

TERMODINAMICA

La **termodinamica** studia le variazioni d'energia che accompagnano i processi fisici e chimici.

Ricordiamo che... Un **sistema** è una porzione di materia o un insieme di materia che è oggetto di studio. **L'ambiente** è ciò che circonda il sistema e può influire su di esso. **L'universo** è l'insieme di tutta la materia e l'energia esistente. In altre parole, un sistema chimico è una porzione di materia specifica, l'ambiente è ciò che circonda il sistema, e l'universo è tutto ciò che esiste.

Un sistema può essere:

1. **Sistemi aperti:** sono sistemi che scambiano materia e/o energia con l'ambiente esterno. Ad esempio, una soluzione in un recipiente aperto.
2. **Sistemi chiusi:** sono sistemi che non scambiano materia ma solo energia con l'ambiente esterno. Ad esempio, una soluzione in un recipiente chiuso.
3. **Sistemi isolati:** sono sistemi che non scambiano né materia né energia con l'ambiente esterno. Ad esempio, un gas in un recipiente sigillato.

L'energia ha diverse forme, come ad esempio l'energia cinetica, potenziale, meccanica, termica etc.

Energia cinetica

è l'energia posseduta da un oggetto a causa del suo movimento. Si può esprimere come l'energia che un oggetto ha a causa della sua velocità. L'energia cinetica aumenta con l'aumento della velocità dell'oggetto e con l'aumento della massa dell'oggetto. La formula per calcolare l'energia cinetica di un oggetto è: $E_k = \frac{1}{2} mv^2$.

Energia potenziale

L'energia potenziale è l'energia posseduta da un oggetto a causa della sua posizione o configurazione. Si può esprimere come l'energia che un oggetto ha a causa della sua altezza o posizione rispetto a un punto di riferimento.

- **L'energia potenziale gravitazionale** di un oggetto è l'energia che esso possiede a causa della sua altezza rispetto al livello del suolo. La formula per calcolare l'energia potenziale gravitazionale di un oggetto è: $E_p = mgh$ (dove g è l'accelerazione di gravità)
- **L'energia potenziale elastica** è l'energia che un oggetto possiede a causa della sua posizione rispetto a un punto di equilibrio, come ad esempio una molla compressa o distesa.

LAVORO

Il **lavoro** è l'energia trasferita o trasformata a causa di una forza agente su un oggetto. Il lavoro è una grandezza scalare, si può esprimere in Joule (J) o in altre unità di misura di energia.

In chimica, il lavoro è spesso associato alle reazioni chimiche e alle trasformazioni di stato. Ad esempio, durante una reazione chimica, le molecole possono essere spostate da una configurazione all'altra, richiedendo un certo lavoro.

$$w = F \times s \text{ (dove } F \text{ è la forza e } s \text{ è lo spostamento)}$$

Espansione di un gas a pressione (P) costante in un cilindro con sezione A :

$$P = F \div A \rightarrow F = P \times A$$

$${}^1W = F \times s = P \times A \times s = -P \times \Delta V$$

Quando il volume (V) aumenta di ΔV contro una pressione esterna (P), il sistema esercita una spinta sul suo ambiente e quindi compie lavoro sull'ambiente¹

I Primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica, (si può riassumere come la legge di conservazione dell'energia), afferma che l'energia totale di un sistema isolato rimane costante. In altre parole, l'energia non può essere creata o distrutta, solo trasferita o convertita da una forma all'altra.

$$\Delta U = q + w = q + (-P\Delta V) \text{ (dove } q \text{ è il calore, mentre } w \text{ è il lavoro)}$$

Da ricordare che ΔU deve essere uguale ad $\Delta U_{\text{sistema}}$ per il primo principio della termodinamica.

LA VARIAZIONE DI ENTALPIA

L'entalpia è una grandezza termodinamica che misura l'energia totale di un sistema termodinamico. È una funzione di stato, il che significa che dipende solo dallo stato del sistema, non dal percorso seguito per raggiungere quello stato.

Combina l'energia interna del sistema con il lavoro di pressione-volume effettuato dal sistema.

La quantità di calore scambiato da un sistema che subisce formazione chimica o fisica a pressione costante, corrisponde alla variazione di entalpia, ΔH , del processo.

In generale, la relazione tra entalpia ed energia interna è data dalla seguente formula:

$$H = U + PV$$

dove H è l'entalpia, U è l'energia interna, P è la pressione e V è il volume.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \text{ (} P \text{ costante)}$$

- $\Delta H > 0$ si ha un processo endotermico
- $\Delta H < 0$ è un processo esotermico

In sistemi termodinamici isolati, l'entalpia e l'energia interna sono equivalenti, ma in sistemi aperti, l'entalpia tiene conto del lavoro effettuato dal sistema mentre l'energia interna no.

