

## GAS IDEALI

I gas si prestano a collegare in maniera relativamente semplice le proprietà macroscopiche della materia alla sua struttura, al movimento e alle interazioni delle molecole. Dato che le molecole nei gas sono piuttosto distanti per la maggior parte del tempo, è possibile trascurare le forze intermolecolari e descrivere le molecole come masse puntiformi dotate soltanto di energia cinetica che subiscono collisioni con le pareti del contenitore, ma non fra di loro. Un'analisi molto semplice di questo modello fisico porta alla legge dei gas ideali, che fu scoperta empiricamente.

### PRESSIONE E TEMPERATURA DEI GAS

Il comportamento macroscopico di una data massa di gas è descritto da tre proprietà: volume (V) pressione (P) e temperatura (T). Il volume viene misurato in litro. La forza che un gas esercita su un'area unitaria delle pareti del recipiente in cui è contenuto è detta pressione del gas. L'aria che ci circonda infatti, esercita su di noi e su tutti gli altri corpi una pressione. Inoltre la pressione atmosferica varia molto con l'altitudine; essa è minore a quote più alte, perché la colonna d'aria sovrastante è più corta, e quindi la sua massa è minore. La pressione è una forza per unità di area, cioè la forza totale F diviso l'area A:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

La pressione può essere espressa in varie unità. L'unità SI della pressione è il pascal (Pa). Una atmosfera standard (1 atm) è uguale a 101325 Pa.

Robert Boyle utilizzò un tubo a J come strumento per misurare l'aumento di pressione su una quantità fissa di gas, e per misurare la diminuzione di volume corrispondente. I risultati sono riassunti nella legge di Boyle:

$$PV=C$$

dove C è una costante per una quantità fissa di gas e temperatura. Per una mole di gas, a 0°C, il valore di C è 22.414 L atm.

Non è possibile misurare direttamente la temperatura perché non è una proprietà meccanica. Piuttosto, si misura la variazione di una qualche proprietà meccanica il cui cambiamento sia proporzionale alla variazione di temperatura, come nel caso dell'altezza della colonna di mercurio all'interno di un tubo sottile, e si calibrano le variazioni rispetto a dei punti di riferimento per definire una scala di temperatura e dei termometri di uso pratico. I "termometri a gas" mostrano il cambiamento di volume di un gas all'aumentare della temperatura. Il gas è mantenuto a pressione costante all'interno di un contenitore le cui pareti possono muoversi

quando il gas si espande. Queste misurazioni suggeriscono l'esistenza di uno zero assoluto di temperatura, a  $t = -273.15^{\circ}\text{C}$  e conducono alla scala di temperature Kelvin.

$$T (\text{Kelvin}) = 273.15 + t (\text{Celsius})$$

Le variazioni di volume di un gas al cambiare della temperatura sono riassunte nella legge di Charles

$$V \propto T$$

ma solo quando la temperatura è espressa in kelvin. La costante di proporzionalità dipende dalla quantità di gas alla pressione (costante) alla quale la temperatura è misurata.

### LEGGE DEI GAS IDEALI

La legge di Boyle collega  $V$  e  $P$  quando la temperatura ( $T$ ) e il numero di moli ( $n$ ) sono costanti. La legge di Charles collega  $V$  e  $T$  (a  $P$  e  $n$  costanti). L'ipotesi di Avogadro collega  $V$  ed  $n$  (a  $T$  e  $P$  costanti). Perciò, sperimentalmente si può dimostrare che le quattro proprietà misurabili  $V$ ,  $T$ ,  $P$  e  $n$ , sono tutte interconnesse. Inoltre, gli esperimenti mostrano che, per un gas puro, se tre di queste proprietà sono tenute ad un valore stabilito, la quarta è costretta ad assumere un valore specifico, fisso. È molto utile riassumere questa ampia gamma di risultati sperimentali in un'unica equazione, la legge dei gas ideali:

$$V = R nT/P \quad \text{o} \quad PV = nRT.$$

Le reazioni chimiche che coinvolgono prodotti o reagenti gassosi sono descritte da equazioni bilanciate che mettono in relazione le moli di ciascun reagente e prodotto. Quando si descrivono sostanze solide pure si determina il numero di moli di ciascun reagente o prodotto come rapporto tra la sua massa e la sua massa molare. Nelle reazioni gassose si mette in relazione il numero di moli di ciascun partecipante con le condizioni del gas attraverso l'equazione

$$n = PV/RT.$$

Il valore numerico di  $R$  dipenderà dalle unità di misura scelte per  $P$  e  $V$ . Alla temperatura di congelamento dell'acqua il prodotto  $PV$  per una mole di qualsiasi gas tende al valore di 22.414 L atm a bassa pressione. Il valore di  $R$  sarà quindi:

$$R = PV/nT = 0,082057 \text{ L atm mol K}$$

Se  $P$  viene misurata in pascal allora  $R$  ha il valore di 8.3145 J mol K

### MISCELE DI GAS

Quando gas diversi sono presenti in un contenitore di volume  $V$  a temperatura  $T$ , ciascun gas genera la propria pressione, chiamata pressione parziale, contro le pareti del contenitore. La somma di tutte le pressioni parziali è uguale alla pressione totale della miscela. Fisicamente questo accade perché la frequenza con cui le molecole urtano le pareti del contenitore, e le

loro velocità, non sono modificate in modo significativo dalla presenza delle altre molecole del gas. Per la specie A, ci sono due espressioni della pressione parziale:

$$P_A = n_A(RT/V) \quad \text{e} \quad P_A = X_A P_{\text{tot}}$$

entrambe indicano che il contributo di pressione parziale della specie A è proporzionale al numero di moli di A presenti nella miscela. La somma di tutte le pressioni parziali, calcolate in uno dei due modi indicati, dà la pressione totale.

## TEORIA CINETICA DEI GAS

La teoria cinetica molecolare considera il gas in un contenitore come un insieme di molecole e descrive il loro comportamento, in particolare l'intervallo di velocità alle quali si muovono. La teoria cinetica dei gas fornisce una spiegazione microscopica della legge di Boyle e fornisce una descrizione meccanica della temperatura. Le ipotesi della teoria cinetica dei gas sono:

1. Un gas puro consiste in un grande numero di molecole identiche separate da distanze che sono grandi rispetto alle loro dimensioni.
2. Le molecole del gas sono costantemente in movimento, in direzioni casuali e con una distribuzione di velocità.
3. Tra una collisione e l'altra le molecole non esercitano forze reciproche, quindi tra una collisione e l'altra si muovono in linea retta con velocità costante
4. Le collisioni delle molecole con le pareti del recipiente sono elastiche: durante la collisione non c'è perdita di energia

James Clerk Maxwell      +      Ludwig Boltzmann

macro < -----> micro

(P,V,T,n)

(m,v)

## PRINCIPI DI PARTENZA

1. Insieme di un gran numero di particelle (atomi o molecole) che hanno dimensioni proprie molto piccole ( trascurabili ) rispetto al volume in cui si muovono
2. In ogni istante, le particelle si trovano molto distanti tra loro e si muovono in modo indipendente l'una dall' altra (assenza di interazioni tra particelle)
3. Energia delle particelle di materia= E cin + E pot  
E cin: legata al movimento delle particelle  
E pot: configurazione geometrica meccanica delle particelle  
Per i gas non c'è E pot
4. Moto caotico delle particelle in tutte le possibili direzioni; moto rettilineo uniforme ad eccezione di quando urtano con le pareti ed esercitano una pressione

5. Urti con le pareti sono elastici. L'energia si conserva

#### RISULTATI FINALI OTTENUTI

1. Si dimostra matematicamente la validità della legge di Boyle e quindi l'equazione di stato di gas ideali:  $PV=nRT$
2. Riescono a spiegare cosa rappresenta la temperatura per 1 particella di gas

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$R/N_A = k$  (costante di Boltzmann) quindi la formula dell'energia cinetica media diventa

$$E_{cin} = \frac{3}{2} kT$$

La velocità quadratica media di una molecola di gas è direttamente proporzionale alla temperatura ed inversamente proporzionale alla sua massa. Le molecole si muovono più velocemente ad alte temperature, e molecole leggere si muovono più velocemente di quelle più pesanti ad una data temperatura.

$$\langle v \rangle = \sqrt{3RT/M}$$

#### DENSITA' E MASSA MOLECOLARE (MEDIA) DI UNA MISCELA DI GAS PERFETTI

$$d = m/V$$

$$M = P_{tot} RT/P \text{ oppure } M = d RT/P$$

## TERMODINAMICA

La termodinamica è una disciplina empirica sperimentale che pone relazioni tra le proprietà della materia macroscopica e il comportamento della materia nel corso delle trasformazioni che essa può subire.

Essa si basa su tre principi o leggi generali che sono il risultato di un numero enorme di osservazioni sperimentali e che sono ritenuti universalmente valide perchè nessun fenomeno le contraddice. Tali principi non si basano su nessuna assunzione aprioristica riguardo alla struttura microscopica della materia.

