

Termodinamica

- Lo studio delle forme di Energia e di come si trasformano in base a leggi rigorose....
- Consente la conoscenza dell'energia ceduta o assorbita in una trasformazione così come la spontaneità della stessa.

Principi

0. Tale principio spiega il fatto che due corpi a temperature diverse, tra cui si scambia del calore, (anche se questo concetto non è presente nel principio zero) finiscono per raggiungere la stessa temperatura
1. **L'energia non si crea, non si distrugge, si trasforma in forme differenti**
2. **Le trasformazioni spontanee di energia vanno sempre verso forme la cui dispersione è maggiore**
3. Teorema di Nernst non è possibile raggiungere lo zero assoluto (0 K) in un numero finito di operazioni (trasformazioni termodinamiche)

Qualche definizione

- Il **sistema** è porzione di materia reale o immaginaria, all'interno della quale si osserva un processo:
 - a) aperto, b) chiuso, c) isolato.
- L'**ambiente** è costituito da tutta la materia circostante che scambia materia o energia col sistema.
- L'**Universo** è l'insieme di sistema ed ambiente.

Variabili e Funzioni

- Le **variabili termodinamiche** sono proprietà misurabili di un sistema; sono estensive (V, m) quando in un sistema dato dall'unione di due sistemi, la variabile è la somma delle corrispondenti variabili originarie, altrimenti le variabili sono intensive (T, p).
- Le **funzioni termodinamiche** (valori di energia) definiscono lo stato di un sistema. Molte di queste sono funzioni di stato (dipendono solo dallo stato iniziale e finale del sistema)

Leggi

- L'Energia non può essere né creata, né distrutta
- Vi sono varie forme di energia; quelle meno nobili e più dispersive (caotiche) tendono ad aumentare a scapito di quelle più nobili

Un po' di formule

- L'Energia Interna U comprende tutte le energie racchiuse nella materia contenuta in un sistema

$$U = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trasl}} + E_{\text{el}} + \dots$$

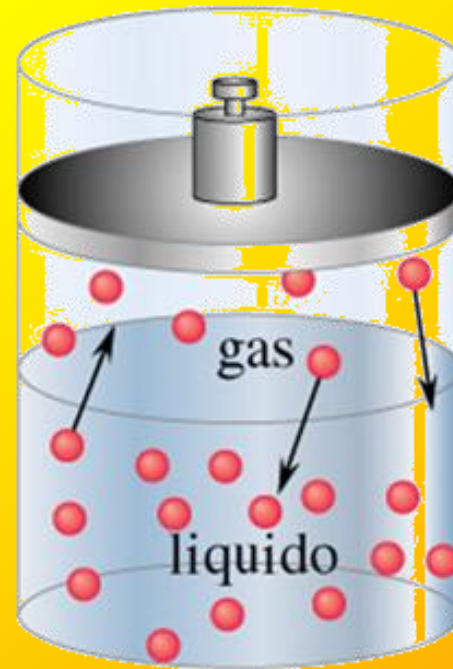
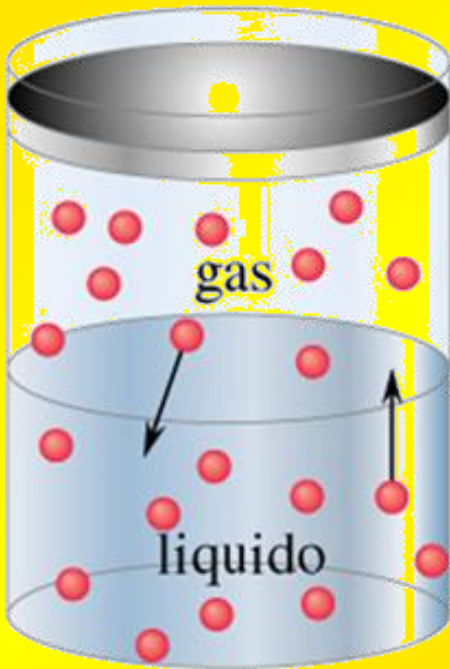
$$\Delta U = Q + L$$

- Il lavoro compiuto da un sistema è dato dalla forza esercitata sulle pareti * lo spostamento di una parete mobile

Lavoro

$$L = F \cdot s \quad (J = N \cdot m)$$

$$F = p/A; \quad \Delta V = s \cdot A \rightarrow L = -p \cdot \Delta V$$



Entalpia ed energia interna

$$L = -p \cdot \Delta V$$

a pressione atmosferica costante

$$\Delta U = Q + L = Q_p - p \cdot \Delta V$$

Definendo l'entalpia come il calore scambiato a pressione costante

$$\Delta H = Q_p$$

Si ha

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

L'entalpia è la funzione di stato termodinamica facilmente misurabile in laboratorio e quindi usata per caratterizzare le reazioni

