

TERMODINAMICA CHIMICA

- **TERMOCHIMICA = relazioni tra le reazioni chimiche e le variazioni di Energia in cui è coinvolto il calore.**
 - **Quantità di calore assorbita/ceduta da un sistema**
 - **Spontaneità di una reazione**
 - **Funzione energia libera di Gibbs**
 - **Relazione fra l'energia libera di Gibbs e l'equilibrio chimico**

Termodinamica

L'UNIVERSO viene diviso in SISTEMA e AMBIENTE

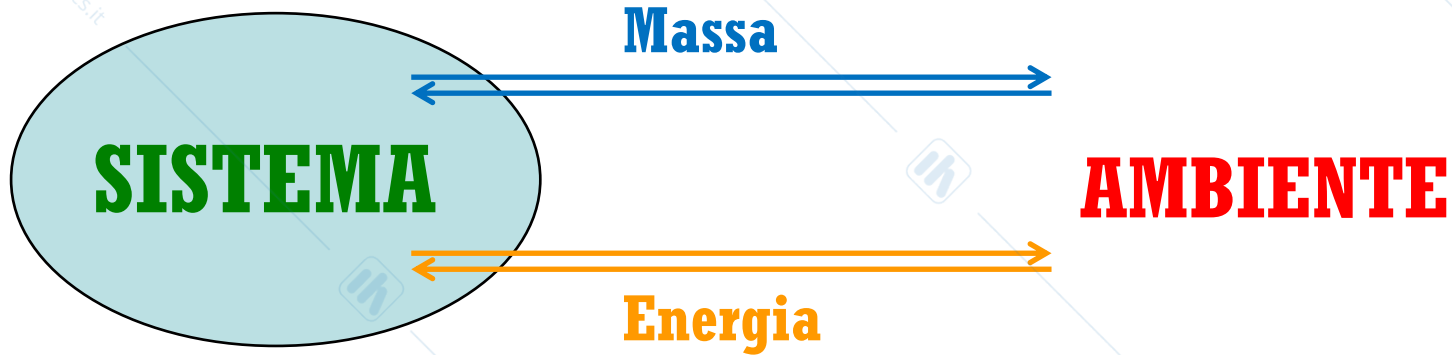


AMBIENTE

Il sistema in una reazione chimica sono i reagenti e i prodotti

L'ambiente è formato dal contenitore della reazione e ogni cosa fuori di esso

Termodinamica



I sistemi possono essere

APERTI se scambiano massa e energia con l'ambiente

CHIUSI se scambiano energia ma non massa con l'ambiente

ISOLATI se non scambiano né massa né energia con l'ambiente

Primo principio della termodinamica

L'energia non può essere creata né distrutta.

Quindi, l'energia totale dell'universo è costante

Tuttavia, l'energia può essere convertita da una forma all'altra o trasferita da un sistema all'ambiente o vice versa.

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

$E_{\text{finale}} > E_{\text{iniziale}}$ il Sistema ha acquisito energia dall'ambiente

$E_{\text{finale}} < E_{\text{iniziale}}$ il Sistema ha ceduto energia all'ambiente

Da notare che il primo principio definisce solo la **variazione** di energia interna; l'energia interna **assoluta** di un sistema non è determinabile.

I° PRINCIPIO

- **La variazione di *energia interna* (ΔE) di un sistema termodinamico è uguale alla quantità di *energia termica* (q) assorbita o ceduta dal sistema più *il lavoro fatto* (w) su o dal sistema**

