

Introduzione

Un problema di grande interesse è la possibilità di **prevedere** se due o più sostanze poste a contatto sono in grado di reagire.

Molte reazioni procedono in modo incompleto e raggiungono uno stato finale, che chiameremo stato di equilibrio della reazione, in cui non tutti i reagenti si sono trasformati in prodotti: è importante determinare quali sono le condizioni di equilibrio e da quali parametri (T, P, V, ecc.) dipendono, allo scopo pratico di **aumentare l'efficienza del processo.**

Dalle reazioni chimiche è possibile, se condotte in modo opportuno, ricavare lavoro, quindi è di primario interesse non solo prevedere se una certa reazione può avvenire ma quanto lavoro può eventualmente fornire.

**Il fine è quello di individuare reazioni
energeticamente convenienti**

Esempio:

La benzina brucia in presenza di ossigeno trasformandosi in CO_2 e H_2O dalla reazione si sviluppa energia solo sottoforma di calore.

Se la stessa reazione viene condotta in un motore a combustione interna



movimento



Parte dell'energia sviluppata viene trasformata in lavoro meccanico.

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 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



Descrivere un sistema è definire lo “Stato del Sistema”

Supponiamo per semplicità di considerare un **sistema omogeneo** costituito da una sola sostanza (Sistema omogeneo si intende un sistema in cui tutte le proprietà chimiche e fisiche sono uniformi in qualsiasi punto)

DESCRIZIONE MICROSCOPICA si considera il sistema formato da atomi o molecole della stessa massa.

Posizione x , y , e z e velocità v_x , v_y e v_z , di ciascuna particella sono entrambe necessarie. Quindi per N particelle sono necessari $6N$ valori per determinare lo stato del sistema (definito anche come microstato).

A causa dei moti delle particelle questo tipo di descrizione è valido solo in un certo istante.

La descrizione microscopica porta ad un **approccio statistico** della Termodinamica.

DESCRIZIONE MACROSCOPICA consiste nella descrizione del sistema mediante proprietà macroscopiche come la (massa) M , la pressione P , il volume V , la temperatura T ecc.. Queste proprietà possono essere determinate, in teoria, dalla conoscenza del microstato (per esempio la determinazione della P come effetto degli urti delle particelle sulle pareti).

Lo stato definito usando quantità misurabili, come M , P , V , T è noto come *macrostato*

Vantaggi:

- Non è necessaria alcuna assunzione sulla composizione della materia
- È necessario soltanto un limitato numero di grandezze per descrivere lo stato del sistema
- La descrizione è data con grandezze facilmente misurabili M , P , V , T , ecc..

È esplicito che i risultati ottenuti con entrambi gli approcci devono essere tra loro in accordo.

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

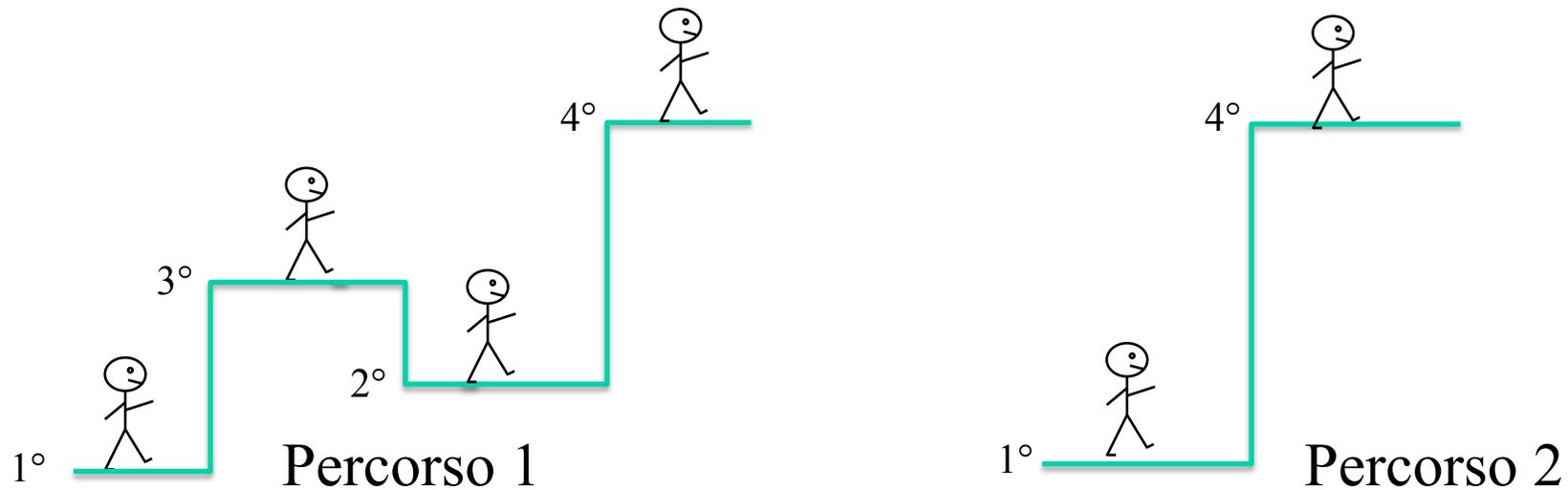
Una funzione di stato gode della seguente proprietà:

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

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

Differenza tra funzione di Stato e Funzione di percorso

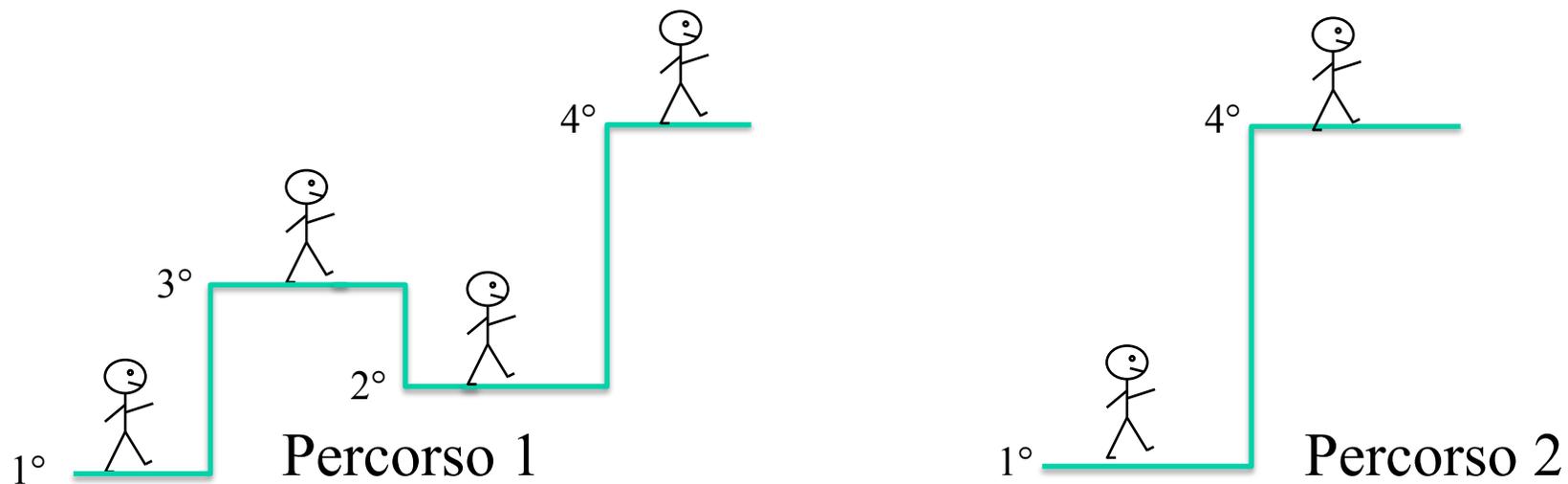
2 esempi dove si evidenzia una funzione di stato da una funzione di percorso



Le due persone hanno consumato diversa energia.

Il lavoro svolto L dipende da quale percorso è stato fatto fra 1° piano e il 4° piano ..quindi **il Lavoro** non è una funzione di stato ma è **una funzione di percorso**

L' energia che è stata accumulata nei 2 percorsi, nel primo dopo aver fatto tanti sali e scendi e nel secondo dopo la salita diretta al 4° piano, l'energia totale posseduta = $E_{\text{pot gravitazionale}} = mgh$ è la stessa.



