

Esprimendo la reazione in termini generali



$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (\nu_i > 0 \text{ per i prodotti e } \nu_i < 0 \text{ per i reagenti})$$

L'entalpia di reazione diventa

$$\Delta H = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i \quad (n_{\nu_i} > 0 \text{ per i prodotti e } n_{\nu_i} < 0 \text{ per i reagenti})$$

$$[n_{\nu_i}] = \text{mol} \quad [\tilde{H}_i] = \text{kJ mol}^{-1} \quad [\Delta H] = \text{kJ}$$

$$n_{\nu_i} = \nu_i \times 1 \text{ mol}$$

n_{ν_i} è numericamente uguale a ν_i , ma dimensionalmente è espresso in moli.

$$\Delta H = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i = 1 \text{ mol} \times \sum_i \nu_i \tilde{H}_i$$

Reazione in un sistema chiuso isoterma e isobara

Reazione: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_R A_R + \dots + \nu_C A_C = 0$

$\sum_i \nu_i A_i = 0$ ($\nu_i > 0$ per i prodotti e $\nu_i < 0$ per i reagenti)

$$n_i = n_i^0 + n_i^g = n_i^0 + \nu_i \zeta$$

n_i : numero di moli della specie i nel sistema

n_i^0 : numero di moli iniziali della specie i nel sistema

n_i^g : numero di moli della specie i generate dalla reazione

$$\Delta H = \sum_i n_i^g \tilde{H}_i = \zeta \sum_i \nu_i \tilde{H}_i$$

Calore sviluppato dalla reazione

$$q_{ambiente} = -q_{sistema} = \zeta \left(- \sum_i \nu_i \tilde{H}_i \right)$$

L'entalpia di reazione è la variazione di entalpia di una reazione in cui i reagenti sono in proporzioni stechiometriche, tutti i reagenti si esauriscono contemporaneamente e quindi il grado di avanzamento è uguale a una mole.

$$\Delta H = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i = 1 \text{ mol} \times \sum_i \nu_i \tilde{H}_i$$

Se i reagenti non sono in proporzioni stechiometriche, la reazione termina quando si annulla il reagente limitante. La variazione di entalpia diventa:

$$\Delta H = \sum_i n_i^g \tilde{H}_i = \zeta \times \sum_i \nu_i \tilde{H}_i$$

Relazione tra ΔH e ΔU

Se in una reazione non si producono o consumano specie gassose il lavoro di espansione è trascurabile, allora **l'entalpia molare è circa uguale all'energia interna molare**.

Nel caso siano vi siano specie gassose, il lavoro di espansione può essere significativo.

Se indichiamo con $n_{v_i}^{gas}$ le moli corrispondenti ai coefficienti stechiometrici delle **specie gassose** e con $n_{v_i}^{cond}$ le moli corrispondenti ai coefficienti stechiometrici delle **specie condensate (solidi o liquidi)**, si ha

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum_i n_{v_i} \tilde{H}_i = \sum_i n_{v_i}^{cond} \tilde{H}_i^{cond} + \sum_i n_{v_i}^{gas} \tilde{H}_i^{gas} = \\ &\approx \sum_i n_{v_i}^{cond} \tilde{U}_i^{cond} + \sum_i n_{v_i}^{gas} \tilde{H}_i^{gas}\end{aligned}$$

Assumendo un comportamento ideale delle specie gassose

$$\tilde{H}_i^{gas} = \tilde{U}_i^{gas} + RT$$

$$\begin{aligned} \Delta H &\cong \sum_i n_{v_i}^{cond} \tilde{U}_i^{cond} + \sum_i n_{v_i}^{gas} \tilde{H}_i^{gas} = \\ &= \sum_i n_{v_i}^{cond} \tilde{U}_i^{cond} + \sum_i n_{v_i}^{gas} \tilde{U}_i^{gas} + \left(\sum_i n_{v_i}^{gas} \right) RT \end{aligned}$$

$$\Delta H \cong \Delta U + \Delta n_{v_i}^{gas} RT$$

$$\Delta n_{v_i}^{gas} \triangleq \sum_i n_{v_i}^{gas} = \left(\sum_i \nu_i^{gas} \right) \times 1 \text{ mol}$$

Stato standard (IUPAC Green Book)

Uno **stato standard** è uno stato termodinamico di un sistema scelto come standard di riferimento per convenzione.