Calore

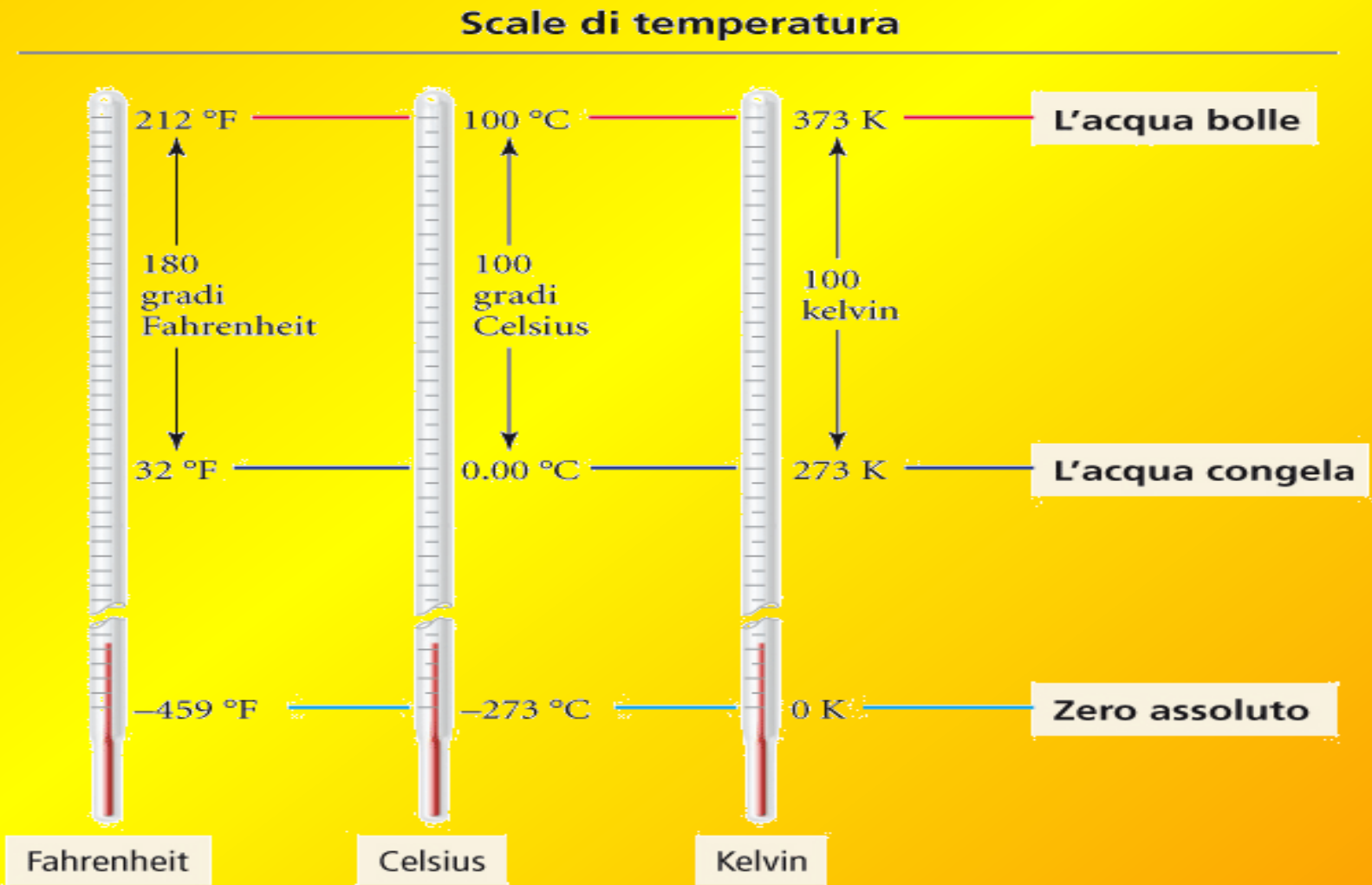
- Forma meno nobile di Energia che può essere rilevata da variazioni di temperatura che dipendono però anche dalla materia in esame (mediante una grandezza nota come capacità termica)

$$Q = C \cdot \Delta T$$

- L'unità di misura SI è il Joule, ma la Cal è molto diffusa

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

Scale di Temperatura



Il Caos

- Il secondo principio impone che aumenti il caos universale (meglio dispersione), numericamente, la variabile termodinamica che identifica il caos, è l'entropia S .