Non importa con quale percorso si è arrivati al 4° piano ma quello che importa conoscere da dove sono partito (1° piano) a dove sono arrivato (4° piano) . Quindi non importa il percorso ma solo lo stato iniziale e finale . **L' energia potenziale è una funzione di Stato.**

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**

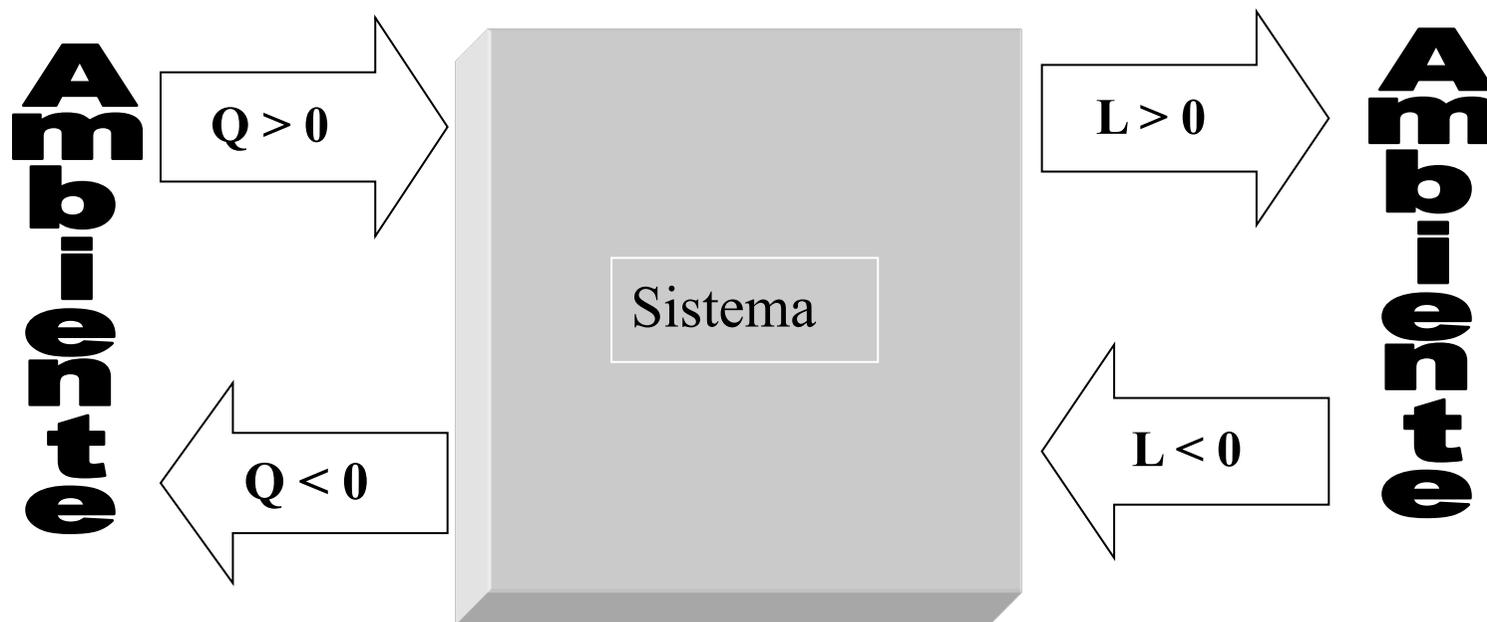
Trasformazione isoterma *La temperatura viene mantenuta costante*

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:

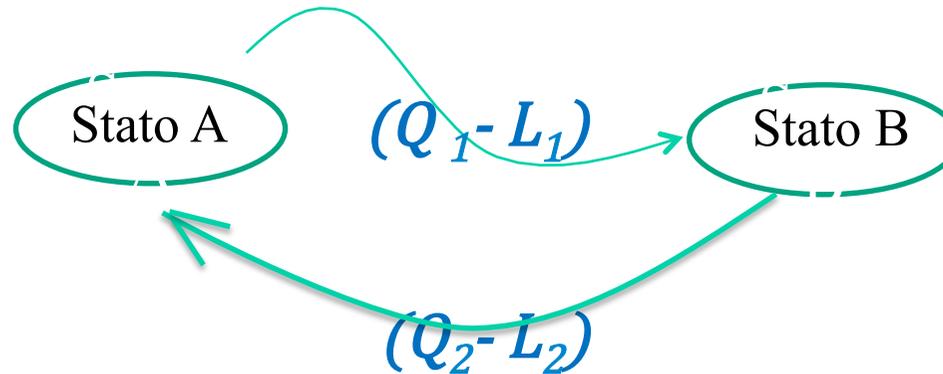
$$\Delta U = U_f - U_i = Q - L$$

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

Primo Principio della Termodinamica

Energia interna
U è una funzione di stato

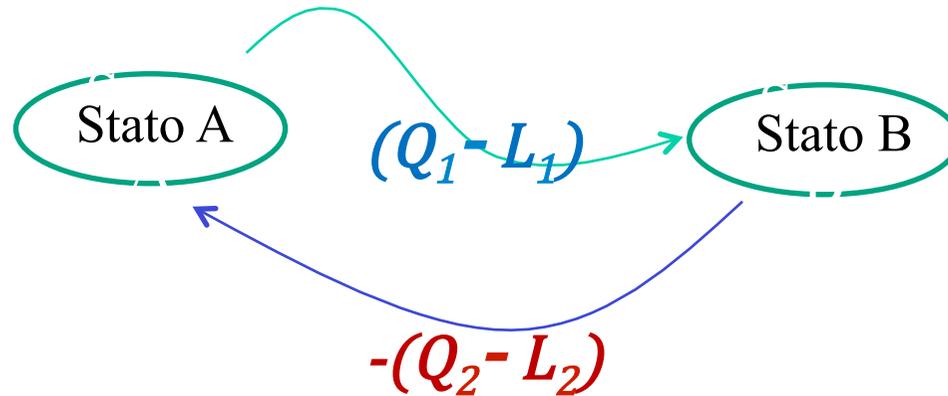


$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = U_B - U_A = Q_1 - L_1 \\ \Delta U = U_A - U_B = Q_2 - L_2 \end{array} \right. \longrightarrow Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 \longrightarrow \Delta U \text{ cioè } (Q - L) \text{ non dipendono dal percorso, } q \text{ e } L \text{ invece dipendono dal percorso}$$

Primo Principio della Termodinamica

Energia interna

U è una funzione di stato



$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta U = U_B - U_A = Q_1 - L_1 \\ \Delta U = U_A - U_B = Q_2 - L_2 \end{array} \right. \longrightarrow Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 \longrightarrow \begin{array}{l} \Delta U \text{ e } (Q - L) \text{ non dipendono dal percorso} \\ q \text{ e } L \text{ dipendono dal percorso} \end{array}$$

$$(Q_1 - L_1) - (Q_2 - L_2) = 0 \longrightarrow \oint dQ - dL = \oint dU = 0$$

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)

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

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 ($P_2 < P_1$).

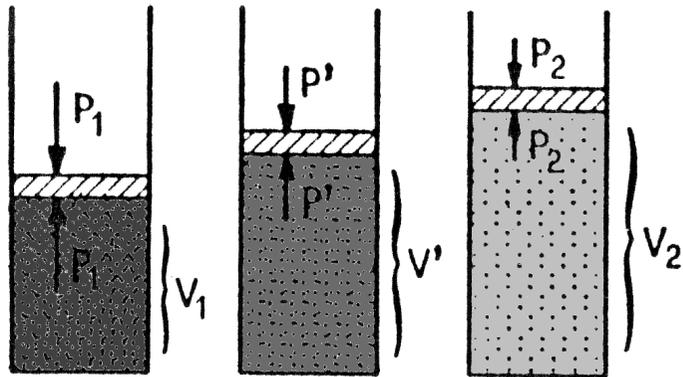
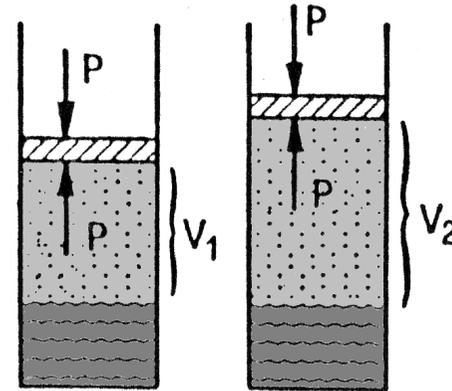


Figura 2 - Espansione isoterma e isobara di un vapore saturo



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.