$$\Delta E = q + w$$

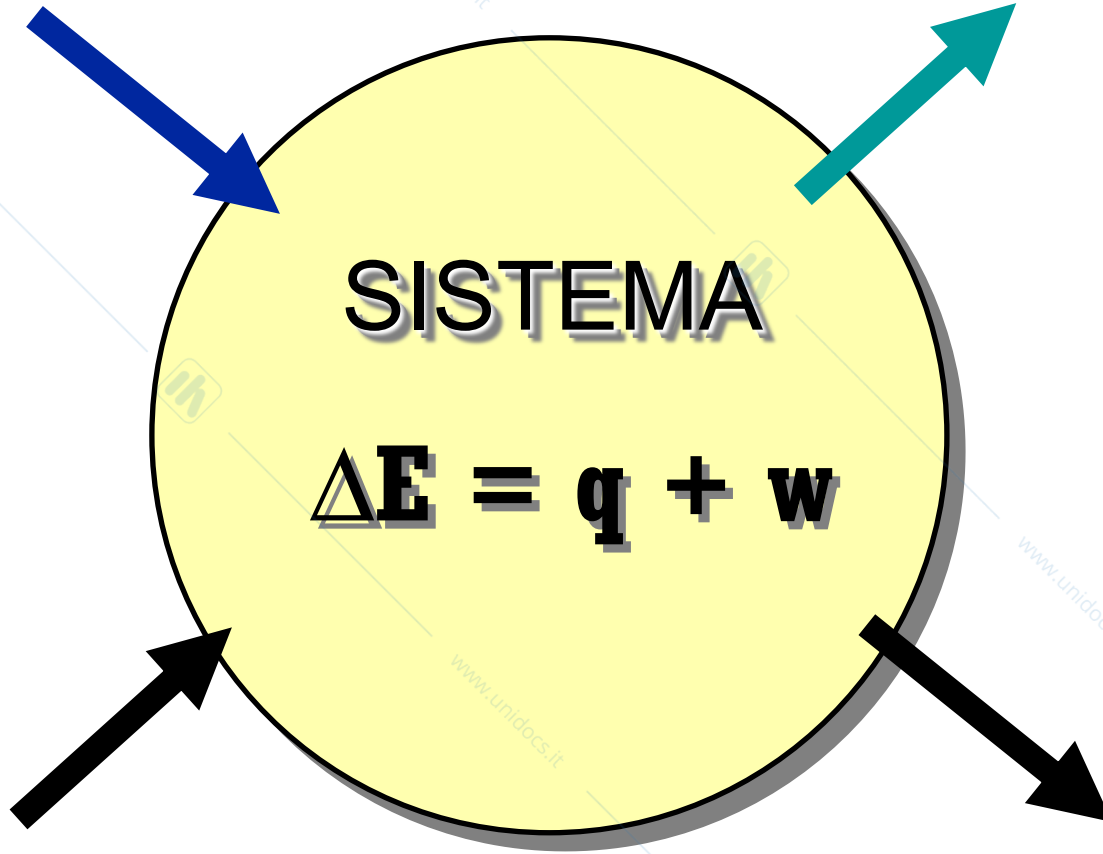
Un sistema può scambiare energia con l'ambiente sotto forma sia di calore che di lavoro.

$$\Delta E = q + w;$$

- q viene considerato *positivo* se il calore viene *assorbito*, ma *negativo* se il calore viene ceduto dal sistema;
- w viene considerato *positivo* se il *lavoro viene fatto sul*, ma *negativo* se il *lavoro viene fatto dal sistema*.
- Per processi che non implicano transizioni di fase, ΔE positivo dà luogo ad un aumento di temperatura.

Colore acquistato, +q

Calore ceduto, -q



Lavoro compiuto sul sistema(+w)

Lavoro compiuto dal Sistema (-w)

L'ENERGIA INTERNA è una FUNZIONE DI STATO

Funzioni di stato: sono grandezze di un sistema termodinamico che dipendono solo dal suo stato. La variazione di una funzione di stato in un processo termodinamico non dipende da come il processo viene fatto avvenire, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale. Ad esempio, il volume è una tipica funzione di stato: se un gas racchiuso in un cilindro con pistone si espande dal volume V_1 al volume V_2 , la variazione di volume ($\Delta V = V_2 - V_1$) è la stessa sia che il processo consista in una espansione continua da V_1 fino a V_2 , sia che il gas si espanda prima fino ad un volume V_3 e poi venga compresso al valore finale V_2 .

Entalpia

Le reazioni chimiche avvengono per lo più a P costante, così:

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$$

$$\Delta H = q + w + P\Delta V + V\Delta P$$

↓ se P=K

$$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P$$

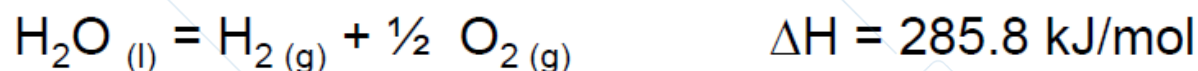
$$\Delta H = q + V\Delta P \longrightarrow (\Delta H)_P = q_P$$

Variazione di entalpia: reazioni esotermiche ed endotermiche

Va notato che, analogamente al caso dell'energia interna, è possibile conoscere solo la **variazione** di entalpia per una reazione; non è invece possibile conoscere il **valore assoluto** dell'entalpia dei reagenti o dei prodotti

Se una reazione avviene (a pressione costante) con assorbimento di calore, allora si ha $\Delta H = q_p > 0$ e la reazione si dice **endotermica**; se invece la reazione avviene con produzione di calore, allora $\Delta H = q_p < 0$ e la reazione si dice **esotermica**.