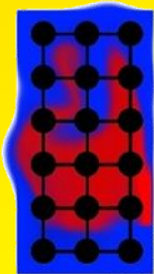
Statistica $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2/w_1$

Termodinamica $\Delta S = Q_{\text{REV}}/T$

$\Delta S_{\text{UN}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} > 0$

Rappresentazione di Entropia

AMBIENTE ORDINATO
TEMPERATURA BASSA



piccolo numero
di microstati
susceptibili di
crescita
esponenziale

CALORE = Q

AMBIENTE DISORDINATO
TEMPERATURA ALTA

numero di
microstati
già grande
che può essere
aumentato di poco



GRANDE AUMENTO
DI ENTROPIA
 $\Delta S = Q/T$ ALTO

LIMITATO AUMENTO
DI ENTROPIA
 $\Delta S = Q/T$ BASSO

Spontaneità dei processi energia di Gibbs

$$\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB}$$

$$\Delta S_{UN} = \Delta S_{SIST} - \Delta H_{SIST}/T$$

$$-T \Delta S_{UN} = \Delta H_{SIST} - T \Delta S_{SIST}$$

$$\Delta G = \Delta H_{SIST} - T \Delta S_{SIST} < 0$$

$$T \Delta S_{UN}^{\circ} = \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c$$

Reazioni spontanee $\Delta G < 0$ ($\Delta S_{UN} > 0$)

Reazioni non spontanee $\Delta G > 0$ ($\Delta S_{UN} < 0$)

Reazioni all'equilibrio $\Delta G = 0$ ($\Delta S_{UN} = 0$)

GIBBS

- If nature does not answer first what we want, it is better to take what answer we get. -- Josiah Willard Gibbs, Lecture XXX, Monday, February 5, 1900

Esotermia e Spontaneità

- Reazioni spontanee esotermiche (la maggioranza)

$$\Delta G < 0; \Delta H < 0$$

- Reazioni spontanee endotermiche (rari casi)

$$\Delta G < 0; \Delta H > 0; \text{ dunque spesso } \Delta S \gg 0$$

Fotosintesi



$$\Delta H^\circ = +2800\text{kJ/mol} !!!$$

Solo le piante riescono a farlo, ma con fatica:
grazie ad una proteina nota come clorofilla
convogliano l'energia dei fotoni per fare
avvenire questo processo NON spontaneo

