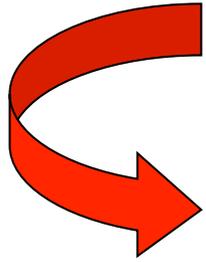
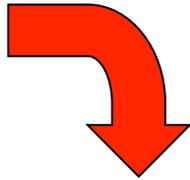


COMBUSTIONE



**REAZIONE CHIMICA DI UNA
SOSTANZA COMBUSTIBILE CON UNA
SOSTANZA COMBURENTE CON SVILUPPO
DI:**



CALORE

FIAMMA

FUMO

GAS DI COMBUSTIONE

CONDIZIONI NECESSARIE AFFINCHÉ SI VERIFICHINO LA COMBUSTIONE SONO:

- 1. **PRESENZA COMBUSTIBILE**
- 2. **PRESENZA COMBURENTE**
- 3. **PRESENZA INNESCO**

Triangolo del fuoco



Termodinamica

Le reazioni chimiche, intese come trasformazioni di uno stato termodinamico iniziale in uno stato termodinamico finale

(REAGENTI)  (PRODOTTI)

Hanno come base di studio la termodinamica

Termodinamica

Calore e lavoro sono modi diversi con cui l'energia si può manifestare durante una reazione chimica: **La Termodinamica studia le relazioni esistenti tra CALORE, LAVORO e ENERGIA in una qualsiasi trasformazione.**

Aspetto importante della termodinamica:

Qualunque reazione può essere studiata trascurando completamente il modo in cui essa evolve dai reagenti ai prodotti.

Limite della termodinamica:

Essa prescinde totalmente dalla velocità di reazione, parametro invece importantissimo connesso alla possibilità pratica di condurre un processo chimico.

I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e stabilisce la relazione tra calore, lavoro e variazione di energia

Consente di impostare la termochimica su basi teoriche.

II° principio della Termodinamica

Fissa la direzione (spontaneità) e l'entità (rendimento massimo) di una reazione

Stabilisce il limite massimo di lavoro utile ottenibile da una reazione chimica

Sistema termodinamico e Ambiente

Le reazioni chimiche vengono solitamente condotte in un recipiente opportuno:
REATTORE

Sistema termodinamico:

è la parte di universo macroscopico su cui vengono condotte osservazioni e misure sperimentali.

Solitamente è la massa di reazione.

L' ambiente:

è la parte di universo esterna al sistema.

Normalmente è il reattore con le eventuali apparecchiature connesse e lo spazio circostante.

Sistema aperto

Scambia sia energia che materia

Sistema chiuso

Scambia energia ma non materia

Sistema isolato

Non scambia ne energia ne materia

I sistemi possono essere:

➤ **aperti**: **scambiano** con l'ambiente sia **materia** sia **energia**

il corpo umano consuma cibo e produce energia; una pastiglia effervescente che si scioglie in acqua



➤ **chiusi**: **scambiano** con l'ambiente soltanto **energia**, ma non **materia**

una bottiglia di acqua minerale chiusa può raffreddarsi o riscaldarsi



➤ **isolati**: non hanno alcun contatto con l'ambiente esterno e **non scambiano né energia né materia**

il liquido contenuto in un thermos, che mantiene costante la sua temperatura



Variabili di stato

Sono i parametri necessari per descrivere esaurientemente un sistema termodinamico e renderlo riproducibile

Variabili termodinamiche intensive

Indipendenti dalle dimensioni del sistema

T temperatura

P pressione

Conc concentrazione

Variabili termodinamiche estensive

Dipendenti dalle dimensioni del sistema

V volume

N° mol moli

Funzioni di stato

Sono grandezze associate ad ogni particolare stato del sistema:

Energia interna Entalpia Entropia Energia Libera

Una funzione di stato gode della seguente proprietà:

quando un sistema termodinamico subisce una qualsiasi trasformazione, la variazione subita da ciascuna singola funzione di stato dipende solo ed esclusivamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema

$$\Delta F = (F_2 - F_1)$$

Tipi di trasformazioni

Trasformazioni **reversibili**

Il sistema si trasforma attraverso un'infinita successione di stati di equilibrio. (si tratta di un processo ideale che richiede un tempo infinito)

Qualsiasi altra trasformazione viene definita **irreversibile**

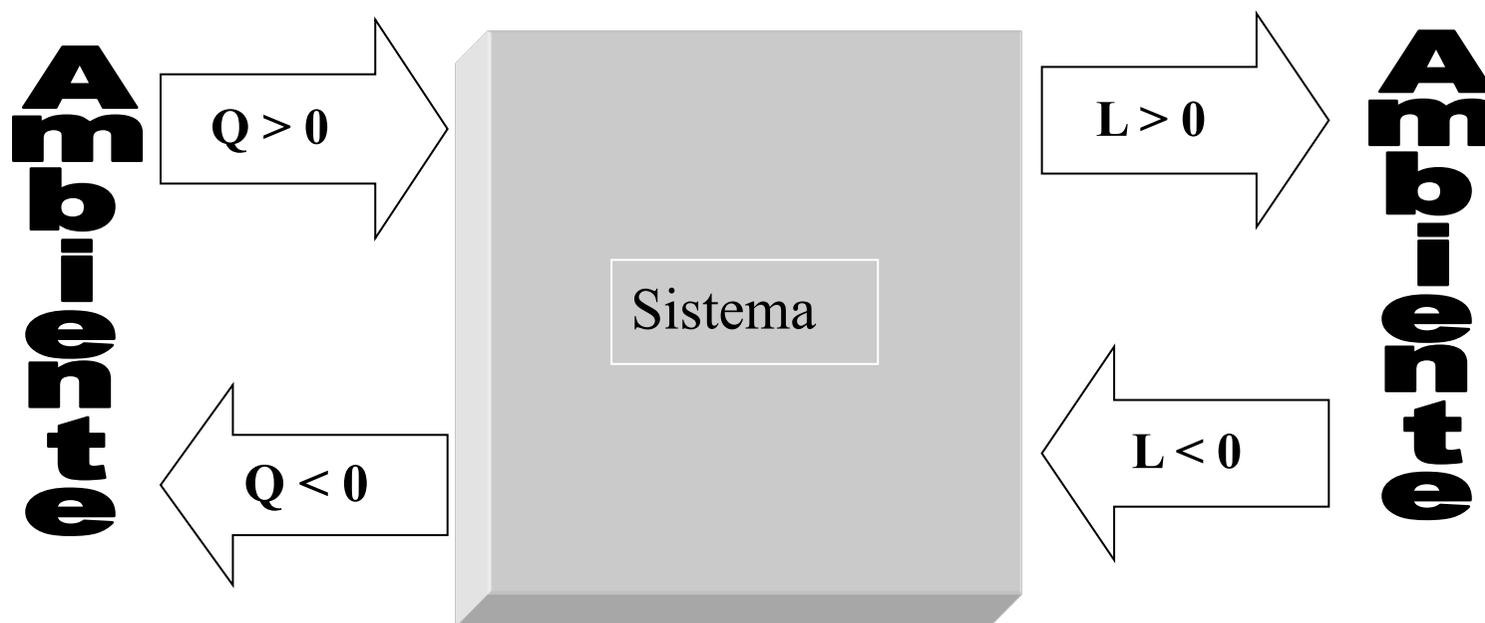
Trasformazione isoterma *La temperatura viene mantenuta costante*

Trasformazione isobara *La pressione del sistema viene mantenuta costante*

Trasformazione isocora *Il volume del sistema viene mantenuto costante*

Trasformazione adiabatica *Il sistema viene mantenuto isolato, non scambia quindi calore*

Convenzione sui segni



Equivalenze tra le unità di misura:

	Joule (J)	Caloria (cal)	Litro*atm
Joule (J)		0.239	$9.87 \cdot 10^{-3}$
Caloria (cal)	4.184		$4.13 \cdot 10^{-2}$
Litro*atm	101.3	24.2	



I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e con la convenzione sui segni che abbiamo fatto viene scritto:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - L$$

Risultano importanti le seguenti considerazioni:

- 1) ΔU è una funzione di stato
- 2) Se il sistema è isolato $Q = 0$ ed $L = 0$ l'energia del sistema rimane costante
- 3) Q ed L generalmente non sono funzioni di stato ma possono diventarlo in condizioni opportune
- 4) Benché non siano noti i valori assoluti di U_i e U_f è possibile calcolare e determinare sperimentalmente la variazione ΔU

Misura sperimentale del calore scambiato

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = f(Q, C_{sp}, M)$$

Q = Quantità di calore scambiata

C_{sp} = Calore specifico (quantità di calore necessaria per elevare di 1 °C o 1 K la temperatura di 1 grammo di sostanza a pressione costante)

$$C_{sp} = \frac{cal}{g * ^\circ C} \quad C_{sp} = \frac{J}{g * ^\circ C}$$

M = massa del corpo

$$Q = M \cdot C_{sp} \cdot \Delta T$$

Sostanza	Calore specifico (cal·g ⁻¹ ·°C ⁻¹)
H ₂ O	1
Al	0.23
CO ₂	0,20
Ag	0.057
Aria	0.24
C	0,121
He	1.25
Fe	0.115
H ₂	3.58
Hg	0.033
Au e Pb	0.031
O ₂	0.22
Cu	0.093
Vapor d' acqua	0.48
Vetro	0.20
Zn	0.094

Figura 1 - Espansione isoterma di un gas ($P_2 < P_1$).