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la variazione di entalpia per una data reazione chimica è uguale a quella per la sua inversa, cambiata di segno.



Entalpia

$$\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$$

Se $H_{\text{finale}} > H_{\text{iniziale}}$ allora ΔH è positivo
Il processo è **ENDOTERMICO**

Se $H_{\text{finale}} < H_{\text{iniziale}}$ allora ΔH è negativo
Il processo è **ESOTERMICO**

Entalpia

- Il ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza



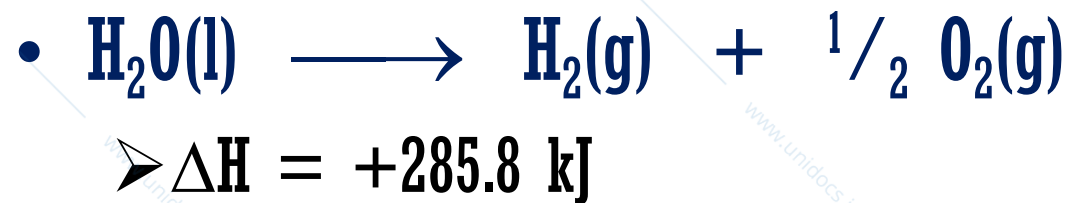
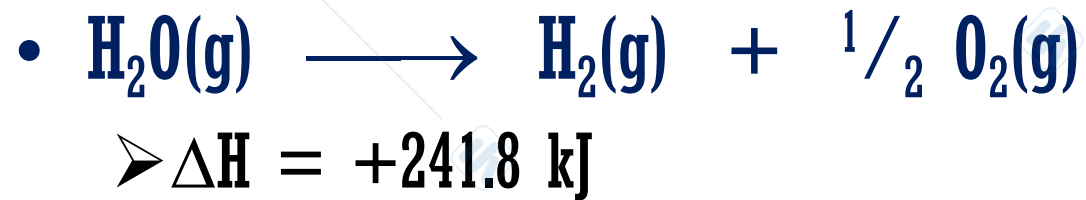
➤ $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$



➤ $\Delta H = +483.6 \text{ kJ}$

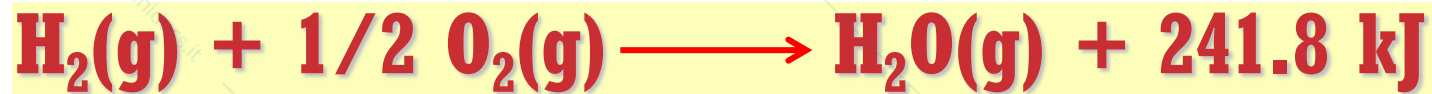
Entalpia

- La fase dei reagenti e dei prodotti è importante



USO dell'ENTALPIA

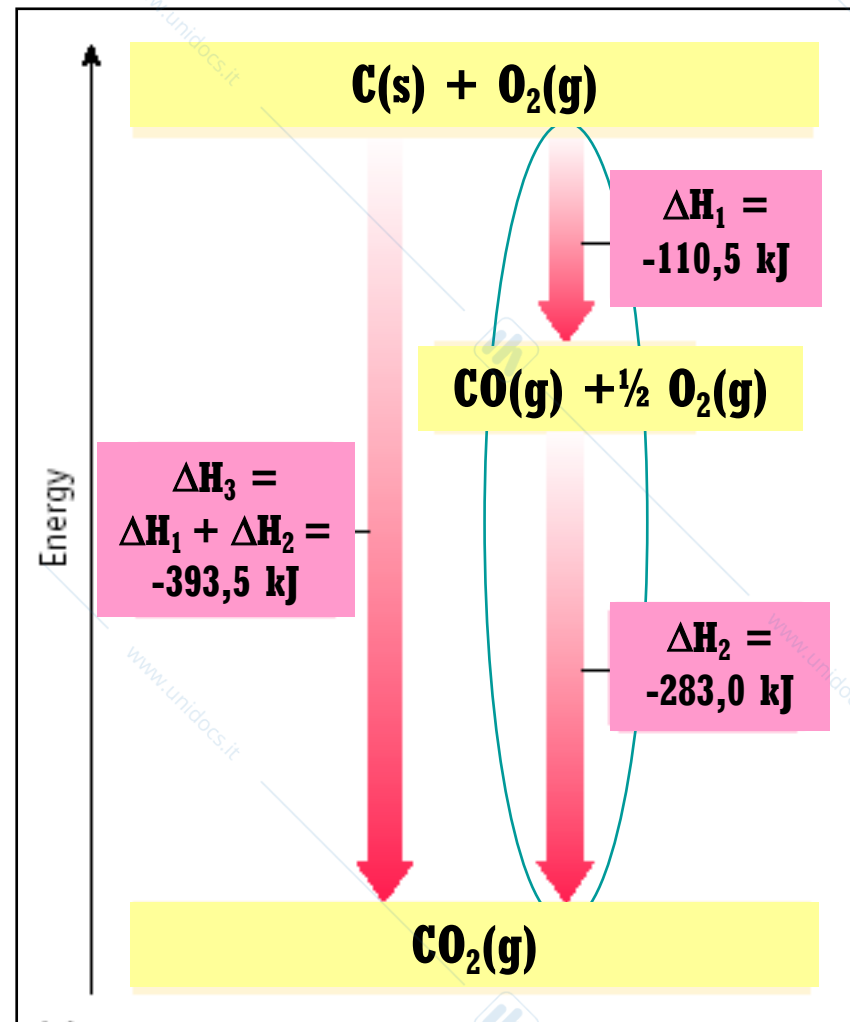
La formazione di H_2O (l) da H_2 implica 2 steps.