Per eseguire esperimenti noi isoliamo quella porzione di universo che è di nostro interesse e in cui studiamo il fenomeno da indagare. Un **SISTEMA** è una porzione di universo su cui si concentra l'attenzione in un particolare esperimento o studio. Esso contiene una certa quantità di materia ed è descritto da parametri specifici che sono controllati nel corso dell'esperimento. I sistemi sono classificati in base alla possibilità che essi hanno di scambiare energia e materia con l'ambiente circostante. In un sistema **chiuso** i confini impediscono il passaggio di materia dall'interno all'esterno e viceversa. In un sistema **aperto** i confini permettono invece tale passaggio. Un sistema **isolato** non può scambiare né materia né energia con il resto dell'universo. Pareti **rigide** impediscono al sistema di acquistare energia attraverso processi di tipo meccanico; pareti **non rigide** consentono il passaggio di energia meccanica. Pareti **adiabatiche** impediscono il trasferimento di calore tra il sistema e l'ambiente, mentre le pareti **diatermiche** permettono tale scambio.

La porzione rimanente di universo, che può scambiare energia e materia con il sistema durante il processo in esame, è detta **AMBIENTE**. Il sistema insieme al suo ambiente costituiscono l'**UNIVERSO TERMODINAMICO**.

La termodinamica classica studia gli stati termodinamici di esistenza dei sistemi termodinamici. Uno stato termodinamico è una condizione macroscopica di un sistema le cui proprietà sono mantenute a valori costanti al variare del tempo. Un processo termodinamico modifica lo stato termodinamico di un sistema. Questo processo può essere fisico o chimico. Il processo deve iniziare con il sistema in uno stato di equilibrio e deve concludersi con il sistema in un determinato stato di equilibrio. Un processo può essere **irreversibile** ovvero quando non può essere invertibile; queste trasformazioni sono veloci e repentine. Un processo è invece **reversibile** quando le trasformazioni sono lente e le funzioni di stato cambiano in modo

graduale; queste trasformazioni sono invertibili. Per descrivere in modo completo uno stato termodinamico di un sistema, si usano grandezze fisiche particolari che si chiamano **funzioni di stato**.

#### CARATTERISTICHE DELLE FUNZIONI DI STATO

1. Dando i valori di 2 o al massimo 3 di esse, i valori di tutte le altre funzioni di stato del sistema devono poter essere calcolate in modo diretto
2. Quando si varia lo stato di un sistema, le variazioni subite dalle funzioni di stato non dipendono dal modo in cui è stata effettuata la variazione ma dipendono dalle caratteristiche intrinseche dello stato di partenza. (stato iniziale (1) e da quello di arrivo stato finale (2)).

Le variazioni subite da una grandezza fisica o chimica vengono sempre indicate con il  $\Delta$

#### LAVORO

Il lavoro ( $w$ ) è il prodotto di una forza per uno spostamento. In chimica, il lavoro più importante è quello pressione-volume, in cui un sistema si espande o è compresso da una pressione esterna.

$$w = fd$$

Energia trasferita ad un corpo materiale, quando su di esso facciamo agire una forza che, agendo contro una forza uguale e contraria provocherà uno spostamento del corpo materiale

È un modo a nostra disposizione per modificare l'energia dei sistemi termodinamici in virtù di un collegamento meccanico tra sistema e ambiente.

Quando un processo avviene in un recipiente aperto tipicamente la sola forma di lavoro è associata alla variazione di volume di un gas che esercita una pressione sull'ambiente (o viceversa).

$$w = -P_{est} \Delta V$$

Nelle reazioni di combustione

$$WPV = -P_{est} \Delta V$$

Con  $WPV < 0$  quando è fatto dai gas prodotti che si espandono  $P_{est} > 0$  e  $\Delta V > 0$  nell'espansione

Il **lavoro** è un modo a nostra disposizione per modificare l'energia dei sistemi termodinamici in virtù di collegamento meccanico cioè di gradiente di energia potenziale  $\Delta E_{pot}$  diversa da 0

#### CALORE

C'è un secondo modo per modificare l'energia dei sistemi termodinamici ed è quello di utilizzare il **calore** ( $q$ ) per riscaldamenti o raffreddamenti; si deve avere però a disposizione una differenza di temperatura tra sistema e ambiente;  $q$  sfrutta gradienti di temperatura  $\Delta T$  diverso da 0.

Il **calore specifico** di una sostanza è la quantità di calore necessaria per aumentare di  $1^\circ\text{C}$  la temperatura di un grammo di sostanza. Se è trasferita una quantità doppia di calore, si osserva una variazione doppia di temperatura. La variazione di temperatura di una quantità fissa di una certa sostanza può così essere usata come una misura dell'energia termica trasferita. La quantità di calore richiesta varia, però, a seconda che il processo sia effettuato a volume costante o a pressione costante.