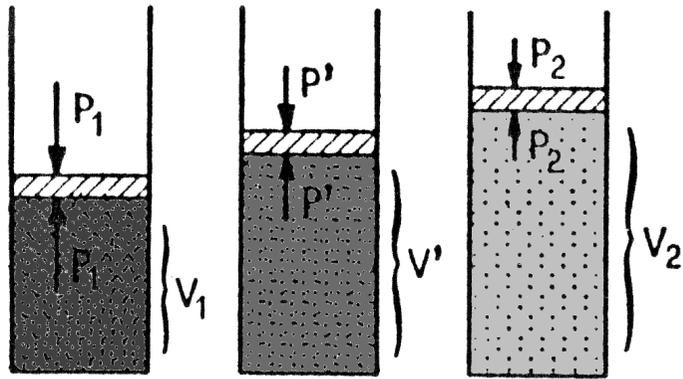
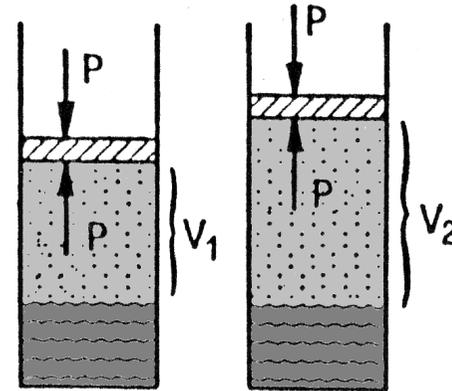


Figura 2 - Espansione isoterma e isobara di un vapore saturo



1° caso: espansione isoterma reversibile del gas ideale contro una pressione esterna variabile.

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ed anche per la legge di Boile:
$$L_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2° caso: espansione isoterma reversibile a pressione costante.

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = P_e (V_2 - V_1) = P_e \Delta V$$

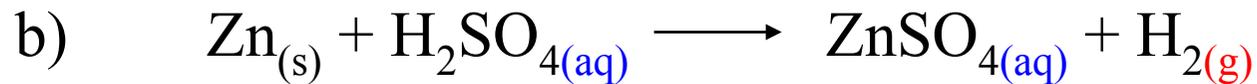
Il lavoro di espansione è $L = P \Delta V$ e il primo principio viene scritto:

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

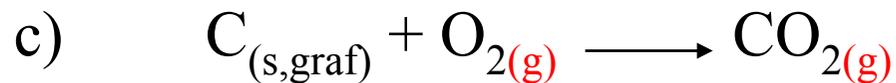
Esempi di reazioni chimiche:



Il sistema subisce un lavoro di compressione



Il sistema compie un lavoro di espansione



il sistema non scambia lavoro con l'ambiente

Esempio 1 Noto il calore specifico di H₂O liquida ($C_{sp} = 1.00 \text{ cal g}^{-1}\text{°C}^{-1}$), calcolare:

a) Il calore specifico molare di H₂O liquida

b) La quantità di calore (in cal e J) necessaria per portare 20.0 mol di H₂O dalla temperatura di 20.0 °C a 80.0 °C

c) La variazione di energia interna del sistema.

$$(a) \quad C_{sp} = 1.00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{°C}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{°C}}$$

$$(b) \quad \boxed{Q = m C_{sp} \Delta T} \quad (20 \cancel{\text{mol}} \cdot 18 \frac{\cancel{\text{g}}}{\cancel{\text{mol}}}) \cdot (1.00 \frac{\text{cal}}{\cancel{\text{g}} \cdot \cancel{\text{°C}}}) \cdot (60 \cancel{\text{°C}}) = 21.6 * 10^3 \text{ cal}$$

$$(21.6 * 10^3 \text{ cal}) * (4.184 \text{ J/cal}) = 90.4 * 10^3 \text{ J}$$

(c) La reazione avviene senza apprezzabile variazione di volume $L = P \Delta V = 0$

$$\Delta U = Q - L = Q$$

L'energia interna del sistema aumenta quindi di $\Delta U = 90.4 \text{ kJ}$

Esempio 2 Una stessa quantità di calore pari a 10.0 cal viene fornita a:

4.00g di H₂O, 4.00g di Cu e 4.00g di Ag tutti inizialmente alla temperatura di 20 °C.

Calcolare la temperatura finale dei tre sistemi.

Calcolare inoltre la variazione di energia interna di ciascun sistema.

Dati: $C_{sp}(H_2O) = 1.0 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $C_{sp}(Cu) = 0.0921 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $C_{sp}(Ag) = 0.0558 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$$Q = m C_{sp} (T_f - T_i) \longrightarrow T_f = T_i + \frac{Q}{m C_{sp}}$$

Per 4.00g di H₂O $T_f = 22.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Per 4.00g di Cu $T_f = 47.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Per 4.00g di Ag $T_f = 64.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Per ciascuno dei tre sistemi essendo $L = P \Delta V = 0$ $\Delta U = Q - L = Q = 10.0 \text{ cal}$

L'energia fornita va esclusivamente ad aumentare la temperatura dei tre sistemi, cioè per H₂O l'energia cinetica delle particelle per Cu e Ag l'energia vibrazionale degli atomi nella struttura solida

Esempio 3

Grammi 35.0 di Zn vengono fatti reagire con un eccesso di HCl acquoso. Avviene la seguente reazione:



Calcolare il lavoro di espansione fatto dal sistema in *cal* e *kJ* se la reazione è condotta a 1 atm e 20 °C (sono note le Masse Atomiche Relative (MAR) dei vari atomi)

$L = P * \Delta V$ L'espansione è dovuta alla produzione di gas e siccome P e T sono costanti, per la legge generale dei gas si ha:

$$P \Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = [n^{\circ}_{\text{gas finale}} - n^{\circ}_{\text{gas iniz.}}] = 0.535 \text{ mol}$$

$$\frac{35.0 \text{ g}}{65.4 \text{ g/mol}} = 0.535 \text{ mol}$$

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

$$T = 293.15 \text{ K}$$

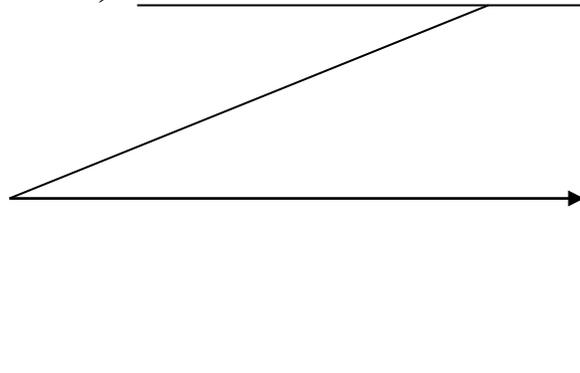
$$L = P * \Delta V = \Delta n RT = 0.535 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} = 1304 \text{ J}$$

Termochimica

La termochimica si occupa del calore associato alle reazioni chimiche.

Sperimentalmente si verifica che il calore svolto o assorbito in una reazione dipende da:

- 1) Stato iniziale e finale del sistema quindi dai reagenti e dai prodotti.
- 2) Dal loro stato di aggregazione.
- 3) Dalla loro massa (o moli).
- 4) Dal modo con cui viene condotta la reazione.



T e V costante (in un reattore a V costante)

T e P costante (in un reattore a P costante)

Evento che si ha nella realtà pratica.

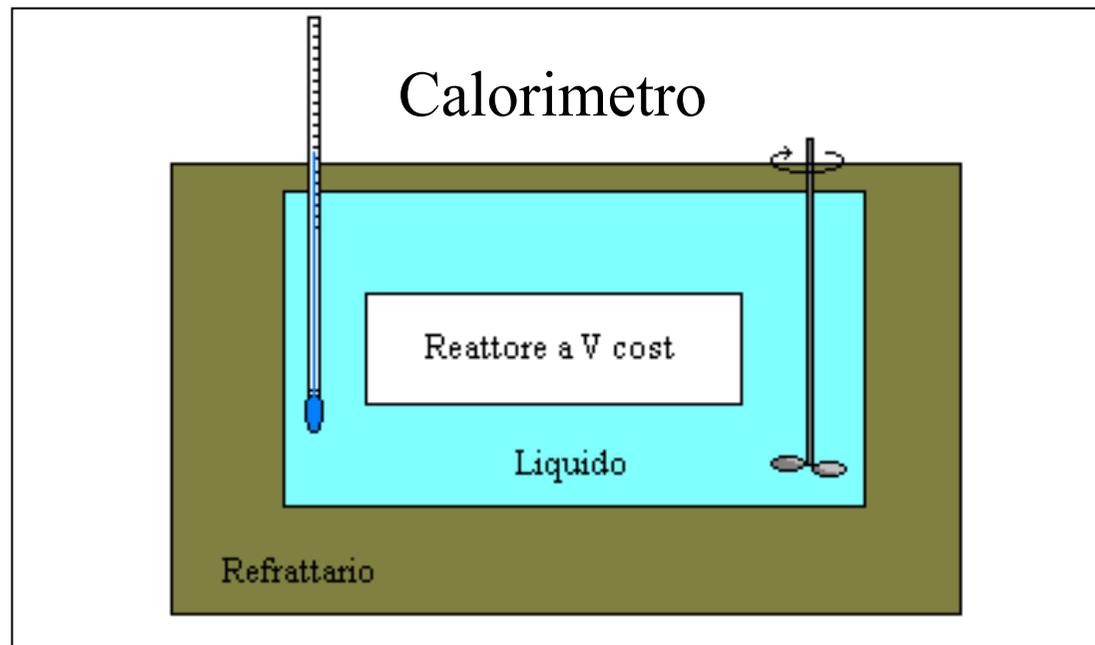
I° Principio della termodinamica $\Delta U = Q - P\Delta V$

Reazione condotta a V e T costanti

Se durante una reazione chimica il volume è mantenuto costante si ha $\Delta V = 0$, quindi $L = 0$.