Esempio della LEGGE di HESS

Se una reazione è la somma di 2 o più altre, il ΔH totale è la somma dei ΔH delle singole reazioni.

Legge di Hess & Diagrammi dei livelli energetici



La formazione di CO_2 può avvenire in un singolo step o in 2 steps.

ΔH_{total} è lo stesso e non dipende dal cammino seguito

$$\Sigma \Delta H \text{ lungo un cammino} = \Sigma \Delta H \text{ lungo un altro cammino}$$

- **Questa equazione è valida perché H è una FUNZIONE di STATO**
- **Queste dipendono solo dallo stato del sistema e non dal modo in cui il sistema è arrivato a quello stato (V, T, P, energia)**
- **Diversamente da V, T, e P, non si può misurare il valore assoluto di H, ma solo ΔH .**

Condizioni standard

La variazione di entalpia per una reazione che avvenga a pressione costante dipende dalla pressione e dalla temperatura. Per poter confrontare la variazione di entalpia per diverse reazioni si fa spesso riferimento alle **condizioni standard**, che si hanno quando reagenti e prodotti di una reazione sono nei loro stati standard.

Lo stato standard di un composto consiste nel **composto puro** alla pressione di **1 atm**. La definizione di stato standard non prescrive una data temperatura, che quindi deve essere esplicitamente dichiarata. Di solito il valore riportato sulle tabelle è **298 K**.

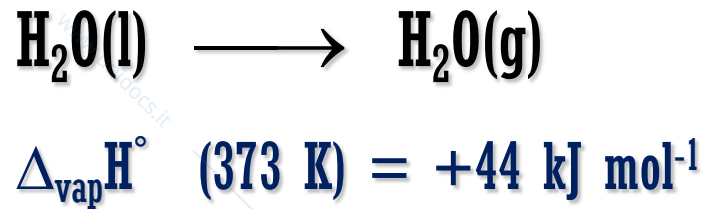
La variazione di entalpia per una reazione che avvenga in condizioni standard si indica di solito col simbolo ΔH^0 e si riferisce alla trasformazione dei reagenti in condizioni standard nei prodotti in condizioni standard.

ΔH Standard

Reagenti e prodotti
in stati standard: 1
atm e 298 K

$\Delta_{\text{tipo}} H^\circ$

Tipo di
Processo



Entalpia molare standard di formazione

La variazione di entalpia che si ha quando **una mole** di un composto si forma in condizioni standard a partire dagli elementi costituenti viene chiamata **entalpia molare standard di formazione** e viene indicata col simbolo ΔH_f^0 .



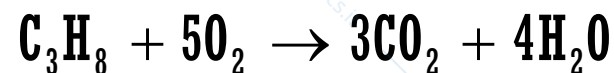
L'entalpia molare standard di formazione è stata determinata per moltissimi composti. Chiaramente, per come è definita, **l'entalpia molare standard di formazione degli elementi puri è nulla**.