- Se V è costante: $\Delta U_v = -P\Delta V + q_v = q_v$

In un sistema a volume costante, il volume non può variare, quindi il lavoro effettuato dal sistema è pari a zero, ovvero $w = -P\Delta V = 0$. Pertanto, in questo caso la variazione dell'energia interna è uguale al calore scambiato dal sistema, ovvero $\Delta U_v = q_v$. cioè l'energia interna cambia solo a causa del calore scambiato con il sistema

- Se P è costante: $\Delta U_p = -P\Delta V + q_p$
 $q_p = \Delta U_p + P\Delta V = \Delta H$ (entalpia)

Invece, in un sistema a pressione costante, la variazione dell'energia interna non è uguale al calore scambiato dal sistema, ma è uguale alla variazione dell'entalpia del sistema, ovvero $q_p = \Delta H$. cioè l'entalpia cambia a causa del calore scambiato e del lavoro effettuato dal sistema. In generale, in un sistema a pressione costante, l'entalpia tiene conto sia del lavoro effettuato dal sistema che del calore scambiato con esso.

- Gas perfetto a P e T costante: $P\Delta V = \Delta nRT$

$$\text{Dove } R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

per un gas perfetto, la variazione di volume è direttamente proporzionale alla pressione e alla temperatura assoluta, a patto che il numero di moli del gas rimanga costante.

TERMOCHIMICA

Ramo della Chimica che si occupa degli scambi di calore che avvengono nel corso delle trasformazioni chimiche o fisiche.

Calorimetria

La calorimetria è la branca della termodinamica che si occupa della misura della quantità di calore scambiata in una reazione chimica o in un cambiamento di stato.

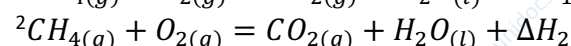
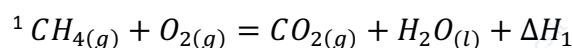
Per fare questa misurazione si adoperano degli strumenti chiamati **calorimetri**, ve ne sono di diversi tipi:

- **Bomba calorimetrica (V costante)**
consiste in un contenitore chiuso (la bomba) che impedisce il flusso di calore con l'ambiente esterno, in modo che la quantità di calore scambiata durante la reazione possa essere determinata dalla variazione di temperatura all'interno della bomba.
- **Calorimetro a P costante**
anche noto come calorimetro isobarico, la pressione all'interno del calorimetro è mantenuta costante attraverso l'utilizzo di un sistema di controllo di pressione, come una valvola di sfiato.
È costituito da una massa nota di acqua (soluzione) in un recipiente termicamente isolato, provvisto di termometro e agitatore. Si misura $T_{iniziale}$ dell'acqua, poi si lascia svolgere il processo, si agita il contenuto e si misura T_{finale} dell'acqua.

Equazioni termochimiche

Un'equazione stechiometrica accompagnata dal relativo valore di ΔH , è chiamata **equazione termochimica**.

Esempio. $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l) + 1367kJ$



$\Delta H_1 \neq \Delta H_2$ poiché ΔH di reazione dipende dalla T, dalla P e dallo stato di aggregazione di reagenti e prodotti.



Le reazioni ¹ e ² sono chiamate **reazioni esotermiche**, cioè il calore è un prodotto del sistema, mentre la reazione ³ viene detta **reazione endotermica**, il calore è "usato" dal sistema, come un reagente.

Legge di Hess

nota anche come principio di conservazione dell'energia totale stabilisce che la quantità di calore scambiata in una reazione chimica è uguale alla differenza tra l'entalpia finale e l'entalpia iniziale del sistema. La legge di Hess può essere espressa come segue:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

È possibile calcolare ΔH di una trasformazione facendo la somma dei ΔH degli i-esimi stadi in cui tale trasformazione può essere suddivisa.

$$\Delta H = \sum \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

può essere utilizzata per calcolare la quantità di calore scambiata in una reazione chimica conoscendo l'entalpia finale e iniziale del sistema. Inoltre, la legge di Hess può essere utilizzata per determinare l'entalpia di una reazione chimica nota a partire dalle entalpie di formazione dei composti coinvolti nella reazione.

La legge di Hess è valida per tutte le reazioni chimiche indipendentemente dal tipo di reazione, dalle condizioni operative e dalle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

Stati standard

Lo stato termodinamico standard di una sostanza è rappresentato dalla sua forma pura più stabile alla pressione standard (una atmosfera) e ad una specifica temperatura (25°C).

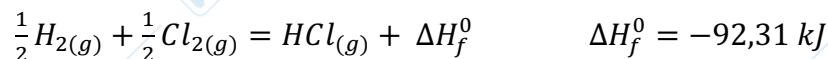
Convenzioni per la definizione degli stati standard:

1. Nel caso di soluzione pura, lo stato standard è rappresentato dal liquido puro o dal solido puro.
2. Nel caso di un gas, lo stato standard è definito dal gas alla pressione di un'atmosfera (10⁵ Pa); nel caso di una miscela di gas, la pressione parziale del componente considerato deve essere una atmosfera.
3. Nel caso di una sostanza in soluzione, si fa riferimento ad una soluzione in cui quella sostanza è presente in concentrazioni pari a 1M.

