

Termodinamica Chimica

- Studia gli stati di equilibrio di un sistema chimico e le variazioni di energia associate ad una trasformazione (fisica o chimica)



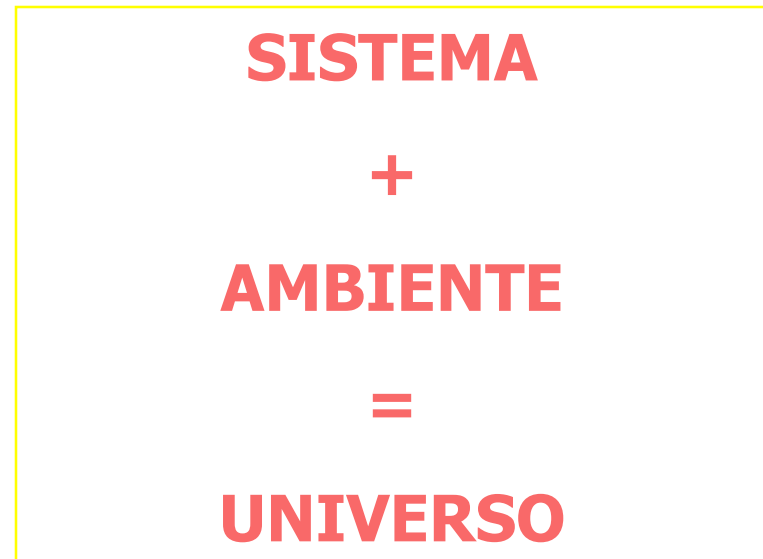
Prevede se una trasformazione di un sistema da uno stato ad un altro è possibile, ma non descrive le proprietà del sistema durante la trasformazione o il tempo necessario per realizzarla

Si limita a porre relazioni tra le **proprietà macroscopiche** della materia e il suo comportamento nelle trasformazioni fisiche e chimiche

Si fonda su tre principi (leggi) di derivazione sperimentale

Sistema, Ambiente e Universo

- Nello studio di un fenomeno, si cerca di isolare la regione dove avviene il fenomeno.
- **Sistema:** Parte dell'Universo che siamo interessati a studiare
- **Ambiente:** Tutto il resto



Sistemi in Chimica



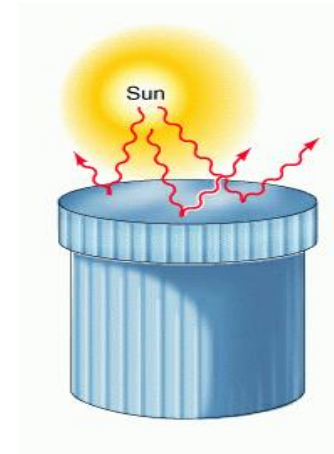
Aperto

Scambia sia materia che energia con l'ambiente



Chiuso

Scambia solo energia con l'ambiente



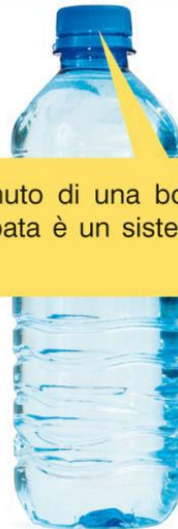
Isolato

Non scambia né materia né energia con l'ambiente

Una compressa effervescente che si scioglie in un bicchiere d'acqua è un sistema aperto.



Il contenuto di una bottiglia tappata è un sistema chiuso.



Il contenuto di un thermos è un sistema isolato.



Stati di equilibrio

Un sistema è in uno **stato di equilibrio** se le sue **proprietà macroscopiche** (es: temperatura, densità, composizione chimica) **sono ben definite e non variano nel tempo**

Lo stato di un sistema è definito assegnando i valori di alcune proprietà macroscopiche: le **funzioni di stato**

Funzione di Stato

Una **funzione di stato** è una proprietà del sistema che dipende solamente dallo stato in considerazione, e non dal modo in cui tale stato viene realizzato o raggiunto