Entalpia e passaggi di stato

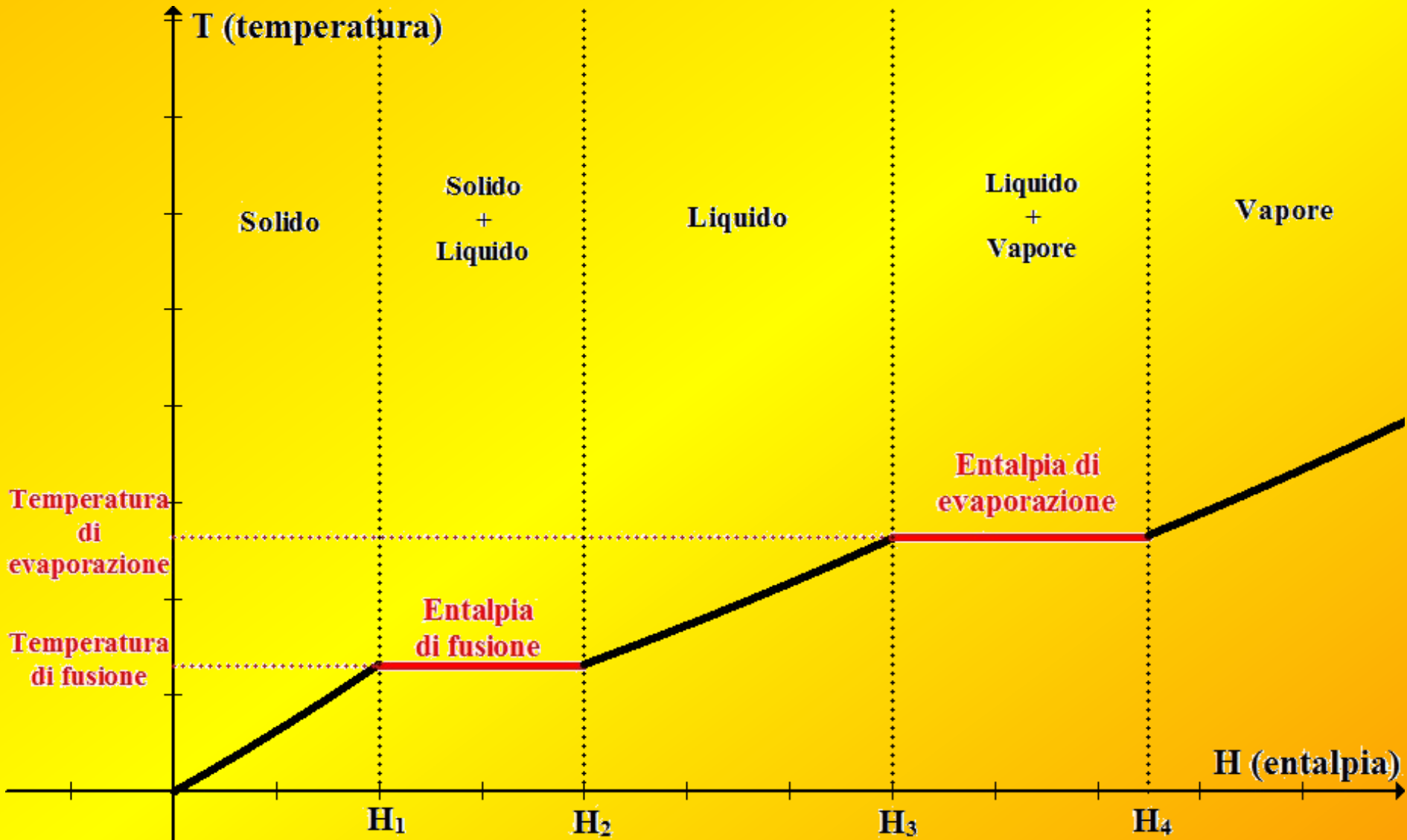
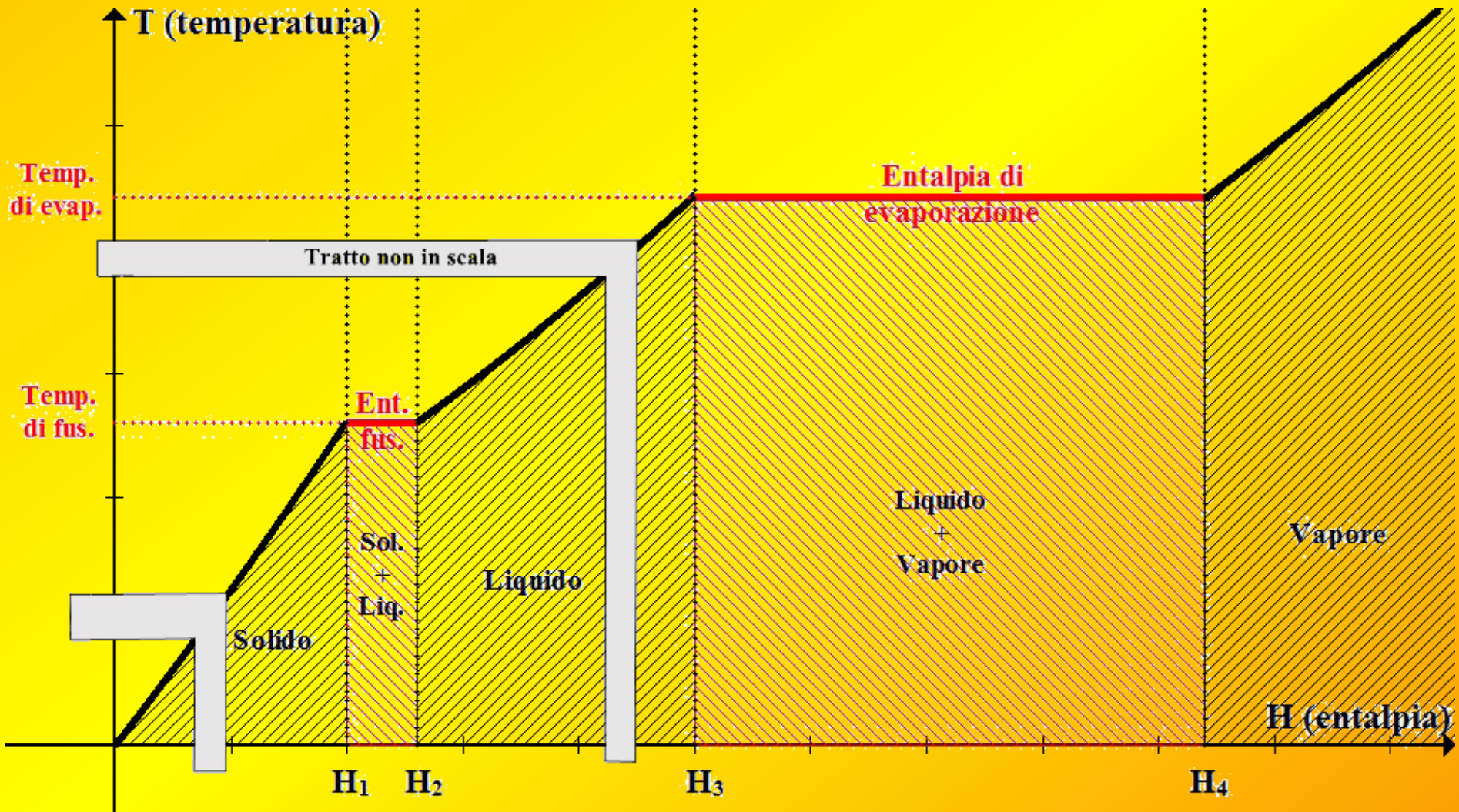