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_V$$

Il calore di reazione misurato a volume costante (Q_V) è una funzione di stato e corrisponde alla variazione d'energia interna ΔU del sistema.



Reazione condotta a P e T costanti

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \longrightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

La somma ($\Delta U + P\Delta V$) corrisponde alla variazione di una nuova funzione di stato del sistema chiamata ENTALPIA e indicata con H

$$(H_2 - H_1) = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = (H_2 - H_1) = Q_p$$

Il calore di reazione misurato a pressione costante (Q_p) è una nuova funzione di stato e corrisponde alla variazione d'entalpia ΔH del sistema

Tale calore tiene conto del lavoro d'espansione e compressione scambiato dal sistema con l'ambiente durante la reazione.

Reazione tra ΔU e ΔH

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

La differenza tra il ΔH e il ΔU è dato dal termine $P\Delta V$

Per le reazioni in cui sono coinvolte specie chimiche gassose per la legge dei gas

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = (n_{\text{gas prodotti}} - n_{\text{gas reagenti}})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Osservazioni

$$(1) \quad \Delta U = Q_V \quad \Delta H = Q_P$$
$$\Delta H - \Delta U = Q_P - Q_V = P\Delta V = L$$

(2) Per reazioni in cui $\Delta n = 0$ si ha $\Delta V = 0$ quindi

$$\Delta H = \Delta U$$

(3) Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

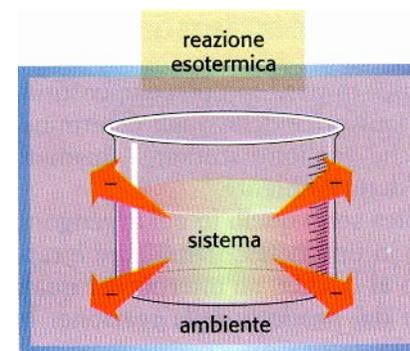
$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni esotermiche}$$

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni endotermiche}$$

Le **reazioni** che avvengono **con produzione di calore**, cioè trasferiscono energia dal sistema all'ambiente, si chiamano reazioni **esotermiche**

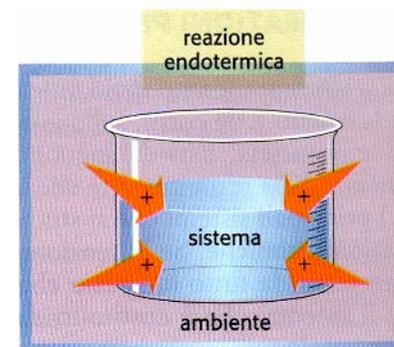
combustione del carbone: $C + O_2 \Rightarrow CO_2 + \text{calore}$

respirazione cellulare: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{calore}$



Le **reazioni** che avvengono **con assorbimento di calore**, cioè trasferiscono energia dall'ambiente al sistema, si chiamano reazioni **endotermiche**

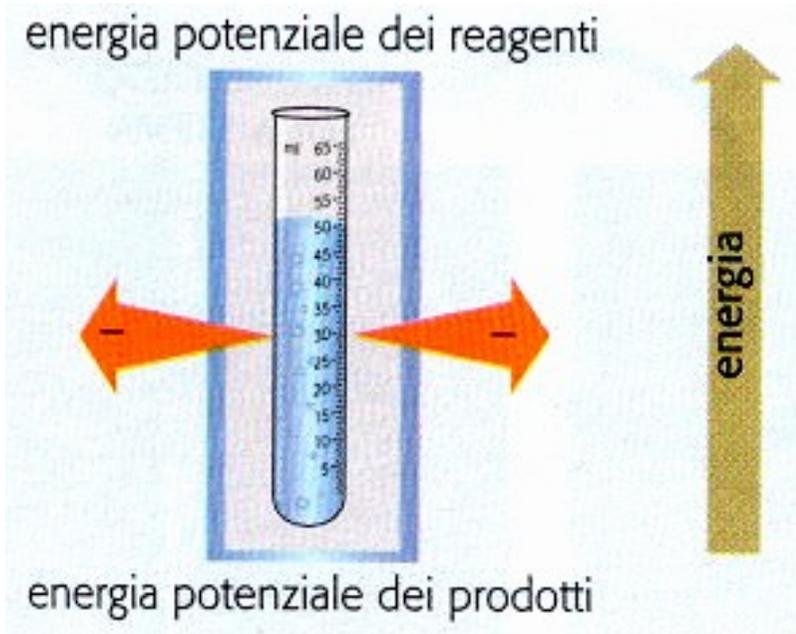
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O_{(s)} + 2NH_4NO_{3(s)} \Rightarrow Ba(NO_3)_{2(aq)} + 2NH_{3(g)} + 10H_2O_{(l)} - \text{calore}$



Reazioni esotermiche

Si formano **molecole più stabili** con legami più forti

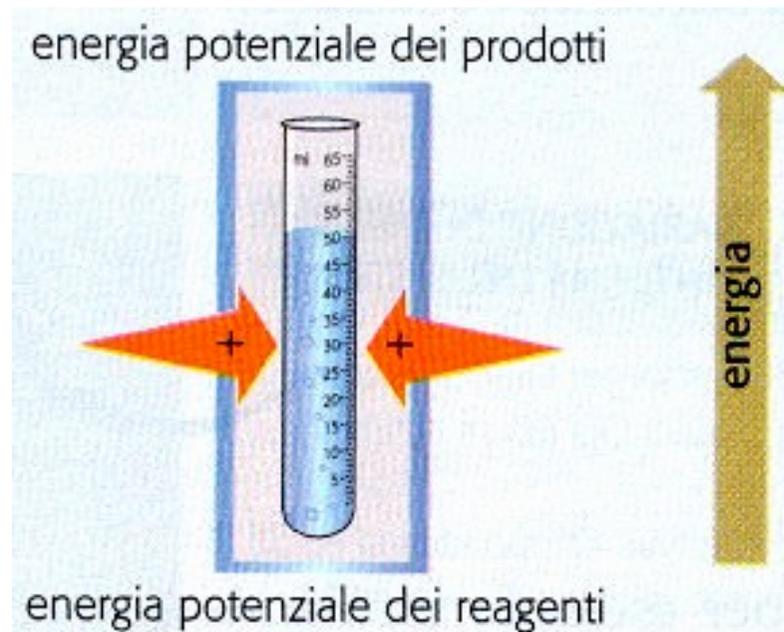
L' **energia potenziale** del sistema **diminuisce** e si produce **calore**, che viene **ceduto all' ambiente**



Reazioni endotermiche

Si formano **molecole meno stabili** con legami più deboli

L' **energia potenziale** del sistema **aumenta** a spese del **calore assorbito dall' ambiente**



Considerazione

Il calore misurato a V costante e alla temperatura di $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ della reazione



(1)

Calcolare il ΔH a 1 atm e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ della reazione di combustione del propano in kJ

$$Q_V = \Delta U$$

Quando la reazione viene condotta alla pressione di 1 atm e a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, dato che il sistema diminuisce il suo volume, subisce un lavoro di compressione (negativo) da parte dell'ambiente ($L = P \Delta V$)

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V = \Delta U + \Delta n RT$$

$$\Delta n = (n_{\text{gas prodotto}} - n_{\text{gas reag}}) = 3 - 5 = -2 \text{ mol} \quad R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \equiv 8.314 * 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\Delta n RT = -2 \text{ mol} \cdot 8.314 * 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298.15 \text{ K} = - 4.96 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -2200 \text{ kJ} - 5 \text{ kJ} = - 2205 \text{ kJ/mol}$$

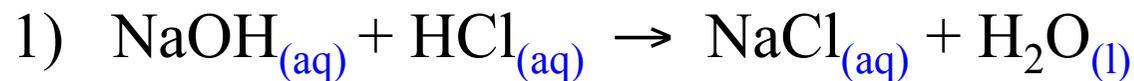
La differenza tra i valori di ΔH e ΔU è percentualmente modesta

$\frac{4.96}{2205} * 100 = 0.22\%$

Per ciascuna delle seguenti reazioni chimiche decidere se esiste una differenza significativa tra ΔH e ΔU .