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

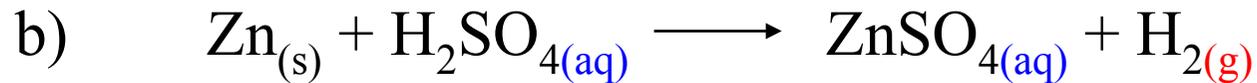
Il lavoro di espansione è $L = P \Delta V$ e il primo principio viene scritto:

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

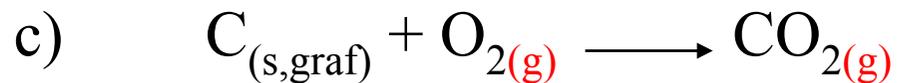
Esempi di reazioni chimiche:



Il sistema subisce un lavoro di compressione



Il sistema compie un lavoro di espansione



il sistema non scambia lavoro con l'ambiente

Esercizio1 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 $\Delta U = 90.4 \text{ kJ}$

Esercizio 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

Esercizio 3 Come si determinano i calori specifici dei metalli

Un pezzo di Fe di massa di 30.0 g viene posto in un recipiente contenente acqua mantenuta a 100 °C (P = 1atm). Dopo che l'equilibrio termico si è stabilito, il pezzo di Fe viene rapidamente trasferito in un secondo recipiente contenente 100 ml di acqua. La temperatura dell'acqua passa da 20.00 a 22.64 °C. Calcolare il calore specifico del Fe, noto che il $C_{sp}(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

L' H₂O del secondo recipiente (100 ml = 100 g) subisce un variazione di temperatura di 2.64°C

Il calore che questo sistema acquista è $Q = m C_{sp} \Delta T$

$$Q = 100 \text{ g } 1.00 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} 2.64 \text{ }^\circ\text{C} = +264 \text{ cal}$$

Questo calore che è stato acquistato dall'acqua è ceduto dal Fe

Il segno + indica che l'acqua ha acquistato 264 calorie

$$-264 = 30.0 \text{ g } C_{sp} (22.64 - 100) \\ (-77.36)$$

$$C_{sp} = 0.114 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

Esercizio 4

Un gas, contenuto in un cilindro di 10.0 cm di raggio munito di un pistone ideale (senza peso e attrito) alla pressione di 1.0 atm, viene riscaldato. La pressione esterna è di 1.0 atm. Per effetto del riscaldamento il pistone si solleva di 10.0 cm. Calcolare la quantità di calore fornita al sistema (espressa in litri*atm, cal, e J) che viene convertita in lavoro di espansione.

$$L = P * \Delta V$$

$$\Delta V = \pi r^2 * h = 3.14 * 100\text{cm}^2 * 10\text{cm} = 3140\text{cm}^3 = 3.14 \text{ litri}$$

$$P = 1.0 \text{ atm}$$

$$L = 3.14 \text{ l atm}$$

Equivalenza tra *cal* e *l atm* ; $1.0 \text{ cal} = 4.13 * 10^{-2} \text{ l atm}$ quindi:

$$1 \text{ cal} : 4.13 * 10^{-2} \text{ l atm} = x : 3.14 \text{ l atm} \longrightarrow x = 76.0 \text{ cal}$$

Equivalenza tra *J* e *l atm* ; $1.0 \text{ J} = 9.87 * 10^{-3} \text{ l atm}$ quindi:

$$1 \text{ J} : 9.87 * 10^{-3} \text{ l atm} = y : 3.14 \text{ l atm} \longrightarrow y = 318.1 \text{ J}$$

Esercizio 5

Se il pistone dell' esercizio precedente ha una massa di 10.0 kg , quanto deve essere la quantità di calore convertita in lavoro per compiere la stessa espansione?

L' accelerazione gravitazionale è 9.8 m s^{-2}

In questo caso il sistema compie:

- Il lavoro di espansione contro la pressione esterna di 1 atm .
- Il lavoro per sollevare di 10.0 cm la massa di 10 kg

Dall' esercizio precedente $L = P \Delta V = 3.14 \text{ l atm} \equiv 76 \text{ cal} \equiv 318 \text{ J}$

Per quanto riguarda il lavoro per sollevare il pistone è: $L = F_{\text{gravitazionale}} * \text{spostamento}$

$$F = M * a_{\text{gravitaz.}} = 10 \text{ kg} * 9.8 \text{ ms}^{-2} = 98 \text{ N}$$

$$\text{Spostamento } 10.0 \text{ cm} \equiv 0.1 \text{ m}$$

$$L = 98 \text{ N} * 0.1 \text{ m} = 9.8 \text{ J}$$

$$L_{\text{totale}} = L_{\text{contro la pressione esterna}} + L_{\text{sollevamento pistone}}$$

$$L_{\text{tot}} = 318 + 9.8 = 327.8 \text{ J} \quad \text{oppure} \quad L_{\text{tot.}} = 76 + 9.8/4.184 = 78.4 \text{ cal}$$

Esercizio 6

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:

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

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

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

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

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

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