Si dimostra che **W** e **q** non sono funzioni di stato quindi lavoro e calore dipendono da come viene effettuata una trasformazione termodinamica.

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Sia il calore che il lavoro sono modi in cui l'energia è trasferita al o dal sistema e possono essere considerati come energia in transito. Se la variazione di energia è causata da un contatto *meccanico* del sistema con l'ambiente, è compiuto lavoro; se è causata da un contatto *termico*, è trasferito calore.

Il primo principio della termodinamica introduce la funzione di stato energia interna --  
>definita da E

In un sistema termodinamico  $E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$

Stato 1 ----->Stato2

$$\Delta E = ?$$

L'energia interna ci consente di fare valutazioni quantitative riguardo all'energia che viene messa in gioco nel corso dei processi termodinamici.

$$\Delta E = q + w$$

Sul sistema è compiuto lavoro senza che sia trasferito calore e quindi il primo principio della termodinamica assume la forma di  $\Delta E = w$ . Lo stesso cambiamento di stato del sistema può essere realizzando trasferendo calore al sistema senza compiere lavoro, così da avere  $\Delta E = q$ . Il calore e il lavoro non sono funzioni di stato ma l'energia interna sì perchè è indipendente dal percorso utilizzato.

Il calore ceduto al sistema è rimosso dall'ambiente quindi:

$$q_{\text{sis}} = -q_{\text{amb}}$$

Il lavoro compiuto sul sistema è fatto dall'ambiente quindi:

$$w_{\text{sis}} = -w_{\text{amb}}$$

Le variazioni di energia del sistema e dell'ambiente hanno lo stesso valore, ma segno opposto. La variazione dell'energia totale dell'universo termodinamico è quindi:

$$\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{amb}} = 0$$

In qualunque processo l'energia totale dell'universo termodinamico rimane invariata; l'energia totale si conserva mentre è scambiata tra sistema e ambiente.

Inoltre:

$$\Delta E_{\text{sis}} = q_{\text{sis}} + w_{\text{sis}}$$

$$\Delta E_{\text{amb}} = -(q_{\text{amb}} + w_{\text{amb}})$$

## CAPACITA' TERMICA

La **capacità termica**,  $C$ , è definita come la quantità di energia che deve essere trasferita al sistema per innalzare la sua temperatura di 1 K. La sua unità di misura è J K alla  $-1$ :

$$q = C \Delta T$$

Se un sistema 1 è tenuto a volume costante e un sistema 2 a pressione costante, il sistema 2 rispetto al sistema 1 deve assorbire più energia termica dall'ambiente per ottenere la stessa variazione di temperatura.  $C_p$ , è la capacità termica a pressione costante, e  $C_v$ , la capacità termica a volume costante. Per un dato sistema,  $C_p$  è maggiore di  $C_v$ .

In termodinamica è utile conoscere il calore specifico molare  $c_v$  e  $c_p$ :  $c_v$  è la quantità di calore richiesta per innalzare di 1 K la temperatura di 1 mole della sostanza a volume costante, mentre  $c_p$  è la quantità di calore richiesta a pressione costante. Se il calore totale trasferito a  $n$  moli a volume costante è  $q_v$ , allora:

$$q_v = n c_v (T_2 - T_1) = n c_v \Delta T$$

Se una quantità  $q_p$  è trasferita a pressione costante, allora:

$$q_p = n c_p \Delta T$$

Sistema chiuso ----&gt;V=cost

Sistema aperto----&gt;P=cost

$\Delta E = q_v$  ----> il calore che in generale non è una forma di stato, in questo caso (V=cost) lo diventa.

Esistono due tipi di processi:

 $q_v < 0$  e  $q_v > 0$ 

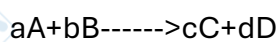
## L'ENTALPIA

La maggior parte delle reazioni chimiche in modo naturale avvengono in condizioni di P=cost (1 atm) e quindi come possiamo misurare il calore necessario messo in gioco nel corso di tali reazioni chimiche? Si introduce una nuova funzione di stato

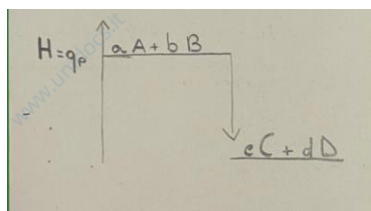
$H = E + PV$  ----> è funzione di stato perchè E, P, V sono funzioni di stato