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

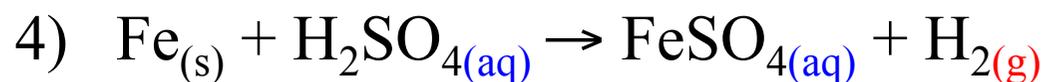
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$



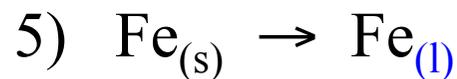
$$\Delta H < \Delta U$$



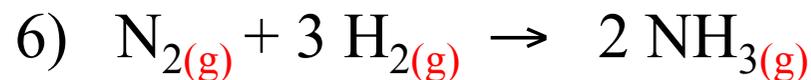
$$\Delta H > \Delta U$$



$$\Delta H > \Delta U$$



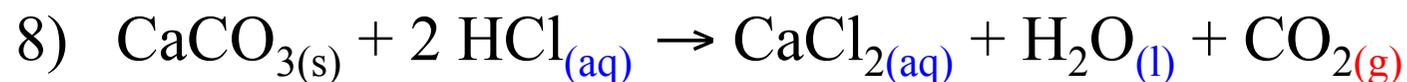
$$\Delta H = \Delta U$$



$$\Delta H < \Delta U$$



$$\Delta H = \Delta U$$



$$\Delta H > \Delta U$$

CALORE DI REAZIONE

Nel riportare il calore che accompagna una trasformazione chimica è indispensabile precisare:

- a) **L'unità di misura con cui è espresso;**
- b) **Il numero di moli di tutte le sostanze che prendono parte alla reazione**
- c) **Lo stato di aggregazione di ogni sostanza: gassoso (g), liquido (l) e solido (s)**
in quest'ultimo caso, se la sostanza possiede più forme cristalline, indicare quale viene considerata [es. $C(s, \text{grafite})$ $C(s, \text{diamante})$].
- d) **La temperatura T e la pressione P a cui la reazione è condotta.**

CONDIZIONI STANDARD

Per uniformare i dati calorimetrici è necessario stabilire per ciascuna specie chimica uno stato convenzionale di riferimento detto **STATO STANDARD**.

a) Per un solido o per un liquido è la sostanza pura ad 1 atm

Per i solidi che hanno più forme cristalline lo stato standard è la forma pura stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e alla T d'interesse

b) Per un gas è considerarlo ideale, alla pressione parziale di 1 atm

c) Per un soluto in soluzione è considerare questa ideale, a concentrazione 1 mol/litro

Esempi di reazioni in condizione standard

I gas sono considerati ideali alla pressione di 1 atm ,

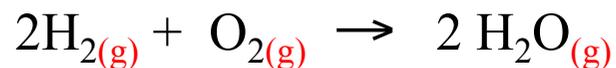
i liquidi e i solidi sono considerati puri alla pressione di 1 atm .



$$\Delta H^\circ = - 212.2 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = - 57.8 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = - 115.6 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = - 68.3 \text{ kcal}$$

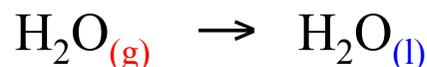


$$\Delta H^\circ = - 175.1 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ = - 394 \text{ kJ}$$

10.5 kcal



$$\Delta H^\circ = - 10.5 \text{ kcal}$$

ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE $(\Delta H^{\circ}_{\text{reaz}})$

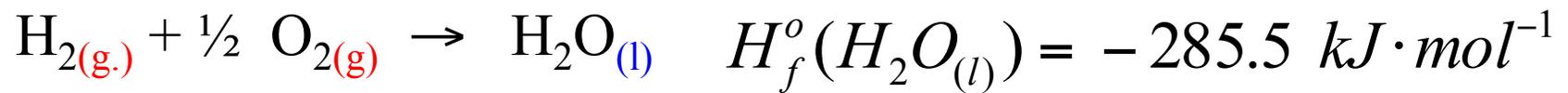
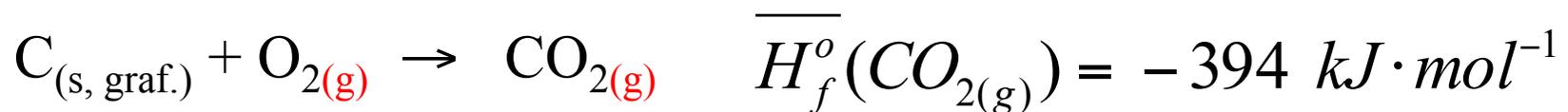
Viene definita variazione d'entalpia standard di reazione ($\Delta H^{\circ}_{\text{reaz}}$), l'effetto termico che accompagna la stessa quando sia i reagenti che i prodotti sono nel loro stato standard a T e P costanti (P= 1 atm).

ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE (ΔH°_f)

La reazione di formazione di un composto è quella in cui la specie chimica considerata si forma dai costituenti elementari.

La variazione di entalpia della reazione condotta in condizione standard relativa alla formazione di 1 mol di sostanza viene detta entalpia molare di formazione standard e indicata con :

(\overline{H}_f°)



Convenzionalmente viene assegnato il valore **zero** al calore di formazione degli elementi nel loro stato standard a qualsiasi temperatura.

Tab. Entalpie molari standard di formazione di alcune specie chimiche
 H_f° è espressa in $kcal\ mol^{-1}$

Specie chimica	(\overline{H}_f°)	Specie chimica	(\overline{H}_f°)
SO ₃ (g)	-94.45	Elementi	0.00
CO ₂ (g)	-94.05	N ₂ O ₄ (g)	2.31
SO ₂ (g)	-70.96	NO ₂ (g)	8.06
H ₂ O (l)	-68.32	N ₂ O (g)	19.49
H ₂ O (g)	-57.80	C ₆ H ₆ (g)	19.82
CO (g)	-26.42	NO (g)	21.60
CH ₄ (g)	-17.87		

$L'(\overline{H}_f^\circ)$ misura di quanto il contenuto entalpico molare del composto è superiore o inferiore a quello dei costituenti elementari corrispondenti



$$\overline{\Delta H_{reaz.}^\circ} = \overline{H_{f(H_2O)g}^\circ} - \left(\overline{H_{f(H_2)g}^\circ} + \frac{1}{2} \overline{H_{f(O_2)g}^\circ} \right)$$

**Tabella: Entalpia di formazione molare standard a 25 °C e 1 atm.
L'entalpia di formazione dei costituenti elementari è 0**

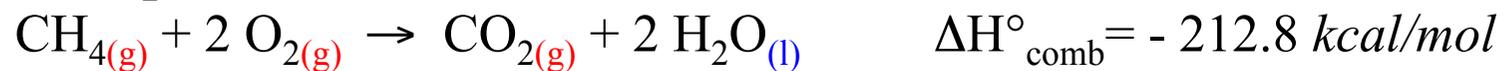
Composto	\overline{H}_f° <i>Kcal/mol</i>	Composto	\overline{H}_f° <i>Kcal/mol</i>	Composto	\overline{H}_f° <i>Kcal/mol</i>	Composto	\overline{H}_f° <i>Kcal/mol</i>
AgCl _(s)	-30.4	CO _{2(g)}	-94.1	H ₂ O _{2(l)}	-44.8	MnO _{2(s)}	-124.5
AgI _(s)	-14.9	C ₂ H _{2(g)}	+54.2	H ₂ S _(g)	-4.8	NaCl _(g)	-98.2
Ag ₂ O _(s)	-7.3	C ₂ H ₅ OH _(l)	-66.4	H ₂ SO _{4(l)}	-193.9	NaI _(g)	-68.8
BaCl _{2(s)}	-205.6	CuO _(s)	-37.1	HgO _(s)	-21.7	NaOH _(s)	-102.0
Ba(OH) _{2(s)}	-226.2	Cu ₂ O _(s)	-39.8	HgS _(s)	-13.9	NH _{3(g)}	-11.0
BaSO _{4(s)}	-350.2	CuS _(s)	-11.6	KCl _(s)	-104.2	NO _(g)	+21.6
CaCl _{2(s)}	-190.0	CuSO _{4(s)}	-184.0	KClO _{3(s)}	-93.5	NO _{2(g)}	+8.1
CaCO _{3(s)}	-288.5	HCl _(g)	-22.1	KOH _(s)	-101.8	PbCl _{2(s)}	-85.9
CaO _(s)	-151.9	HF _(g)	-64.2	MgCl _{2(s)}	-153.4	PbO _{2(s)}	-66.1
Ca(OH) _{2(s)}	-235.8	HI _(g)	+6.2	MgCO _{3(s)}	-266.0	SO _{2(g)}	-71.0
CaSO _{4(s)}	-342.4	HNO _{3(l)}	-41.4	MgO _(s)	-143.8	SO _{3(g)}	-94.5
CH _{4(g)}	-17.9	H ₂ O _(g)	-57.8	Mg(OH) _{2(s)}	-221.0	ZnO _(s)	-83.2
CO _(g)	-26.4	H ₂ O _(l)	-68.3	MgSO _{4(s)}	-305.5	ZnS _(s)	-48.5

ENTALPIA STANDARD DI COMBUSTIONE (ΔH_{comb}°)

Le reazioni tra un elemento o un composto e l'ossigeno sono dette reazioni di combustione

Le entalpie molari standard di combustione ΔH_{comb}° si riferiscono alla reazione in condizioni standard di una mole dell'elemento o del composto con $O_{2(g)}$. I valori sono determinati solitamente alla temperatura di $25^{\circ}C$

Per sostanze che contengono idrogeno, uno dei prodotti di reazione è l' H_2O .



$\Delta = -21.0 \text{ kcal}$, 2 moli di H_2O passano da gas \rightarrow a liquido per una mole -10.5 kcal

Calore di combustione superiore ed inferiore se si considera rispettivamente $H_2O_{(l)}$ o $H_2O_{(g)}$

❖ Più genericamente possiamo dire che la **combustione** è una **reazione fra un combustibile ed un comburente**, dalla quale si libera una quantità elevata di energia

❖ il **combustibile** è di solito un composto contenente carbonio o idrogeno

❖ il **comburente** è un composto contenente atomi ad elevata elettronegatività (N, O, F)

❖ i **prodotti della combustione** sono costituiti in genere da molecole stabili, cioè poco reattive

Combustibili	Comburenti
Idrogeno (H ₂)	Ossigeno (O ₂)
Carbone (C)	Fluoro (F ₂)
Idrocarburi (CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₄ H ₁₀ , benzina, gasolio)	Cloro (Cl ₂)
Alcol metilico CH ₃ OH	Ossido di azoto (N ₂ O ₄ , N ₂ O)
Alcol etilico C ₂ H ₅ OH	
Carboidrati (amido, cellulosa, zucchero)	
Grassi, oli	
Idrazina (N ₂ H ₄)	
Metalli (Be, Al, Mg, Li, Ta, Zr)	



Legge di Hess

L'entalpia è una funzione di stato: pertanto la variazione d'entalpia di una reazione dipende esclusivamente dallo stato iniziale (reagenti) e dallo stato finale (prodotti) e risulta indipendente dal cammino della reazione.