Va osservato che, a dispetto di come viene chiamata, l'entalpia molare standard di formazione **non** è un valore assoluto di entalpia, ma la **variazione** di entalpia in condizioni standard per una particolare reazione (quella di formazione, per l'appunto)

Come si usano i valori delle entalpie standard

In generale, quando **TUTTE** le entalpie standard di formazione sono note:

$$\Delta H_{\text{reazione}}^{\circ} = \sum_i (v_{\text{pi}} \Delta H_{\text{f}(\text{pi})}^{\circ}) - \sum_j (v_{\text{rj}} \Delta H_{\text{f}(\text{rj})}^{\circ})$$



$$\Delta H_{\text{reazione}}^{\circ} = 3\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2) + 4\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)$$



$$-\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8)$$

$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ$$



$$3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)$$

$$+ 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

TABLE 6.2 | Standard Enthalpies of Formation (at 25°C)*

Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance or Ion	ΔH_f° (kJ/mol)
$e^-(g)$	0	$CH_3CHO(g)$	-166.1	$NO_2(g)$	33.10
Bromine		$CH_3CHO(l)$	-191.8	$HNO_3(aq)$	-207.4
$Br(g)$	111.9	Chlorine		Oxygen	
$Br^-(aq)$	-121.5	$Cl(g)$	121.3	$O(g)$	249.2
$Br^-(g)$	-219.0	$Cl^-(aq)$	-167.2	$O_2(g)$	0
$Br_2(g)$	30.91	$Cl^-(g)$	-234.0	$O_3(g)$	142.7
$Br_2(l)$	0	$Cl_2(g)$	0	$OH^-(aq)$	-230.0
$HBr(g)$	-36.44	$HCl(g)$	-92.31	$H_2O(g)$	-241.8
Calcium		Fluorine		$H_2O(l)$	-285.8
$Ca(s)$	0	$F(g)$	79.39	Silicon	
$Ca^{2+}(aq)$	-542.8	$F^-(g)$	-255.1	$Si(s)$	0
$CaCO_3(s, \text{ calcite})$	-1206.9	$F^-(aq)$	-332.6	$SiCl_4(l)$	-687.0
$CaO(s)$	-635.1	$F_2(g)$	0	$SiF_4(g)$	-1614.9
Carbon		$HF(g)$	-272.5	$SiO_2(s, \text{ quartz})$	-910.9
$C(g)$	716.7	Hydrogen		Silver	
$C(s, \text{ diamond})$	1.897	$H(g)$	218.0	$Ag(s)$	0
$C(s, \text{ graphite})$	0	$H^+(aq)$	0	$Ag^+(aq)$	105.6
$CCl_4(g)$	-95.98	$H^+(g)$	1536.2	$AgBr(s)$	-100.4
$CCl_4(l)$	-135.4	$H_2(g)$	0	$AgCl(s)$	-127.1
$CO(g)$	-110.5	Iodine		$AgF(s)$	-204.6
$CO_2(g)$	-393.5	$I(g)$	106.8	$AgI(s)$	-61.84
$CO_3^{2-}(aq)$	-677.1	$I^-(aq)$	-55.19	Sodium	
$CS_2(g)$	116.9	$I^-(g)$	-194.6	$Na(g)$	107.3
$CS_2(l)$	89.70	$I_2(s)$	0	$Na(s)$	0
$HCN(g)$	135.1	$HI(g)$	26.36	$Na^+(aq)$	-240.1
$HCN(l)$	108.9	Lead		$Na^+(g)$	609.3
$HCO_3^-(aq)$	-692.0	$Pb(s)$	0	$Na_2CO_3(s)$	-1130.8
<i>Hydrocarbons</i>		$Pb^{2+}(aq)$	-1.7	$NaCl(s)$	-411.1
$CH_4(g)$	-74.87	$PbO(s)$	-219.4	$NaHCO_3(s)$	-950.8
$C_2H_4(g)$	52.47	$PbS(s)$	-98.32	Sulfur	
$C_2H_6(g)$	-84.68	Nitrogen		$S(g)$	277.0
$C_6H_6(l)$	49.0	$N(g)$	472.7	$S(s, \text{ monoclinic})$	0.360
<i>Alcohols</i>		$N_2(g)$	0	$S(s, \text{ rhombic})$	0
$CH_3OH(l)$	-238.7	$NH_3(g)$	-45.90	$S_2(g)$	128.6
$C_2H_5OH(l)$	-277.7	$NH_4^+(aq)$	-132.5	$SO_2(g)$	-296.8
<i>Aldehydes</i>		$NO(g)$	90.29	$H_2S(g)$	-20.50
$HCHO(g)$	-117				