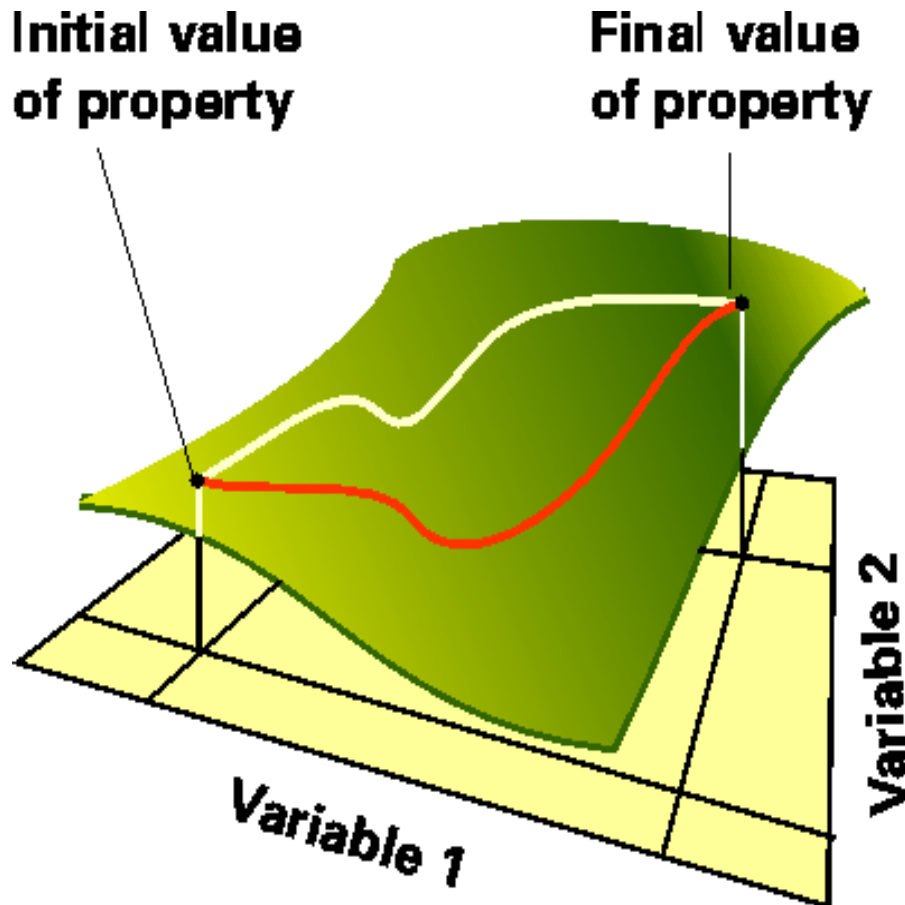
- Un esempio di funzione di stato è l'altitudine



- La pressione, il volume e la temperatura sono funzioni di stato

Funzioni di Stato

La variazione di una funzione di stato in una trasformazione dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema e non da come la trasformazione viene realizzata



$$\Delta h = h_{finale} - h_{iniziale}$$

Δh non dipende dal cammino

In una **trasformazione ciclica**
(stato iniziale = stato finale)

$$\Delta_{ciclo} h = 0$$

Energia

L'energia è la capacità di compiere un lavoro o di trasferire calore

Energia Cinetica: e' dovuta al moto di un corpo

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2$$



Energia Potenziale: è dovuta alla posizione di un corpo in un campo di forze

$$E_p = mgh$$

Es: Energia potenziale dovuta al campo gravitazionale

Altri campi di forze generano diverse funzioni di energia potenziale



- L'unità di misura del sistema SI e' il **Joule** ($1.00 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 1.00 \text{ Joule (J)}$)
- In Chimica alcuni usano ancora le calorie: **1 cal = 4.184 J**

Il **lavoro** è una delle modalità attraverso cui l'energia può essere trasferita dal sistema all'ambiente o viceversa

Se la forza non è costante, si considera il lavoro infinitesimo

$$w = F\Delta x \quad dw = Fdx \quad w = \int_{x_1}^{x_2} Fdx$$

Il lavoro è energia in transito, **non** può essere immagazzinato come tale, esiste **SOLAMENTE** durante il processo in cui viene eseguito