Sono riconosciuti tre stati standard:

- Per una **fase gassosa**, è lo stato (ipotetico) della sostanza pura nella fase gassosa alla **pressione standard (1 bar)**, assumendo un **comportamento ideale** (gas perfetto).
- Per una **fase pura**, o una **miscela** o un **solvente** allo **stato liquido o solido**, è lo stato della **sostanza pura nella fase liquida o solida alla pressione standard (1 bar)**.
- Per un **soluto in soluzione**, è lo stato (ipotetico) del **soluto alla concentrazione standard (1 mol/L)** e alla **pressione standard (1 bar)** assumendo che il soluto esibisca un comportamento analogo a quello in una soluzione a diluizione infinita con il medesimo solvente (soluzione ideale a diluizione infinita).

Entalpia standard di reazione

L'**entalpia standard di reazione** (ΔH°) è la variazione di entalpia associata a una reazione chimica tra elementi e/o composti in **stato standard**.

$$\Delta H^\circ = \sum_i n_{v_i} \tilde{H}_i^\circ = 1 \text{ mol} \times \sum_i \nu_i \tilde{H}_i^\circ \quad [\Delta H^\circ] = \text{kJ}$$

\tilde{H}_i° : entalpia molare standard della specie i

$$[\tilde{H}_i^\circ] = \text{kJ mol}^{-1}$$

$$n_{v_i} = \nu_i \times 1 \text{ mol}$$

$$[n_{v_i}] = \text{mol}$$

Entalpia standard di combustione

L'entalpia standard di combustione (ΔH_c°) è la variazione di entalpia **per mole di sostanza bruciata (combustibile)** in **stato standard**.

I prodotti di combustione delle sostanze idrocarburiche sono il diossido di carbonio e l'acqua liquida.

$$\Delta H_c^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i^\circ \quad [\Delta H_c^\circ] = \text{kJ mol}^{-1}$$

$\nu_{\text{combustibile}} = -1$

\tilde{H}_i° : entalpia molare standard della specie i

$$[\tilde{H}_i^\circ] = \text{kJ mol}^{-1}$$



Entalpia standard di formazione

Entalpia standard di formazione di una sostanza coincide con **l'entalpia standard di reazione per mole di unità di formula** per la formazione della sostanza dagli **elementi componenti considerati nella propria forma più stabile**.

$$\Delta H_f^\circ = \sum_i \nu_i \tilde{H}_i^\circ \quad [\Delta H_f^\circ] = \text{kJ mol}^{-1}$$

$\nu_p = +1$ **P specie chimica che si forma**

L'entalpia standard di formazione di un elemento nella sua forma più stabile è assunta nulla.



$$\Delta H_f^\circ = \tilde{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ - 1/2 \tilde{H}_{\text{O}_2}^\circ - 3\tilde{H}_{\text{H}_2}^\circ - 2\tilde{H}_{\text{C}}^\circ = \tilde{H}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ$$