Grafico in scala



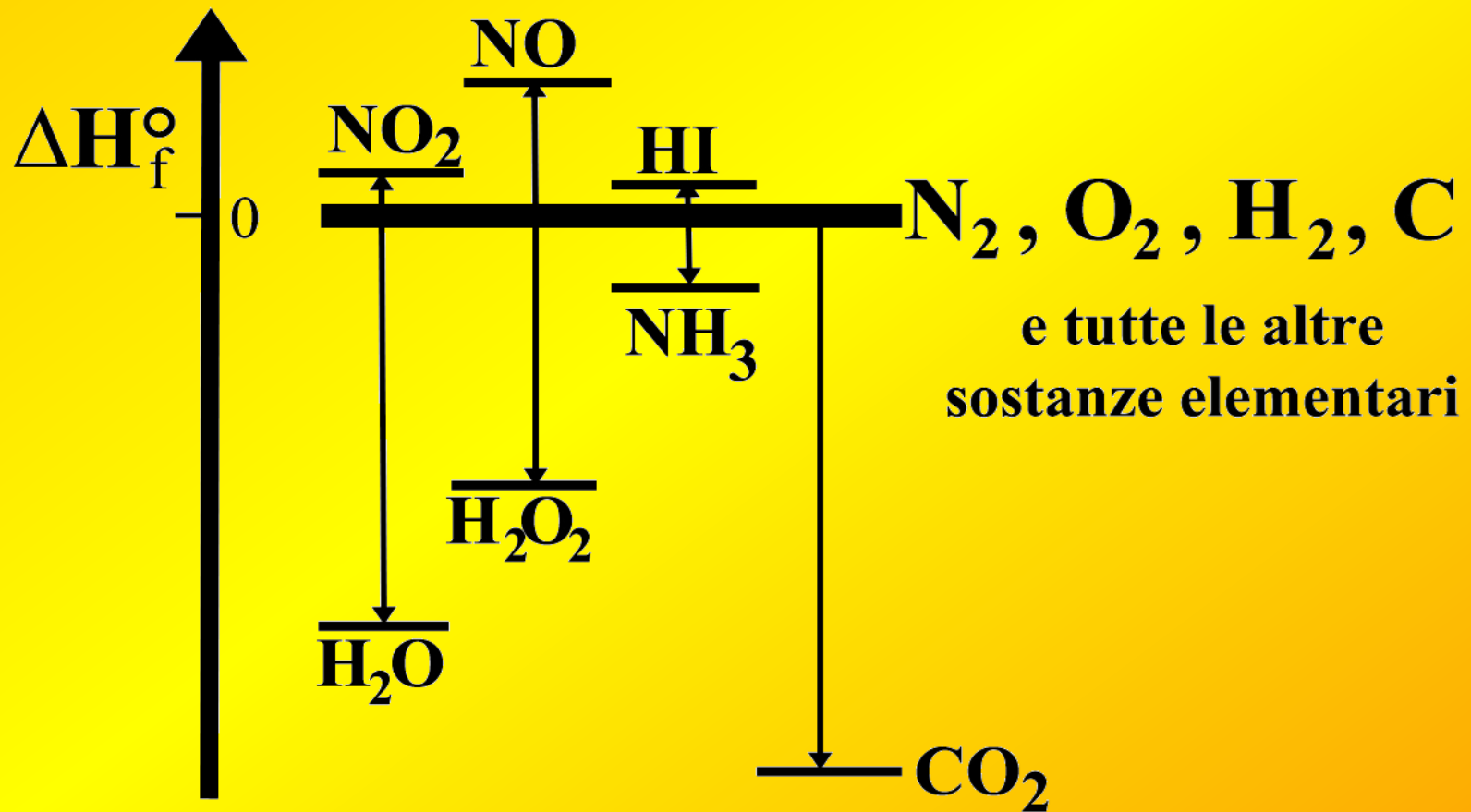
Legge di Hess



Entalpia di formazione

| Sostanza | ΔH°_f (kJ/mol) |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| H ₂ O(l) | -285.83 |
| H ₂ O ₂ (l) | -187.8 |
| NH ₃ (g) | -46.11 |
| NO(g) | 90.25 |
| NO ₂ (g) | 33.2 |
| SO ₂ (g) | -296.8 |
| HCl(g) | -92.31 |
| HI(g) | 26.5 |
| CO ₂ (g) | -393.51 |