In altri termini, in una reazione chimica la variazione d'entalpia è la stessa sia che la trasformazione dai reagenti ai prodotti avvenga in un unico stadio sia che questa avvenga con una serie di stadi successivi intermedi.

L'indipendenza del ΔH dal cammino della reazione è stata dimostrata sperimentalmente ed è nota come legge di Hess

Qualora si conoscano le \overline{H}_f° dei reagenti e dei prodotti partecipanti a una reazione, la legge di Hess permette di calcolare la variazione d'entalpia della reazione con la seguente relazione:

$$\Delta H_{\text{reaz.}}^{\circ} = \sum v_p H_{f(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum v_r H_{f(\text{reagenti})}^{\circ}$$

Tabella - Energia di legame fra coppie di atomi (nella molecola indicata).

Legame e molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Legame e molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{N} \equiv \text{N}$ (N_2)	945	$\text{O}-\text{O}$ (H_2O_2)	213
$\text{N}=\text{N}$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$)	415	$\text{O}-\text{O}$ (O_2 ; [29.4])	498,3
$\text{N}-\text{N}$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)	160	$\text{O}-\text{H}$ (H_2O)	463
$\text{N}-\text{H}$ (NH_3)	390	$\text{O}-\text{H}$ (H_2O_2)	380
$\text{N}-\text{O}$ (N_2O)	167	$\text{H}-\text{H}$ (H_2)	436
$\text{C}-\text{C}$ (C_2H_6)	368	$\text{H}-\text{S}$ (H_2S)	380
$\text{C}=\text{C}$ (C_2H_4)	720	$\text{H}-\text{F}$ (HF)	570
$\text{C} \equiv \text{C}$ (C_2H_2)	962	$\text{H}-\text{Br}$ (HBr)	366
$\text{C}-\text{H}$ (CH_4)	438	$\text{H}-\text{Cl}$ (HCl)	431,8
$\text{C}-\text{H}$ (C_6H_6)	461	$\text{H}-\text{I}$ (HI)	298,7
$\text{C}-\text{H}$ (C_2H_6)	410	$\text{F}-\text{F}$ (F_2)	158
$\text{C}-\text{H}$ (CHCl_3)	401	$\text{Cl}-\text{Cl}$ (Cl_2)	242,7
$\text{C}=\text{O}$ (CO ; [27.5.1])	1076	$\text{Br}-\text{Br}$ (Br_2)	193,8
$\text{C}=\text{O}$ (chetoni [27.5.1])	725	$\text{I}-\text{I}$ (I_2)	152,6

Considerazioni sul calore di reazione

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \longrightarrow$$

Abbiamo visto con alcuni esercizi che è un termine molto piccolo rispetto al ΔU e può essere sicuramente trascurato per le reazioni che avvengono tra fasi condensate

$$H = U + PV$$

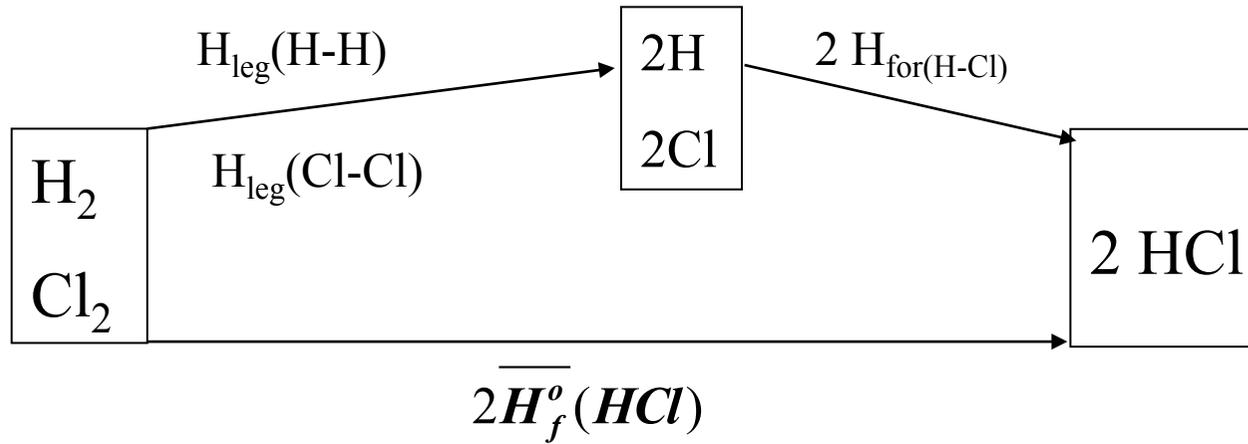
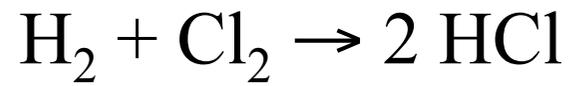
Per una mol di gas $PV = RT$

$$U \begin{cases} U_{el} = f\left(\sum E_{elettroniche}\right) \rightarrow & \text{E elettr. Del'insieme delle molecole} \\ U_T = f\left(\sum E_{Temperatura}\right) \rightarrow & \text{Sommatore dell'energia legata ai moti} \\ & \text{traslazionali, vibrazionali, rotazionali che} \\ & \text{in una trasformazione a temperatura} \\ & \text{costante danno un } \Delta U \cong 0 \end{cases}$$

$$H = U_{el} + U_T + RT \longrightarrow$$

Termini che dipendono dalla T che in una trasformazione isoterma danno un $\Delta U_T \cong 0$

$$\Delta H = \Delta U_{el}$$



$$\Delta H_{\text{reaz.}} = \sum E_{\text{leg.}(rotti)} - \sum E_{\text{leg.}(formati)}$$

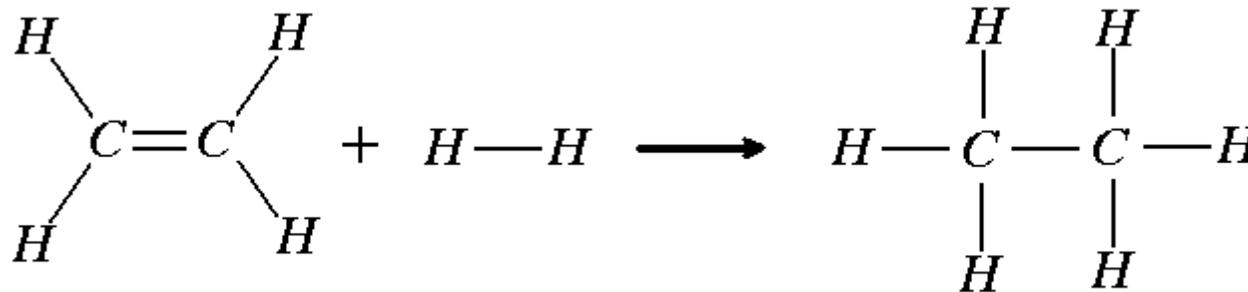
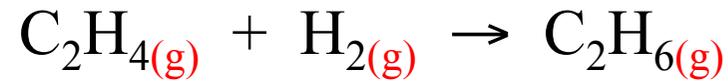
Previsione qualitativa dell' entalpia di una reazione

Per molti scopi è sufficiente conoscere il segno del ΔH di una reazione, cioè sapere se essa è esotermica o endotermica.

Per reazioni semplici in fase gassosa la previsione del segno del ΔH può essere fatta in modo qualitativo, con buona approssimazione, tenendo presente che:

- a) La rottura di un qualsiasi legame comporta assorbimento di energia
- b) La formazione di un qualsiasi legame comporta cessione di energia
- c) Un legame σ è più forte di un legame π
- d) Un legame tra atomi diversi è generalmente più forte di un legame tra atomi uguali
- e) Un aumento del numero di legami, nel passaggio da reagenti a prodotti, comporta cessione di energia.
- f) Particolarmente forti sono i legami C—O, C —H, S —O, H —O, N —H

Esempio 1



Si rompe 1
legame π

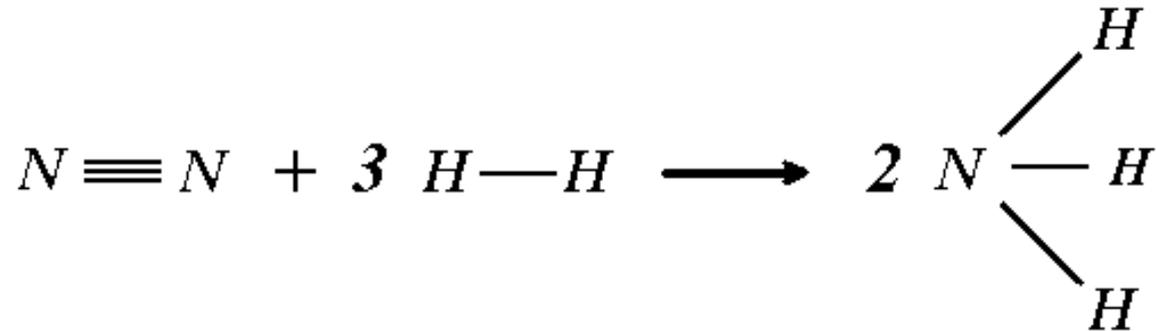
Si rompe 1
legame σ

Si formano 2
legami σ C-H

Si formano dei legami piú forti, quindi un composto piú stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 2