=0 =0 =0

Dimensioni entalpie standard e entalpia di reazione

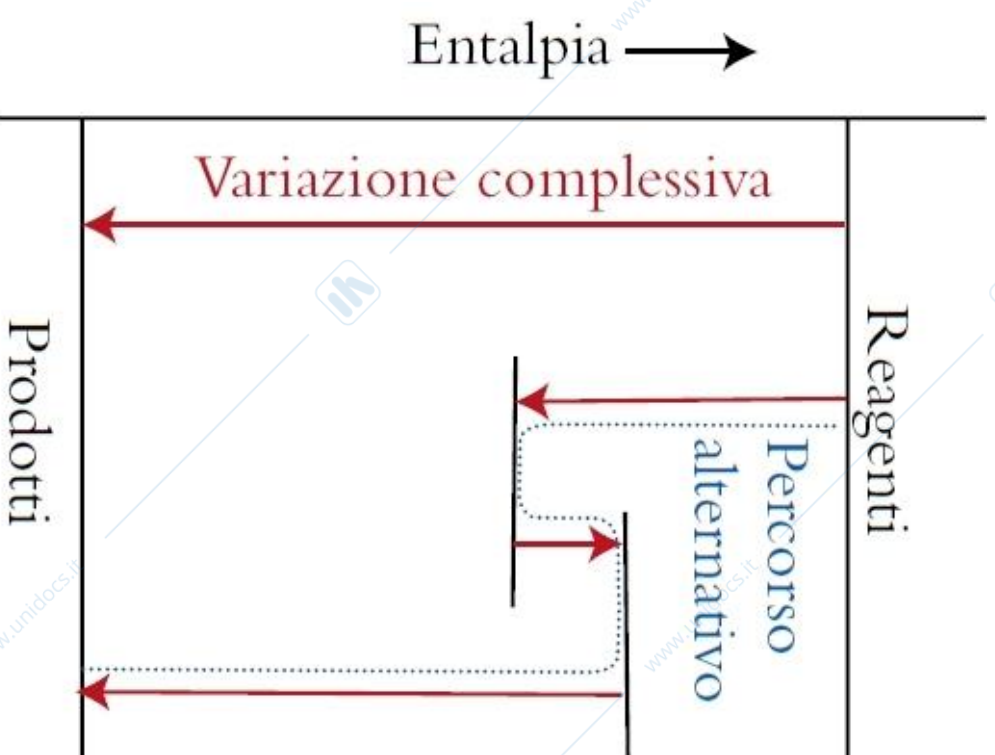
- L'entalpia di reazione ha le dimensioni di un'energia (kJ)
- L'entalpia standard di combustione ha le dimensioni di un'energia molare (kJ mol^{-1}).
- L'entalpia standard di formazione ha le dimensioni di un'energia molare (kJ mol^{-1}).

La maggioranza dei dati termochimici tabulati è riferita alla **temperatura di 25°C** e alla pressione di 1 bar.

Legge di Hess

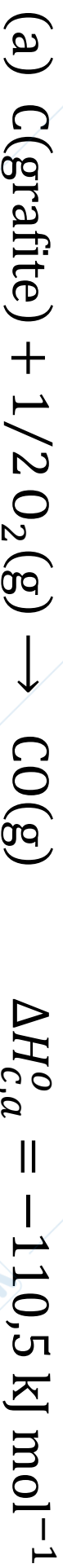
L'entalpia è una **funzione di stato** per cui **l'entalpia di reazione è indipendente da percorso seguito** per passare dallo stato iniziale a quello finale.

Si ha quindi che **l'entalpia di una reazione è uguale alla somma delle entalpie di reazione dei singoli stadi nei quali può essere idealmente suddivisa.**



Legge di Hess

Il ΔH di una reazione che può essere scomposta in più reazioni parziali è pari alla **somma algebrica dei ΔH** dei singoli stadi.



Legge di Hess

La reazione di formazione standard del benzene è praticamente impossibile da realizzare



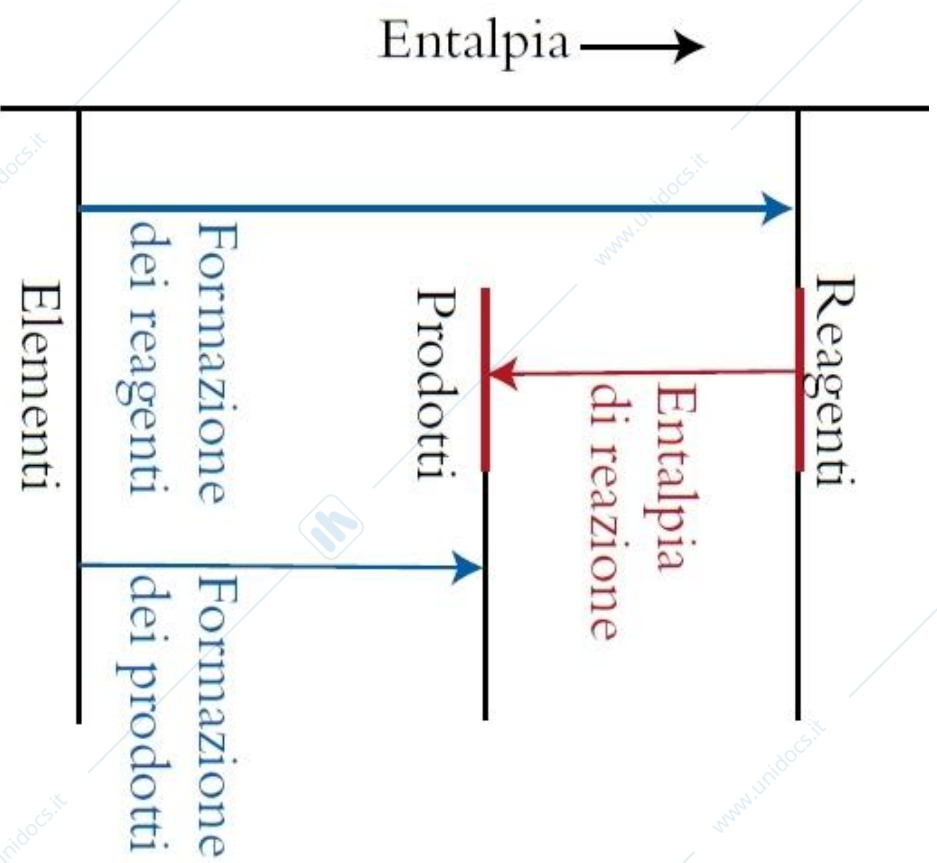
Applicando la legge di Hess può essere calcolata delle entalpie di combustione standard delle seguenti reazioni:



$$(r) = 6(a) + 3(b) - (c)$$

$$\Delta H_{f,r}^{\circ} = 6\Delta H_{c,a}^{\circ} + 3\Delta H_{c,b}^{\circ} - \Delta H_{c,c}^{\circ} = 49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'entalpia di reazione si può ricavare dalle energie standard di formazione immaginando di formare reagenti e prodotti a partire dagli elementi.



Variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_R A_R + \dots + \nu_C A_C = 0$$

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \nu_i > 0 \text{ per i prodotti e } \nu_i < 0 \text{ per i reagenti}$$

n_i è numericamente uguale a ν_i , ma dimensionalmente è espresso in moli

$$\Delta H(T_2) = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i(T_2) \quad \Delta H(T_2) = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i(T_2)$$

$$\tilde{H}_i^0(T_2) = \tilde{H}_i^0(T_1) + \langle \tilde{C}_{p,i} \rangle (T_2 - T_1)$$

$$\sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i(T_2) = \sum_i n_{\nu_i} \tilde{H}_i(T_1) + \sum_i n_{\nu_i} \langle \tilde{C}_{p,i} \rangle (T_2 - T_1)$$

Legge di Kirchoff

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta \langle \tilde{C}_p \rangle (T_2 - T_1)$$

Ciclo Born-Haber e formazione dei legami ionici

Un solido ionico è più stabile se la sua energia è minore dell'energia di quella dell'insieme degli atomi del metallo e del non metallo separati.

L'energia dei cristalli di fluoruro di litio deve essere minore dell'energia del litio metallico e del fluoruro gassoso.

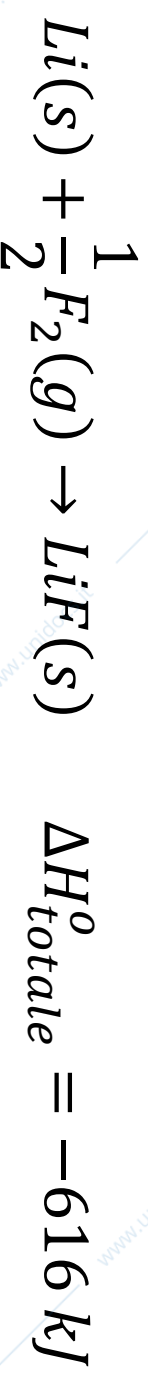


Sommando le due equazioni



Il trasferimento di elettroni per la formazione degli ioni richiede energia.

I solidi ionici però si formano facilmente



Si ha un'elevata liberazione di energia quanto gli ioni gassosi si uniscono per formare il solido cristallino



Le entalpie reticolari si calcolano mediante un **ciclo di Born-Haber**, una serie di trasformazioni in cui l'unica incognita è l'energia reticolare.