Riferimento Entalpia di Formazione



$$\Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{PRODOTTI}) - \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{REAGENTI})$$

Tutto riferito agli elementi nello stato standard



a) PRODOTTI = 1) $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H^{\circ}_f = + 82 \text{ kJ/mol} \times 1 = + 82 \text{ kJ/mol}$

 2) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H^{\circ}_f = -242 \text{ kJ/mol} \times 2 = - 484 \text{ kJ/mol}$

$$\sum \Delta H^{\circ}_f (\text{PRODOTTI}) = - 484 + 82 = - 402 \text{ kJ/mol}$$

b) REAGENTI = 1) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ $\Delta H^{\circ}_f = -366 \text{ kJ/mol};$

$$\sum \Delta H^{\circ}_f (\text{REAGENTI}) = -366 \text{ kJ/mol}$$

eseguendo quindi la differenza tra le due sommatorie si ottiene il ΔH° della reazione:

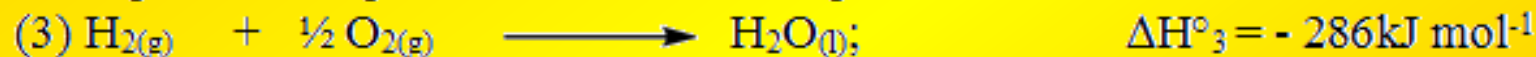
$$\begin{array}{r} \Delta H^{\circ}_r = \qquad \qquad -402 \qquad \qquad - \qquad \qquad (-366) = \qquad \qquad -36 \text{ kJ/mol} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \uparrow \\ \Delta H^{\circ}_r = \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{PRODOTTI}) \qquad - \qquad \sum \Delta H^{\circ}_f (\text{REAGENTI}) \end{array}$$

Riferimento ai calori di combustione

Per cui il ΔH°_f del metano può essere calcolato dai calori di combustione mediante la combinazione algebrica: $\Delta H^\circ_2 + 2 \times \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_1$, numericamente:

$$\Delta H^\circ_f = (-393 - 286 \times 2) - (-890) = -75 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Eseguiamo il medesimo procedimento per il calcolo del ΔH°_f del glucosio $C_6H_{12}O_6$:



La reazione di formazione può essere ottenuta dalla combinazione $(2) \times 6 + (3) \times 6 - (1)$ per cui: $\Delta H^\circ_f = (-393 \times 6 - 286 \times 6) - (-2803) = -1271 \text{ kJ mol}^{-1}$.