L'entalpia standard, ΔH^0 , segue i parametri sopra descritti; esistono molti tipi di entalpia standard, come entalpia standard di fusione.

Per quello che ci serve, prendiamo in considerazione solo l'entalpia standard di formazione, ΔH_f^0 .

Ad esempio, per la formazione di acido cloridrico:



L'entalpia di formazione standard dipende dallo stato di aggregazione della materia, (s, l, g), ha valori differenti per esempio per $H_2O_{(g)}$, $H_2O_{(l)}$

Al ₂ O ₃ (s)	-1676	CO(g)	-110,5
B ₂ H ₆ (g)	35,61	CO ₂ (g)	-393,5
B ₂ O ₃ (s)	-1272	COCl ₂ (g)	-220,1
Ba(OH) ₂ (s)	-946,3	CS ₂ (g)	280,3
BaCO ₃ (s)	-1216	Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2
BaO(s)	-553,4	Fe ₃ O ₄ (s)	-1118
CH ₄ (g)	-74,87	FeO(s)	-266,7
C ₂ H ₂ (g)	226,7	H ₂ O(g)	-241,8
C ₂ H ₄ (g)	52,47	H ₂ O(l)	-285,8
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	H ₂ S(g)	-20,50
C ₂ N ₂ (g)	309,1	HBr(g)	-35,38
C ₂ H ₆ (g)	20,42	HCHO(g)	-115,9
C ₃ H ₈ (g)	-103,8	HCl(g)	-93,31
C ₄ H ₁₀ (g)	-126,1	HCN(g)	135,1
C ₆ H ₆ (l)	49,04	HCOOH(l)	-424,8
C ₆ H ₁₂ (l)	-156,2	HF(g)	-272,5
C ₆ H ₁₄ (l)	-198,8	HI(g)	26,36
C ₆ H ₆ (l)	49,04	Li ₂ O(s)	-598,7
C ₈ H ₁₈ (l)	-250,2	LiOH(s)	-484,9
C ₁₂ H ₂₆ (l)	-352,4	MgO(s)	-601,2
Ca(OH) ₂ (s)	-986,1	N ₂ H ₄ (g)	95,19
CaCO ₃ (s)	-1207	N ₂ O(g)	82,05
CaO(s)	-635,1	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131
CCl ₄ (g)	-100,4	Na ₂ O(s)	-418,0
CF ₄ (g)	-933,2	NaCl(s)	-411,1
CH ₂ Cl ₂ (g)	-95,52	NaOH(s)	-425,9
CH ₃ CH ₂ OH(l)	-277,0	NH ₃ (g)	-45,94
CH ₃ CHO(g)	-166,4	NO(g)	90,29
CH ₃ Cl(g)	-86,32	NO ₂ (g)	33,09
CH ₃ OH(l)	-238,6	SiO ₂ (s)	-910,9
CHCl ₃ (g)	-101,25	ZnO(s)	-348,3

Tabelle delle entalpie di formazioni di alcuni composti.

Entalpia di reazione

L'energia necessaria o prodotta dalla reazione chimica.

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

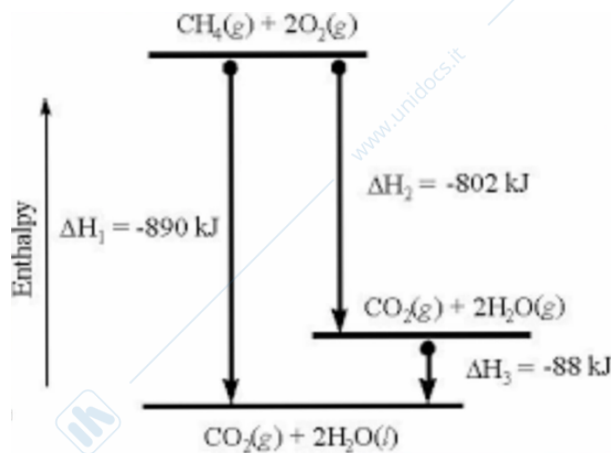
Se una molecola è presente più di una volta nella reazione si moltiplica la sua entalpia per il coefficiente stechiometrico.

Esempio:

$$\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

- 1) $\Delta H_f^0 \text{ prodotti} = 2(-241,82)_{\text{H}_2\text{O}} + (-292,51)_{\text{CO}_2} = -877,15$
- 2) $\Delta H_f^0 \text{ reagenti} = -74,81_{\text{CH}_4} + 2 * 0_{\text{O}_2} = -74,81$
- 3) $\Delta H_f^0 = -877,15 - (-74,81) = -802,34 \text{ kJ}$

Legge di Hess applicata:



Calore specifico e capacità termica

Il **calore specifico** di una sostanza e la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la temperatura di 1 g di sostanza.

Oppure se si parla di **capacità termica molare**, è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la T di 1 mole di sostanza.

I calori specifici delle sostanze dipendono dal loro stato di aggregazione.