Reazione complessiva

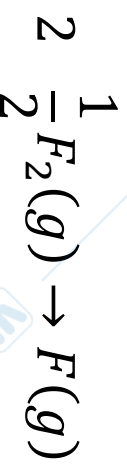


$$\Delta H_{\text{totale}}^{\circ} = -616 \text{ kJ}$$

Cammino computazionale



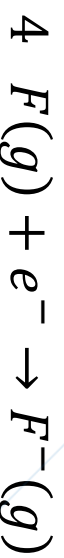
$$\Delta H_{\text{tappa 1}}^{\circ} = 161 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{tappa 2}}^{\circ} = \frac{159}{2} \text{ kJ} = 79,5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{tappa 3}}^{\circ} = E_{i1} = 520 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{tappa 4}}^{\circ} = E_{ea} = -328 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{reticolare}}^{\circ} = ?$$

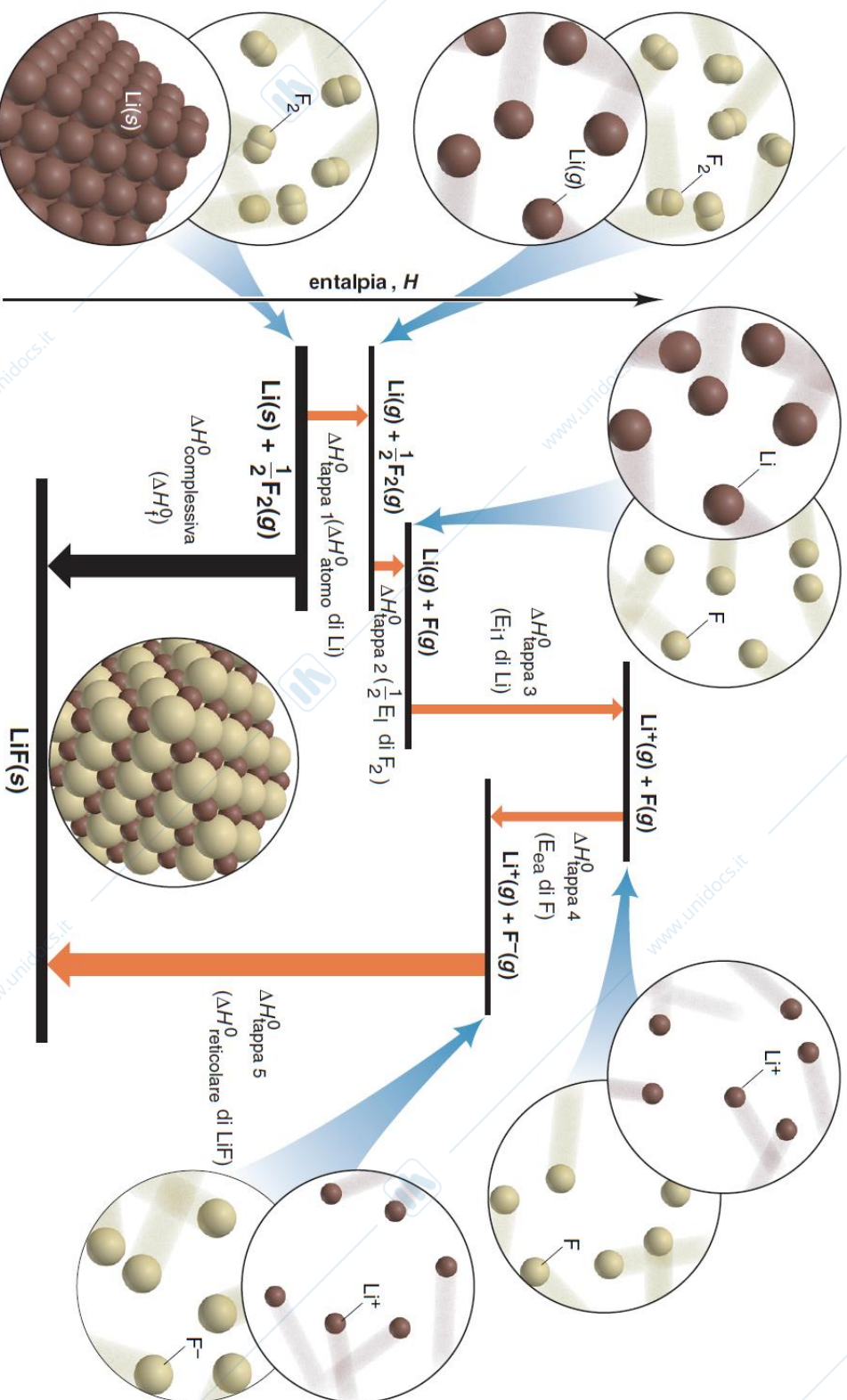
Ciclo Born-Haber

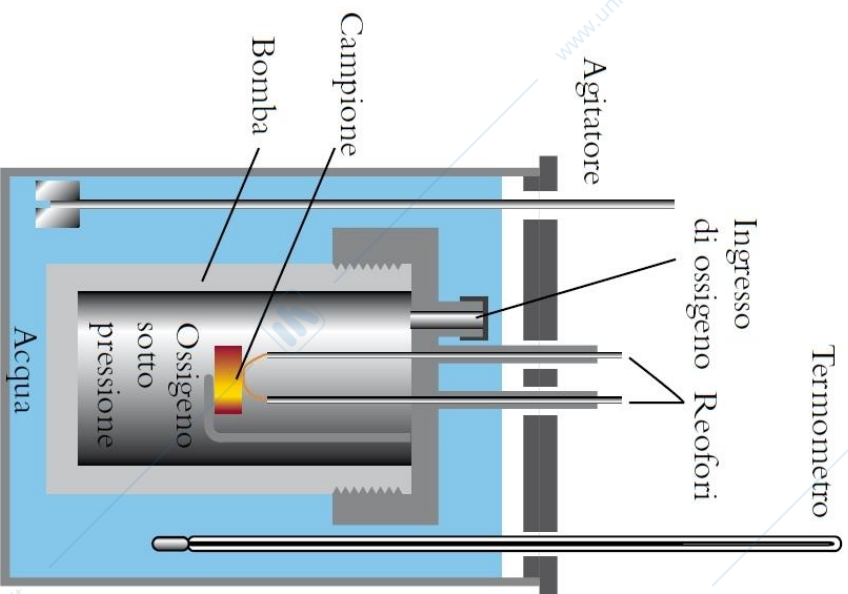
$$\Delta H_{totale}^0 = \Delta H_{tappa\ 1}^0 + \Delta H_{tappa\ 2}^0 + \Delta H_{tappa\ 3}^0 + \Delta H_{tappa\ 4}^0 + \Delta H_{reticolare}^0$$

da cui

$$\begin{aligned}\Delta H_{reticolare}^0 &= \Delta H_{totale}^0 - \Delta H_{tappa\ 1}^0 - \Delta H_{tappa\ 2}^0 - \Delta H_{tappa\ 3}^0 - \Delta H_{tappa\ 4}^0 \\ &= -1050\text{ kJ}\end{aligned}$$

Il ciclo di Born-Haber per il fluoruro di litio





Calorimetro