Si rompono
2 legami π e
1 legame σ

Si rompono
3 legami σ

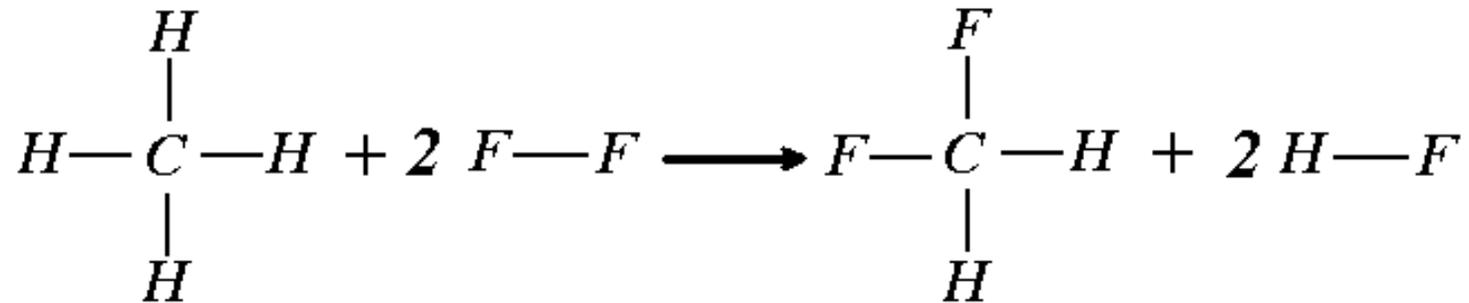
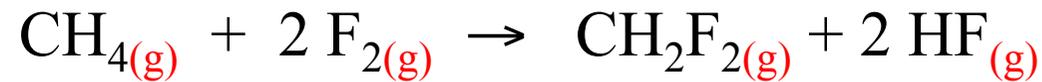
Si formano 6
legami σ N-H

Si rompono 6 legami tra atomi uguali e si formano 6 legami tra atomi diversi, inoltre due legami π vengono trasformati in σ (più forti).

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 3



Si rompono
2 legami σ
C-H

Si rompono
2 legami σ
F-F

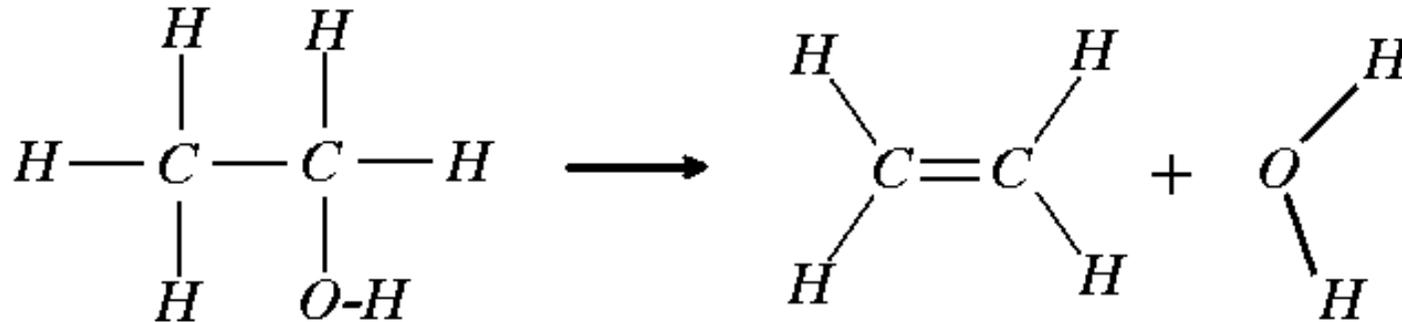
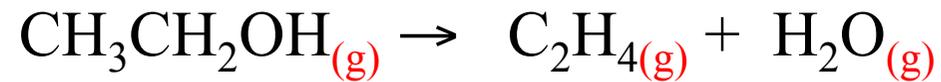
Si formano 2 legami σ C-F
e 2 legami σ H-F

I legami C-F e H-F sono molto pi\u00f9 forti del legame C-H e F-F e questo \u00e8 dovuto alla maggiore elettronegativit\u00e0 del fluoro

Si formano dei legami pi\u00f9 forti, quindi un composto pi\u00f9 stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 4



Si rompono 1 legami σ C-H
e 1 legami σ C-OH

Si formano 1 legami π C-C
e 1 legame σ O-H

Complessivamente i legami che si rompono sono più forti dei legami che si formano, quindi uno dei due composti è meno stabile.

$$\Delta H > 0$$

L' entropia e il II° principio della termodinamica

Una reazione chimica che procede senza alcun intervento esterno (sistema isolato) viene definita spontanea e irreversibile.

Analizziamo la reazione, a 25 °C e 1 atm tra etilene e acqua:



il I° principio della termodinamica ci dice solo qual è l'energia in gioco nella reazione ovvero ci dice anche qual è l'energia in gioco nella reazione inversa, ma non ci dice nulla sulla **spontaneità** della reazione.

Per molto tempo si è creduto che le reazioni chimiche potessero procedere spontaneamente solo nella direzione in cui si aveva sviluppo di calore, cioè solo le reazioni con un $\Delta H < 0$ (Principio di Berthelot)

In natura, si osservano processi spontanei e irreversibili anche per reazioni con $\Delta H > 0$

Per fare previsioni sulla spontaneità di un processo bisogna introdurre una nuova funzione di stato **I' ENTROPIA**

Consideriamo i seguenti processi e osserviamo il ΔH ad essi associato

- a) L'espansione di gas reali nel vuoto $\Delta H > 0$
- b) Il mescolamento di gas reali $\Delta H \approx 0$
- c) Il mescolamento di liquidi reali $\Delta H > 0 < 0$
- d) La fusione del ghiaccio a $T > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$
- e) La decomposizione di $\text{CaCO}_{3(s)}$ a $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$

Questi processi avvengono spontaneamente e irreversibilmente nella direzione indicata

Tutti i processi spontanei endotermici hanno la comune caratteristica di svolgersi nella direzione che porta a una maggiore libertà di moto delle particelle, cioè ad uno **stato di maggior disordine**

L'entropia è la misura del disordine

$$S = K \ln w$$

$W = n^\circ$ di microstati differenti che contribuiscono a uno stesso macrostato

$K =$ costante di Boltzmann $1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

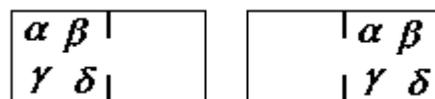
Un sistema disordinato ha una probabilità di esistenza maggiore di un sistema ordinato

Consideriamo due recipienti comunicanti in cui sono contenute alcune molecole gassose.

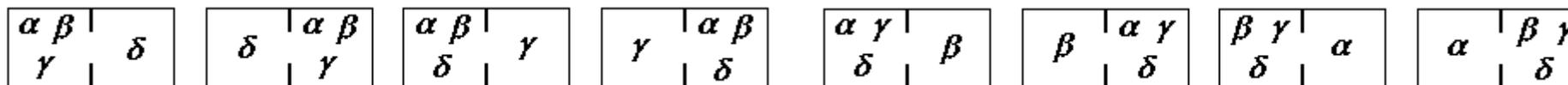
Distribuzioni possibili di due e quattro molecole nei due scomparti dei due recipienti



Il numero totale degli eventi sono 2^2



Il numero totale degli eventi sono 2^4



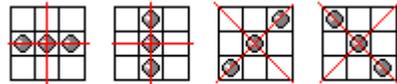
Probabilità della distribuzione $(4, 0)$ o $(0, 4)$ è di $1/16 \approx 6\%$

Probabilità della distribuzione $(3, 1)$ o $(1, 3)$ è di $4/16 = 25\%$

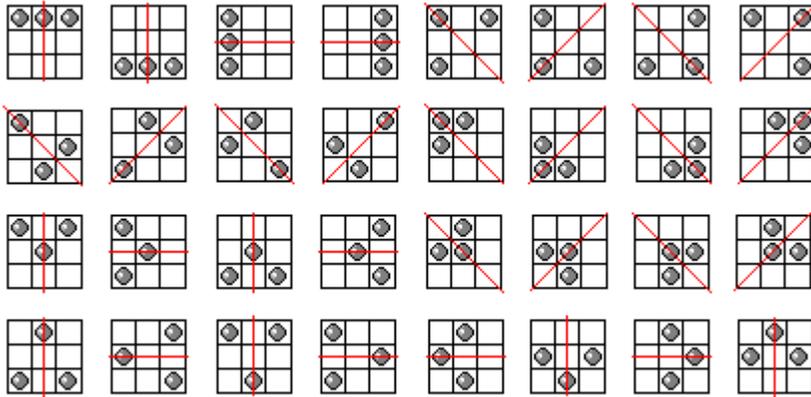
Probabilità della distribuzione $(2, 2)$ o $(2, 2)$ è di $6/16 \approx 37\%$