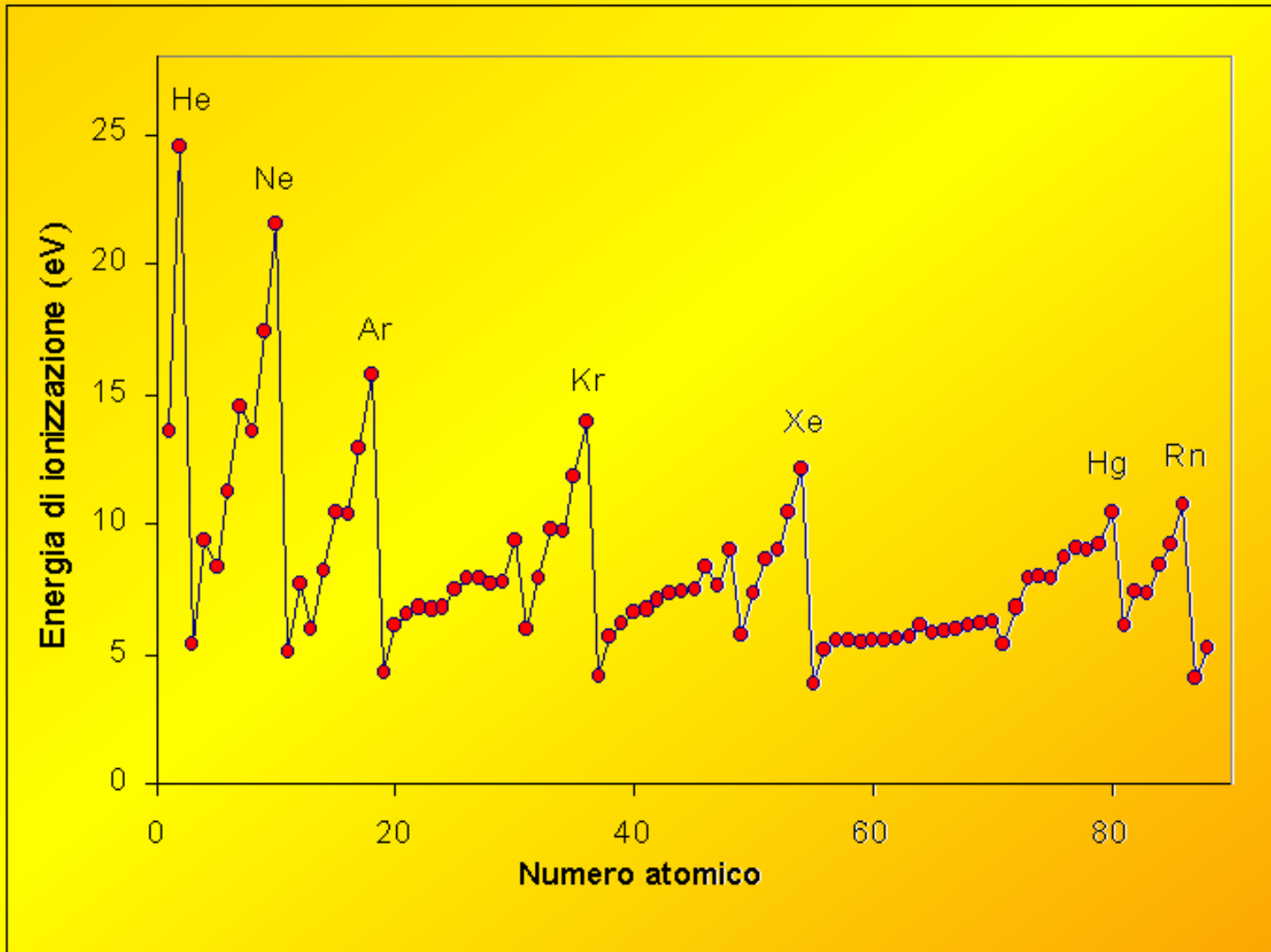


ESERCIZIO: Si calcoli il ΔH°_f del propano C_3H_8 sapendo che il ΔH° di combustione di questo idrocarburo è $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Per i ΔH° di combustione di $H_{2(g)}$ e $C_{(graf)}$ vedere i precedenti calcoli.

Potenziale ionizzazione

- $A \rightarrow A^+ + e^- \quad \Delta H^\circ \text{ sempre } > 0.$
- $Mg \rightarrow Mg^+ + e^- \quad PI_I = 738 \text{ kJ/mol}$
- $Mg^+ \rightarrow Mg^{2+} + e^- \quad PI_{II} = 1451 \text{ kJ/mol}$
- $Na \rightarrow Na^+ + e^- \quad PI_I = 496 \text{ kJ/mol}$
- $Na^+ \rightarrow Na^{2+} + e^- \quad PI_{II} = 4562 \text{ kJ/mol}$