Il calorimetro è un dispositivo che misura l'energia trasferita sottoforma di calore determinando la variazione di temperatura di un processo che ha luogo al suo interno.

Bomba calorimetrica

La bomba calorimetrica misura scambi di calore a volume costante. La bomba calorimetrica è costituita da un contenitore rigido centrale detto bomba dove un campione combustibile è infiammato elettricamente con un fusibile incandescente. L'energia liberata dalla combustione innalza la temperatura della acqua. Il calore liberato è proporzionale alla variazione di temperatura all'interno del dispositivo.

Necessità del secondo principio

Una **trasformazione spontanea** è un cambiamento che tende a verificarsi senza che intervenga alcuna influenza esterna.

Sperimentalmente si osserva che **le trasformazioni spontanee tendono ad evolvere in una determinata direzione e terminano in una condizione equilibrio**.

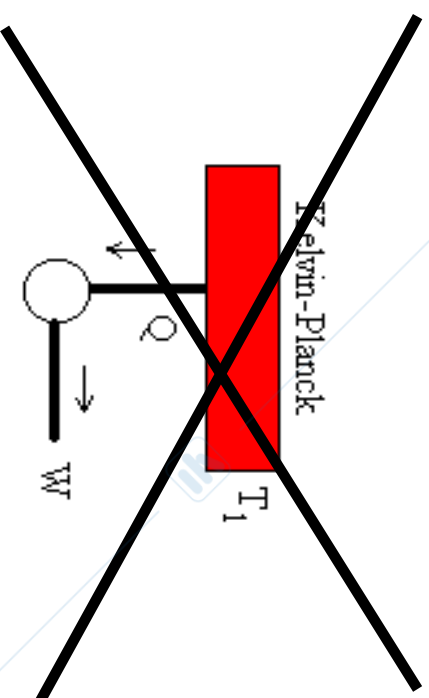
- Il calore si trasmette dal corpo a temperatura più alta a quello con temperatura minore. Per invertire il processo è necessario compiere del lavoro.
- Un gas espandendosi tende ad occupare tutto il volume disponibile (espansione libera). Per ridurre il suo volume è necessario del lavoro.