**H** è definita come **entalpia**

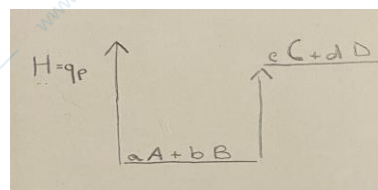
$$\Delta H = q_p$$

**ESOTERMICHE**

$$\Delta H < 0$$

 $q_p < 0$ **ENDOTERMICHE**

$$\Delta H > 0$$

 $q_p > 0$  assorbono calore a P=cost

## LA TERMOCHIMICA

La termochimica si occupa dello studio degli scambi di calore che avvengono durante le reazioni chimiche. Poichè le reazioni chimiche sono normalmente studiate a pressione costante, i calori di reazione sono misurati a pressione costante.

$$q_p = \Delta H = H_f - H_i = H_{\text{prodotti}} + H_{\text{reagenti}} = \Delta H_{\text{reazione}}$$

$\Delta H_{\text{reazione}}$  è chiamata **entalpia di reazione**.

Si usa il kilojoule (kJ) perchè la maggior parte delle variazioni di entalpia che accompagnano le reazioni chimiche è dell'ordine delle migliaia di joule per mole. Quando è prodotto calore da una reazione ( $\Delta H$  è negativo), si dice che la reazione è **esotermica**; quando è assorbito calore ( $\Delta H$  positivo), la reazione si dice **endotermica**. Se si inverte il verso della reazione, la variazione di entalpia cambia segno.

L'entalpia di reazione si riferisce alla variazione di entalpia che accompagna la conversione completa di quantità stechiometriche dei reagenti in prodotti; il numero di moli di ciascun reagente e prodotto corrisponde ai coefficienti stechiometrici che compaiono nell'equazione bilanciata.

*“se due o più equazioni chimiche sono sommate per darne un'altra, si devono sommare anche le entalpie di reazione corrispondenti”* legge di Hess.

$\Delta H_{\text{fus}}$  è l'**entalpia molare di fusione**, cioè il calore che deve essere trasferito a pressione costante per fondere una mole di sostanza. L'evaporazione di una mole di liquido a temperatura e pressione costante richiede una quantità di calore chiamata entalpia molare di vaporizzazione  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

## CONDIZIONI STANDARD

Si studiano termochimicamente tutte le reazioni chimiche che nelle stesse condizioni fisiche---->**condizioni standard**

Per i liquidi e i solidi, lo stato standard è lo stato termodinamicamente stabile alla pressione di 1 atm e ad una specifica temperatura di riferimento. Per i gas, lo stato standard è la fase gassosa con comportamento ideale alla pressione di 1 atm ed a una specifica temperatura di riferimento.

I valori delle condizioni standard per l'entalpia o per altre grandezze sono indicate con ° dopo il simbolo della grandezza. La scelta più comune è 298.15K (25°C). Definite le condizioni standard, lo zero della scala dell'entalpia è definito ponendo arbitrariamente a zero le entalpie di determinate sostanze di riferimento nei loro stati standard. Gli elementi chimici nelle rispettive condizioni standard a 298.15K hanno entalpia uguale a zero.

L'entalpia per una reazione chimica in cui tutti i reagenti e prodotti sono nei rispettivi stati standard ad una temperatura di riferimento è detta **entalpia standard** ( $\Delta H^\circ$ ) di quella reazione.

L'entalpia standard **di formazione** di un composto,  $\Delta H^\circ_f$ , è l'entalpia della reazione che produce 1 mol del composto a partire dagli elementi costituenti nel loro stato

stabile a 25°C e 1 atm di pressione. L'entalpia  $\Delta H^{\circ}_f$  di un elemento che si trova nel suo stato standard è ovviamente zero, poiché non è necessario alcun ulteriore cambiamento per portarlo nelle condizioni dello stato standard. L'entalpia standard di formazione è spesso una quantità positiva grande e quindi la reazione che li produce è endotermica.

L'entalpia  $\Delta H^{\circ}$  per una reazione a 25°C, condotta a pressione atmosferica, è la somma di  $\Delta H^{\circ}_f$  dei prodotti meno la somma di  $\Delta H^{\circ}_f$  dei reagenti.

$$\Delta H^{\circ} = c \Delta H^{\circ}_f(\text{C}) + d \Delta H^{\circ}_f(\text{D}) - a \Delta H^{\circ}_f(\text{A}) - b \Delta H^{\circ}_f(\text{B})$$

Questa equazione può essere applicata per il calcolo dell'entalpia standard di una qualunque reazione chimica sommando l'entalpia di formazione standard dei prodotti e sottraendo l'entalpia totale dei reagenti.