Configurazioni elettroniche stabili



Affinità elettronica

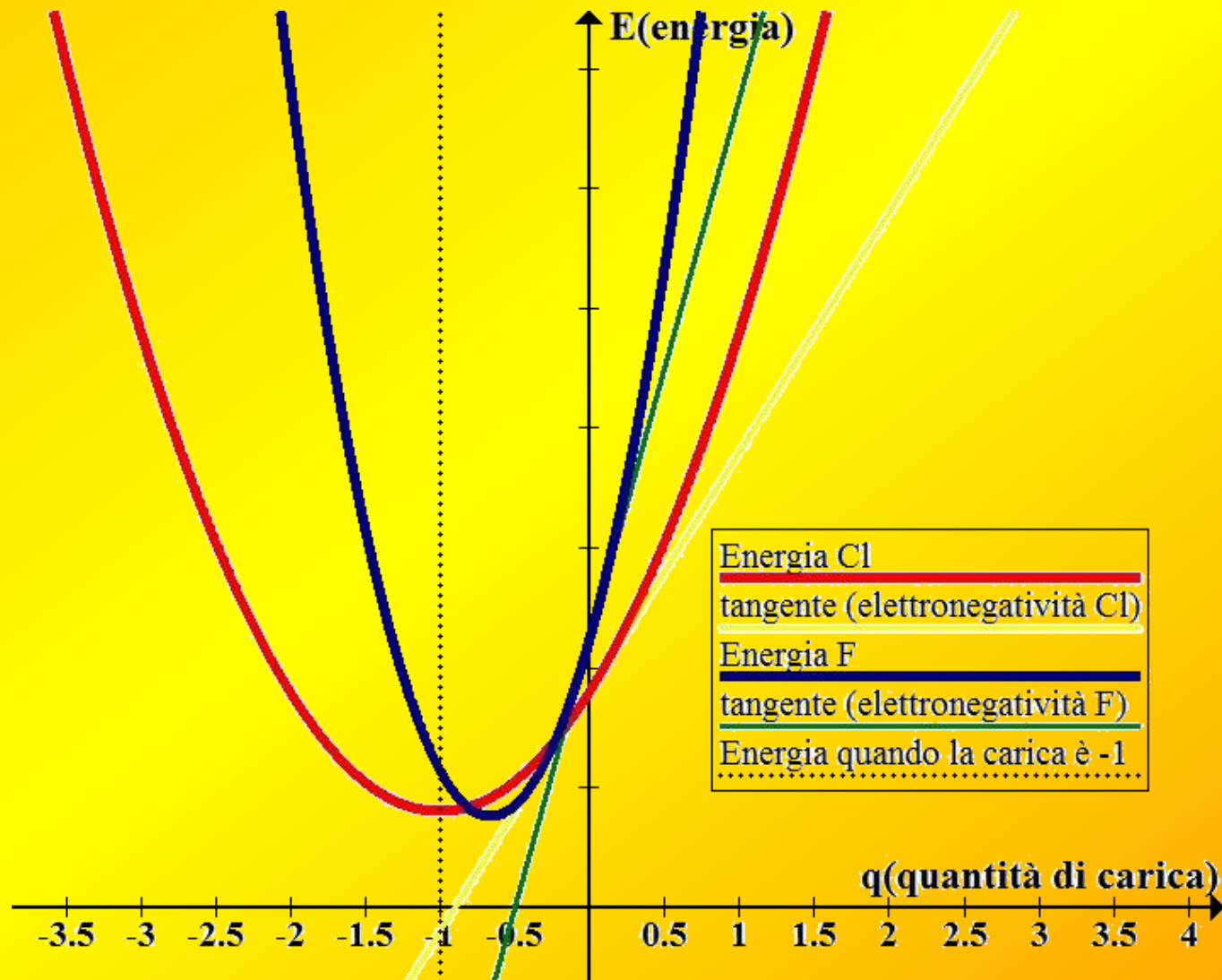


$$\Delta H^\circ = -328 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{A.E.} = 328 \text{ kJ/mol}$$

Energie per l'aggiunta di un elettrone

| Gruppo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|----------|-----------|------------|------------|------------|------------|----------|
| Periodo | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | H -73 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 21 |
| 2 | Li -60 | Be 19 | | | | | | | | | | | B -27 | C -122 | N 7 | O -141 | F -328 | Ne 29 |
| 3 | Na -53 | Mg 19 | | | | | | | | | | | Al -43 | Si -134 | P -72 | S -200 | Cl -349 | Ar 35 |
| 4 | K -48 | Ca 10 | Sc -18 | Ti -8 | V -51 | Cr -64 | Mn | Fe -16 | Co -64 | Ni -112 | Cu -118 | Zn 47 | Ga -29 | Ge -116 | As -78 | Se -195 | Br -325 | Kr 39 |
| 5 | Rb -47 | Sr | Y -30 | Zr -41 | Nb -86 | Mo -72 | Tc -53 | Ru -101 | Rh -110 | Pd -54 | Ag -126 | Cd 32 | In -29 | Sn -116 | Sb -103 | Te -190 | I -295 | Xe 41 |
| 6 | Cs -45 | Ba | Lu | Hf | Ta -31 | W -79 | Re -14 | Os -106 | Ir -151 | Pt -205 | Au -223 | Hg 61 | Tl -20 | Pb -35 | Bi -91 | Po -183 | At -270 | Rn 41 |
| 7 | Fr -44 | Ra | Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |

Elettronegatività



Leggi generali per ritrovare il ΔH°_r secondo Hess

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_f \text{ (PRODOTTI)} - \sum \Delta H^\circ_f \text{ (REAGENTI)}$$

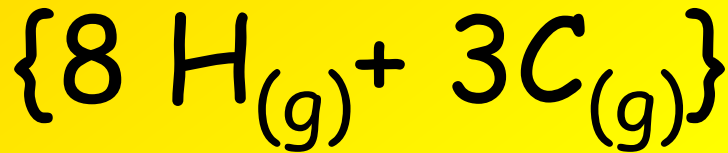
Tutto riferito agli elementi nello stato standard

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{comb}} \text{ (REAGENTI)} - \sum \Delta H^\circ_{\text{comb}} \text{ (PRODOTTI)}$$

Tutto riferito ai prodotti di combustione nello stato standard

$$\Delta H^\circ_r = \sum \Delta H^\circ_{\text{leg}} \text{ (REAGENTI)} - \sum \Delta H^\circ_{\text{leg}} \text{ (PRODOTTI)}$$

Tutto riferito agli elementi che costituiscono reagenti e prodotti nello stato standard



Energia
dei legami
 $\Delta H_{\text{fleg}} < 0$

$-\Delta H_{\text{form. legami}}$

$\Delta H_{\text{form. legami}}$



Energia delle
Combustioni
 $\Delta H_{\text{comb}} < 0$

ΔH_{comb}

$-\Delta H_{\text{comb}}$