E' necessaria una legge che consenta di prevedere la direzione e la condizione finale (equilibrio) di una trasformazione.

Enunciato di Kelvin-Planck

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato finale sia soltanto trasformare in lavoro il calore estratto da una sorgente termica.

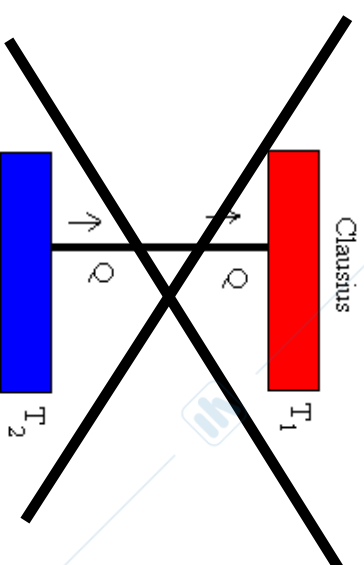
E' impossibile costruire un motore termico il quale, operando ciclicamente, non produca altro effetto se non estrarre calore da un termostato ed eseguire lavoro equivalente.



Enunciato di Clausius

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato finale sia soltanto quello di produrre il passaggio di una certa quantità di calore da un corpo freddo a un corpo caldo.

E' impossibile costruire una macchina la quale, operando ciclicamente, non produca altro effetto se non quello di trasferire calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda.



Secondo principio ed entropia

Per comprendere l'introduzione dell'entropia nell'enunciato del secondo principio è utile tenere presenti i seguenti aspetti:

- Lo studio di un processo spontaneo richiede un sistema privo di interferenze dell'esterno. Un **sistema isolato** ha questa proprietà.
- Serve una funzione che dipenda esclusivamente dalle proprietà del sistema (stato) inclusa la sua dimensione (estensione). Conviene introdurre una **funzione di stato estensiva**.
- La direzione di un fenomeno non può essere espressa con una legge di conservazione, è **necessaria una disuguaglianza per fornire una direzione**. **La funzione può essere assunta o solo crescente o solo decrescente** durante una trasformazione nel sistema isolato.

Secondo principio della termodinamica

Esiste una **funzione di stato estensiva**, chiamata *entropia*, la quale è **massima all'equilibrio in un sistema isolato**. L'entropia è funzione di **variabili di stato estensive**. Una trasformazione termodinamica da uno stato iniziale ad uno finale in un sistema isolato comporta una **variazione di entropia maggiore o uguale a zero**.

variabili di stato estensive: X_1, X_2, \dots, X_r (esempio U, V, n_1, \dots, n_c)

$\max[S(X_1, X_2, \dots, X_r)]$ all'equilibrio

$X_{1A}, X_{2A}, \dots, X_{rA} \rightarrow X_{1B}, X_{2B}, \dots, X_{rB}$

$$\Delta S = S(X_{1B}, X_{2B}, \dots, X_{rB}) - S(X_{1A}, X_{2A}, \dots, X_{rA}) \geq 0$$

Secondo principio in forma differenziale

$$dS = \frac{\partial S}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial S}{\partial X_2} dX_2 + \dots + \frac{\partial S}{\partial X_r} dX_r \geq 0$$

All'equilibrio poiché le variabili estensive X_1, X_2, \dots, X_r sono indipendenti

$$\max[S(X_1, X_2, \dots, X_r)] \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial X_1} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial X_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial S}{\partial X_r} = 0$$

$$dS > 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial X_1} dX_1 > 0 \quad \frac{\partial S}{\partial X_2} dX_2 > 0 \quad \dots \quad \frac{\partial S}{\partial X_r} dX_r > 0$$