Distribuzioni
possibili di dieci
molecole nei due
scomparti dei due
recipienti

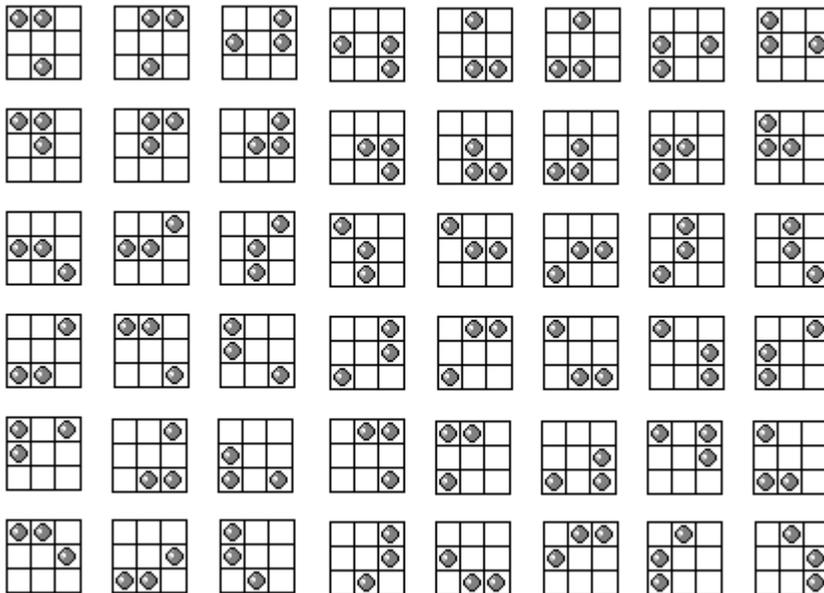
$D(10, 0)$	\Rightarrow	probabilità	$= \frac{1}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-3}$	\mapsto	0.097%
$D(9, 1)$	\Rightarrow	"	$= \frac{10}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	0.97%
$D(8, 2)$	\Rightarrow	"	$= \frac{45}{2^{10}} = 4.39 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	4.39%
$D(7, 3)$	\Rightarrow	"	$= \frac{120}{2^{10}} = 1.17 \cdot 10^{-1}$	\mapsto	11.72%
$D(6, 4)$	\Rightarrow	"	$= \frac{210}{2^{10}} = 2.05 \cdot 10^{-1}$	\mapsto	20.51%
$D(5, 5)$	\Rightarrow	"	$= \frac{252}{2^{10}} = 2.46 \cdot 10^{-1}$	\mapsto	24.61%
$D(4, 6)$	\Rightarrow	"	$= \frac{210}{2^{10}} = 2.05 \cdot 10^{-1}$	\mapsto	20.51%
$D(3, 7)$	\Rightarrow	"	$= \frac{120}{2^{10}} = 1.17 \cdot 10^{-1}$	\mapsto	11.72%
$D(2, 8)$	\Rightarrow	"	$= \frac{45}{2^{10}} = 4.39 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	4.39%
$D(1, 9)$	\Rightarrow	"	$= \frac{10}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	0.97%
$D(0, 10)$	\Rightarrow	"	$= \frac{1}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-3}$	\mapsto	0.097%



Distribuzioni ad alta simmetria (4:84)



Distribuzioni a media simmetria (32:84)



Distribuzioni asimmetriche (48:84)



Grado d'ordine e probabilità.

Alla luce di quello che abbiamo visto si può affermare che un processo è spontaneo e irreversibile nella direzione in cui l'entropia del sistema (il disordine) aumenta

ATTENZIONE - Si consideri ora la seguente reazione



A 25 °C e 1 atm la reazione è spontanea

$$\Delta S = (S_2 - S_1) < 0$$

La reazione avviene quindi spontaneamente con diminuzione di entropia (disordine) del sistema, a differenza degli esempi riportati in precedenza.

La contraddizione è solo apparente

È necessario considerare la variazione di entropia del sistema $\Delta S_{\text{sistema}}$ ma anche la variazione di entropia dell'ambiente $\Delta S_{\text{ambiente}}$

Il II° Principio della Termodinamica

Una trasformazione risulta spontanea e irreversibile se l'entropia totale, cioè il disordine complessivo del **sistema** e dell'**ambiente**, AUMENTA

Tale principio può essere anche enunciato nella forma:

Una trasformazione è spontanea e irreversibile se provoca un aumento dell'entropia dell'Universo

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

La reazione procede fino a quando l'entropia totale raggiunge il massimo valore.

$$\Delta S_{\text{totale}} = 0 \quad \text{Si arriva ad una situazione di equilibrio}$$

Il II° principio non fornisce alcuna informazione circa il tempo necessario alla reazione spontanea per raggiungere lo stato di equilibrio.

Il III° Principio della Termodinamica

Tale principio afferma che alla temperatura di 0 Kelvin l'entropia di ogni sostanza allo stato di cristallo perfetto è ZERO

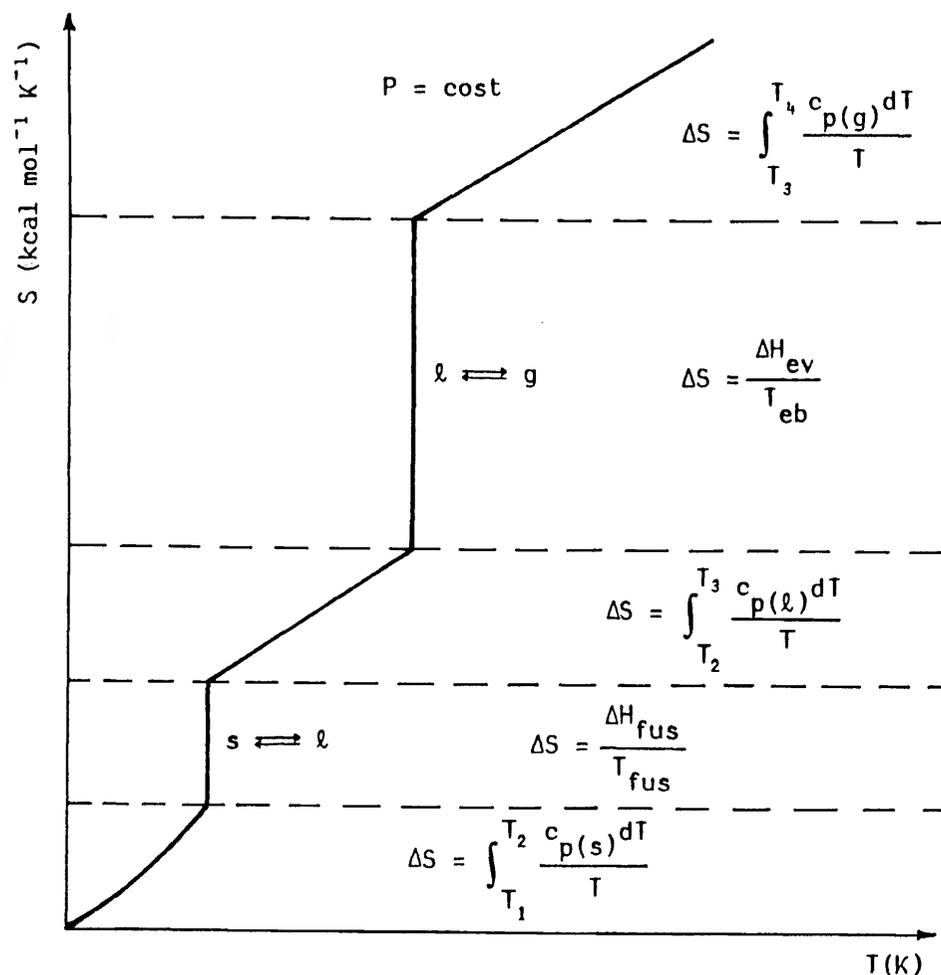
A tale temperatura cessano i moti delle particelle costituenti la sostanza che si dispongono nel più alto grado di ordine possibile:

$$S = K \ln w \qquad W = 1$$

$$S_{(0 \text{ K})} = 0$$

Aumentando la temperatura inizia il moto termico con conseguente aumento dell'entropia.

ΔS del sistema per una reazione chimica



$$(S_2 - S_1) = \Delta S_{sist} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

La quantità di calore scambiata è proporzionale alla quantità di sostanza che subisce la trasformazione, l'ENTROPIA è perciò una grandezza estensiva

$$S = \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

I valori delle entropie molari standard (S°) alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm sono tabulati.

Reagenti \rightarrow Prodotti

$$\Delta S_{reazione} = \sum v_P \cdot S_{Prodotti}^\circ - \sum v_R \cdot S_{Reagenti}^\circ$$

Tab. — Entropie molari standard di alcune specie chimiche

(S^0 è dato in *calorie · gradi⁻¹ · moli⁻¹*)

Specie chimica	S^0	Specie chimica	S^0	Specie chimica	S^0
H ₂ O (g)	45,11	N ₂ (g)	45,77	C (diamante)	0,58
H ₂ O (l)	16,72	N ₂ O (g)	52,58	C (grafite)	1,36
Cl ₂ (g)	53,29	NO (g)	50,34	CO (g)	47,30
HCl (g)	44,62	NO ₂ (g)	57,47	CO ₂ (g)	51,06
HCl (aq)	13,17	N ₂ O ₄ (g)	72,73	CO ₂ (aq)	29,0
HF (g)	41,47	NH ₃ (g)	46,01	CH ₄ (g)	44,50
HBr (g)	47,44	NH ₃ (aq)	26,3	CCl ₄ (g)	73,95
HBr (aq)	19,29	NH ₄ ⁺ (aq)	26,27	CS ₂ (g)	56,84
Ag ⁺ (aq)	17,67	CaCO ₃ (c)	22,1	CS ₂ (l)	36,10
AgCl (c)	22,97	Ca(NO ₃) ₂ (aq)	56,8	C ₆ H ₆ (l)	54,85
Ag ₂ SO ₄ (c)	47,8	CaSO ₄ (c)	25,5	C ₆ H ₆ (g)	64,34
O ₂ (g)	49,00	Pb ²⁺ (aq)	5,1	S (rombico)	7,62
H ₂ (g)	31,21	Pb (c)	15,51	SO ₂ (g)	59,40
I ₂ (c)	27,9	PbO ₂ (c)	18,3	SO ₃ (g)	61,24
				H ₂ S (aq)	29,2

(g) = gassoso; (l) = liquido; (aq) = soluzione acquosa diluitissima; (c) = cristallino

Previsione qualitativa della variazione d'entropia di un sistema

Conoscere se nel corso di un processo un sistema aumenta o diminuisce la sua entropia è talvolta sufficiente per molti scopi. **Si ha un aumento di entropia:**

- a) quando liquidi puri si mescolano;
- b) generalmente quando un solido viene disciolto in un liquido;
- c) quando un solido viene fuso o un liquido evaporato;
- d) quando una soluzione viene diluita;
- e) quando, durante una reazione, reagenti solidi o liquidi formano prodotti gassosi;
- f) quando il numero di moli di specie gassose aumenta nel corso di una reazione;
- g) quando si aumenta la temperatura di una sostanza;
- h) quando un gas ideale viene lasciato espandere;

ΔS dell' ambiente

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Il calore che l' ambiente scambia con un sistema termodinamico è in relazione con il calore prodotto o assorbito dal sistema termodinamico.

