta cessione di energia
- ✓ Un legame  $\sigma$  è più forte di un legame  $\pi$
- ✓ Un legame tra atomi diversi è generalmente più forte di un legame tra atomi uguali
- ✓ Un aumento del numero di legami, nel passaggio da reagenti a prodotti, comporta cessione di energia.
- ✓ Particolarmente forti sono i legami C—O, C—H, S—O, H—O, N—H

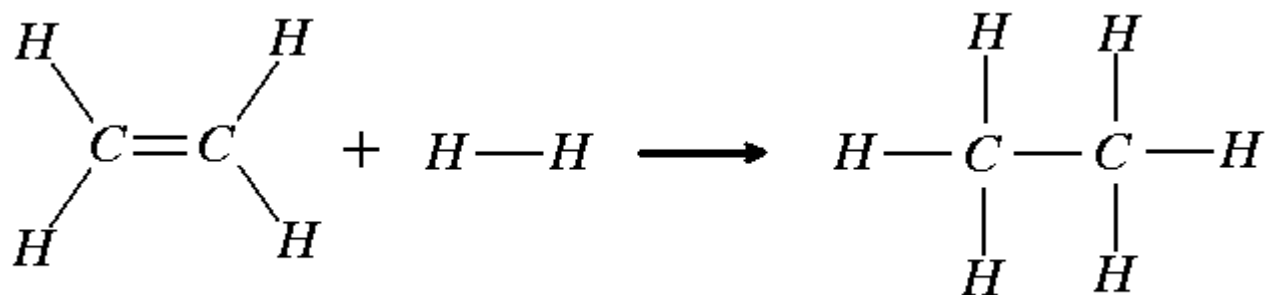
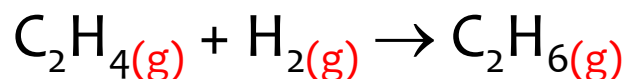
# Termodinamica

## Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione



# Termodinamica

## Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione



Si rompe 1  
legame  $\pi$

Si rompe 1  
legame  $\sigma$

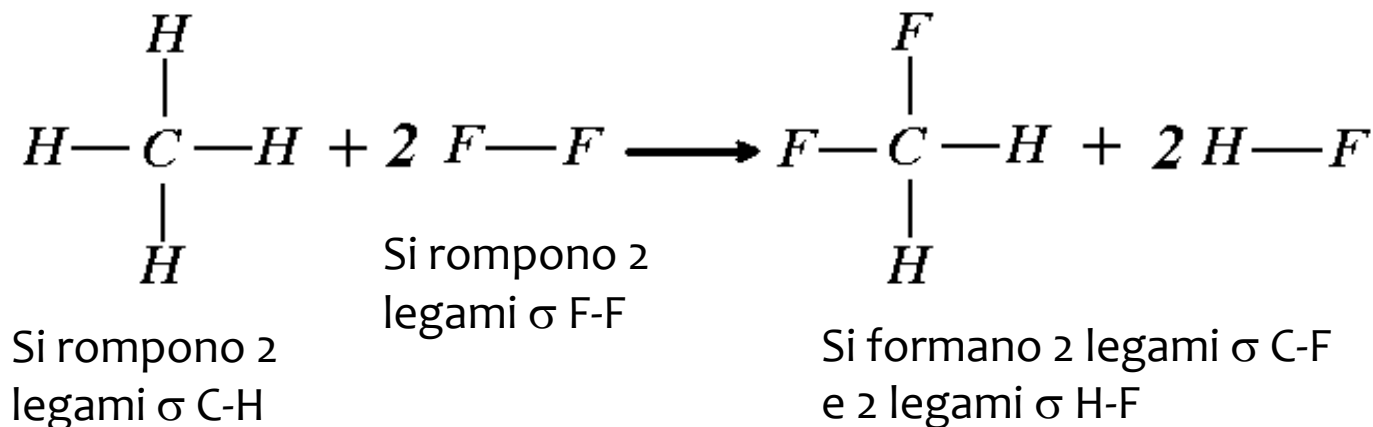
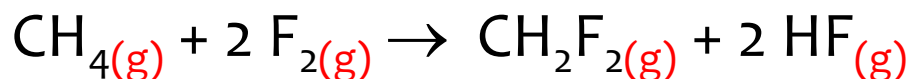
Si formano 2  
legami  $\sigma$  C-H

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

# Termodinamica

## Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione

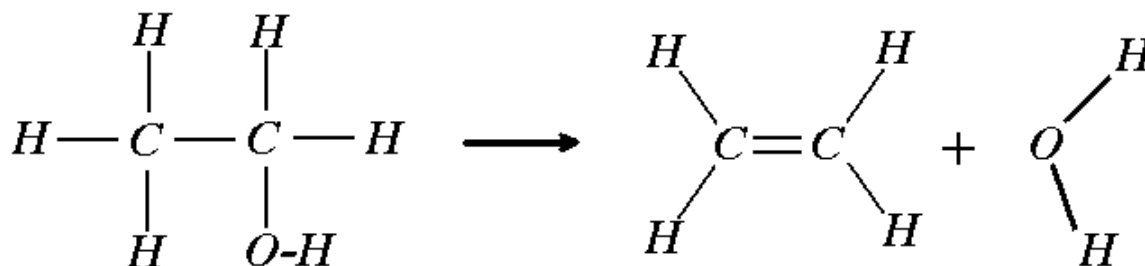
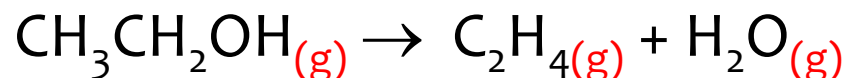


I legami C-F e H-F sono molto più forti del legame C-H e F-F e questo è dovuto alla maggiore elettronegatività del fluoro. Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

# Termodinamica

## Previsione qualitativa dell'entalpia di una reazione



Si rompono 1 legami  $\sigma$  C-H e  
1 legami  $\sigma$  C-OH

Si formano 1 legami  $\pi$  C-C  
e 1 legame  $\sigma$  O-H

Complessivamente i legami che si rompono sono più forti dei legami che si formano, quindi uno dei due composti è meno stabile.

$$\Delta H > 0$$