Differenziale totale

Un differenziale totale di una funzione esprime la **variazione infinitesimale** della funzione rispetto alle sue **variabili indipendenti**.

il differenziale totale di $f(x, y, z)$ è $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$

$$f(x, y, z) = x^2 yz$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xyz$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 z$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} = x^2 y$$

$$df = 2xyz dx + x^2 z dy + x^2 y dz$$

Convenzione termodinamica sulle derivate parziali - 1

Assumiamo che le variabili positive a , b e c siano legate dalla seguente equazione: $c^2 = a^2 + b^2$

$$A = ab = a\sqrt{c^2 - a^2}$$

$$f(a, b) = ab$$

$$g(a, c) = a\sqrt{c^2 - a^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} = b$$

$$\frac{\partial g}{\partial a} = \sqrt{c^2 - a^2} + a \frac{-2a}{2\sqrt{c^2 - a^2}} = \sqrt{c^2 - a^2} - \frac{a^2}{\sqrt{c^2 - a^2}} = b - \frac{a^2}{b}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} \neq \frac{\partial g}{\partial a}$$

Convenzione termodinamica sulle derivate parziali - 2

$$A = f(a, b) = ab$$

$$A = g(a, c) = a\sqrt{c^2 - a^2}$$

$$c^2 = a^2 + b^2$$

In termodinamica si usa lo stesso simbolo per indicare sia il valore sia la funzione

$$A = A(a, b) = ab$$

$$A = A(a, c) = a\sqrt{c^2 - a^2}$$

$\frac{\partial A}{\partial a}$ indicherebbe sia $\frac{\partial f}{\partial a}$ sia $\frac{\partial g}{\partial a}$

E' necessario specificare la variabili mantenute costanti durante la derivata

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b = \frac{\partial f}{\partial a} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_c = \frac{\partial g}{\partial a}$$

Sistema omogeneo

Consideriamo un sistema omogeneo, ad esempio una fase con le medesime grandezze intensive in ogni suo punto (equilibrio intero).

Lo stato termodinamico è esprimibile con le seguenti **variabili estensive**:

$$U, V, n_1, \dots, n_c$$

L'entropia, essendo una funzione di stato, sarà esprimibile in funzione delle suddette variabili

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_c)$$

Adottando l'entropia come variabile di stato

$$S, V, n_1, \dots, n_c$$

L'energia interna può essere espressa nella seguente forma:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_c)$$

Eseguendo il differenziale totale dell'energia interna

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} dV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k$$

Poniamo per definizione:

$$T \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} \quad \text{temperatura termodinamica}$$

$$P \triangleq - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} \quad \text{pressione termodinamica}$$

$$\mu_k \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} \quad \text{potenziale chimico della specie } k$$

$$dU = T dS - P dV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$



$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\sum_k \mu_k dn_k}{T}$$

In un sistema chiuso e in assenza di reazioni chimiche (e quindi lavoro chimico) le moli sono costanti

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k \quad (n_k = \text{cost}) \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

In base al primo principio, in un sistema chiuso per una **trasformazione reversibile con solo lavoro di espansione**

$$dU = dq_{rev} + dw_{rev} = dq_{rev} - PdV$$

Combinando il primo e il secondo principio (sistema chiuso)

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dU &= dq_{rev} - PdV \end{aligned} \right\} \Rightarrow dq_{rev} = TdS$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T} \quad [S] = JK^{-1}$$

A temperatura costante $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$

A moli costanti

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T}$$

a volume costante **$dq_{rev} = dU = C_V dT$**

$$dS = \frac{C_V}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = \langle C_V \rangle \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

a pressione costante **$dq_{rev} = dH = C_P dT$**

$$dS = \frac{C_P}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = \langle C_P \rangle \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Transizione di fase di un componente puro (fusione)

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta_{fus}S = \frac{q_{rev}}{T_{fus}}$$

a pressione costante

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_{fus}} C_{Ps} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_2} C_{Pl} \frac{dT}{T} = \\ &= \langle C_{Ps} \rangle \ln \left(\frac{T_{fus}}{T_1} \right) + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \langle C_{Pl} \rangle \ln \left(\frac{T_2}{T_{fus}} \right) \end{aligned}$$