Per una reazione chimica è il $\Delta H_{reaz.}$

$$Q_{Rev(ambiente)} = - \Delta H_{reazione}$$

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{- \Delta H_{reaz.}}{T}$$

Energia libera di Gibbs

Entropia $S = k \ln w$

k è la costante di Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

w è il numero di microstati differenti che contribuiscono ad uno stesso macrostato

Un processo è spontaneo e irreversibile nella direzione in cui l'entropia totale (il disordine) aumenta.

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

Per una reazione: Reagenti \longrightarrow Prodotti

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot S_{\text{Prodotti}}^{\circ} - \sum v_{\text{R}} \cdot S_{\text{Reagenti}}^{\circ}$$
$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{-\Delta H_{\text{reaz.}}}{T}$$
$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{reazione}} - \frac{\Delta H_{\text{reazione}}}{T} > 0$$

$$-T\Delta S_{\text{totale}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T\Delta S_{\text{reazione}} < 0$$

$-T\Delta S_{\text{totale}}$ è la variazione di una nuova funzione di stato che chiameremo ENERGIA LIBERA DI GIBBS e si indica con ΔG

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

Una reazione è spontanea quando la variazione di energia libera è minore di zero

Ribadiamo ancora

Per una reazione:

Reagenti \longrightarrow Prodotti

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{H}_f^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{H}_f^{\circ}(\text{Reagenti})$$

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{S}_{\text{Prodotti}}^{\circ} - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{S}_{\text{Reagenti}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T \Delta S_{\text{reazione}}$$

Se definiamo: $\overline{\Delta G}_f^{\circ} = \overline{G}_f^{\circ}$

$$\overline{G}_f^{\circ} = \overline{H}_f^{\circ} - T \overline{S}_f^{\circ}$$

$$\overline{G}_{f(\text{costituenti elementari})}^{\circ} = \text{zero}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{G}_{f(\text{Prodotti})}^{\circ} - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{G}_{f(\text{Reagenti})}^{\circ}$$

Tab. — Energia libera molare standard di formazione di alcune specie chimiche dagli elementi
 (ΔG°_f in Kcal/mol ; $p=1\text{ atm}$, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Specie chimica	ΔG°_f	Specie chimica	ΔG°_f	Specie chimica	ΔG°_f
H_2O (g)	- 54,64	Cu^{2+} (aq)	15,53	Fe^{2+} (aq)	- 20,30
H_2O (l)	- 56,69	N_2O (g)	24,76	CO (g)	- 32,81
HCl (g)	- 22,77	NO (g)	20,72	CO_2 (g)	- 94,26
HCl (aq)	- 31,35	NO_2 (g)	12,39	CCl_4 (g)	- 15,3
HF (g)	- 64,7	N_2O_4 (g)	23,49	CS_2 (g)	- 15,55
HF (aq)	- 66,08	NH_3 (g)	- 3,98	C_6H_6 (g)	30,99
Zn^{2+} (aq)	- 35,19	NH_3 (aq)	- 6,37	SO_2 (g)	- 71,79
HBr (g)	- 12,72	NH_4Cl (aq)	- 48,73	SO_3 (g)	- 88,52
HBr (aq)	- 24,57	Ca^{2+} (aq)	-132,18	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (aq)	-124
I^- (aq)	- 12,35	CaCO_3 (c)	-269,78	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (aq)	-244,3
Ag^+ (aq)	18,43	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (aq)	-185,00	H_2S (aq)	- 6,54
AgCl (c)	- 26,22	CaSO_4 (c)	-315,56	Pb^{2+} (aq)	- 5,81
Ag_2SO_4 (c)	-147,17	CH_4 (g)	- 12,14	PbO_2 (c)	- 52,34

(g) = gassoso; (l) = liquido; (aq) = soluzione acquosa diluitissima; (c) = cristallino

L'Equilibrio nelle reazioni chimiche

$$G = H - TS$$

$$\text{essendo } H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica $U = Q - L$

$$dU = dQ - dL$$

Per il II° principio della termodinamica $dQ = TdS$

$$dU = TdS - PdV \text{ quindi} \\ dU - TdS + PdV = 0$$

$$dG = VdP - SdT$$

Consideriamo 1 mol di gas
a T costante

$$dG = VdP$$

$$\text{Se il gas è ideale } PV = RT$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{\text{Cond.Standard}}^{\text{Cond.Operative}} dG = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP \longrightarrow \bar{G}_{\text{operative}} - \bar{G}_{\text{standard}}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Reagenti \longrightarrow Prodotti

T = Costante



$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^{\circ} + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \bar{G}_f(\text{Prodotti}) - \sum v_R \cdot \bar{G}_f(\text{Reagenti})$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left(\gamma \bar{G}_C^{\circ} + RT \ln P_C^{\gamma} + \delta \bar{G}_D^{\circ} + RT \ln P_D^{\delta} \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^{\circ} + RT \ln P_A^{\alpha} + \beta \bar{G}_B^{\circ} + RT \ln P_B^{\beta} \right)$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left[\left(\gamma \bar{G}_C^{\circ} + \delta \bar{G}_D^{\circ} \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^{\circ} + \beta \bar{G}_B^{\circ} \right) \right] + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

All' equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} = - RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

a T = Costante

$$\frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}} = K$$

Costante di equilibrio della reazione

Previsione della spontaneità di una reazione al variare della temperatura

Una reazione è spontanea se: $\Delta G_{\text{reaz.}} = (\Delta H_{\text{reaz.}} - T\Delta S_{\text{reaz.}}) < 0$

Tipo di reazioni	ΔH	$T \Delta S$	$\Delta G_{(T)}$	Previsione di spontaneità
Esotermica - Disordinante	< 0	> 0	< 0 a tutte le T	Spontanea
Esotermica - Ordinante	< 0	< 0	< 0 a bassa T > 0 ad alta T	Spontanea Non Spontanea
Endotermica - Disordinante	> 0	> 0	> 0 a bassa T < 0 ad alta T	Non Spontanea Spontanea
Endotermica - Ordinante	> 0	< 0	> 0 a tutte le T	Non Spontanea

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

Energia Libera e Lavoro Massimo

La quantità massima di lavoro ottenibile da un sistema che evolve spontaneamente dallo stato iniziale allo stato finale è ricavabile, quando la trasformazione viene condotta attraverso un'infinita successione di stati d'equilibrio (trasformazione reversibile) come segue:

Dal I° principio della termodinamica per una trasformazione reversibile si ha:

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

Poiché $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ si ha:

$$\Delta H - P \Delta V = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

Dal II° principio della termodinamica $Q_{\text{rev}} = T \Delta S$

$$\Delta H - T \Delta S = -L_{\text{rev}} + P \Delta V$$

$$-\Delta G = L_{\text{utile massimo}}$$

Considerazioni

Reazioni in fase gassosa in cui la miscela ha comportamento IDEALE



$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

Essendo $P_i = P_{\text{tot}} \cdot x_i$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P_{\text{tot}}^\sigma$$

In cui $\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

Altra considerazione è:

$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = n_i / V RT$$

$$P_i = C_i RT$$

$$K_P = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \cdot (RT)^\sigma$$

$$K_P = K_C (RT)^\sigma$$



Considerando la reazione che procede verso l'equilibrio

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

Le concentrazioni delle specie chimiche che compaiono nel quoziente di reazione variano con il procedere della reazione verso l'equilibrio.

Quoziente di reazione

$$\text{All'equilibrio } \Delta G_{\text{reaz.}} = 0 \quad \text{quindi} \quad \Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\text{All'equilibrio } Q = K \text{ e } \Delta G = 0$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Se $Q < K$ La reazione procede spontaneamente da Sinistra \longrightarrow Destra

Aumentando i prodotti della reazione, Q aumenta fino a diventare uguale a K

Se $Q > K$ La reazione procede spontaneamente da Destra \longrightarrow Sinistra

Aumentando i reagenti della reazione, Q diminuisce fino a diventare uguale a K

Dipendenza della costante di equilibrio K dalla temperatura

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

Abbiamo anche che:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Per piccole variazioni di temperatura in cui si può ammettere ΔH° e ΔS° cost.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Equaz. Di Van t' Hoff

La costante K aumenta o diminuisce con l' aumentare della T a seconda che ΔH° sia maggiore o minore di 0

Per reazioni ENDOTERMICHE ($\Delta H^\circ > 0$) la reazione è favorita da un aumento di T

Per reazioni ESOTERMICHE ($\Delta H^\circ < 0$) la reazione è sfavorita da un aumento di T

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$