Convenzione del Segno

$w > 0$ se è fatto sul sistema

→ Energia entrante nel sistema

$w < 0$ se è fatto dal sistema

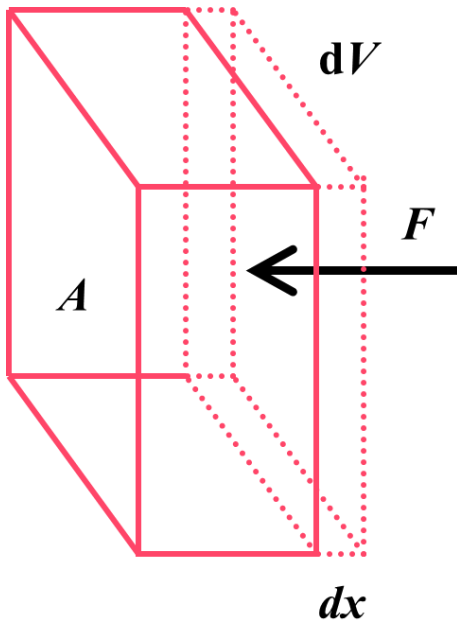
→ Energia uscente dal sistema

Lavoro in Termodinamica

In Chimica molte trasformazioni reazioni coinvolgono gas



La forma di lavoro da considerare è il **Lavoro di espansione di un Gas**



Se un gas si espande contro una forza esterna F per una distanza dx , il lavoro compiuto è $-Fdx$

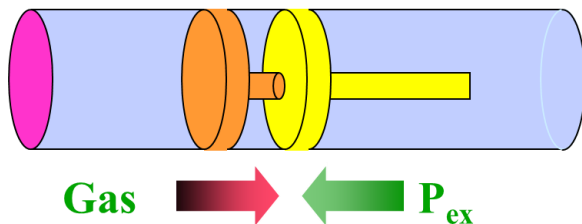
$$\circ \quad dw = -Fdx = -pAdx = -pdV$$

In forma integrale

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Se $P = \text{cost.}$

$$\circ \quad w = -p\Delta V$$



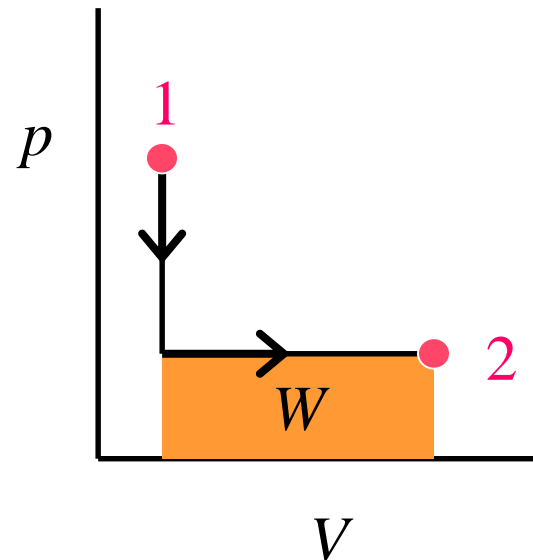
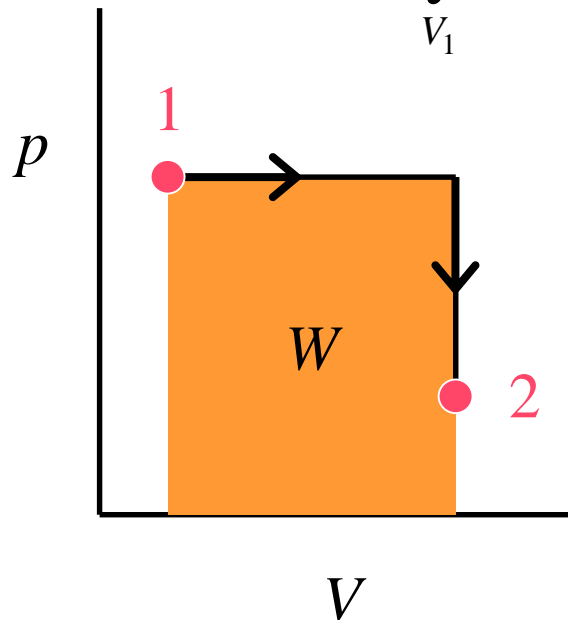
$$dw = -p_{ex} dV$$

Lavoro di espansione di un gas

Interpretazione Grafica del Lavoro di Espansione

- Rappresenta un'area nel piano PV (in modulo)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \text{Area sotto la curva}$$



Il Lavoro dipende dal percorso della trasformazione



Il lavoro **NON** è una funzione di stato

Calore

Altra modalità di scambio di energia tra sistema e ambiente

Il **calore** (q) è **energia trasferita** per effetto di una differenza di temperatura



Esiste SOLAMENTE durante il processo in cui viene scambiato

Come il lavoro, il calore non è una funzione di stato

Non si può parlare di lavoro o calore contenuto in un corpo ma solo di **energia** contenuta

Convenzione del Segno

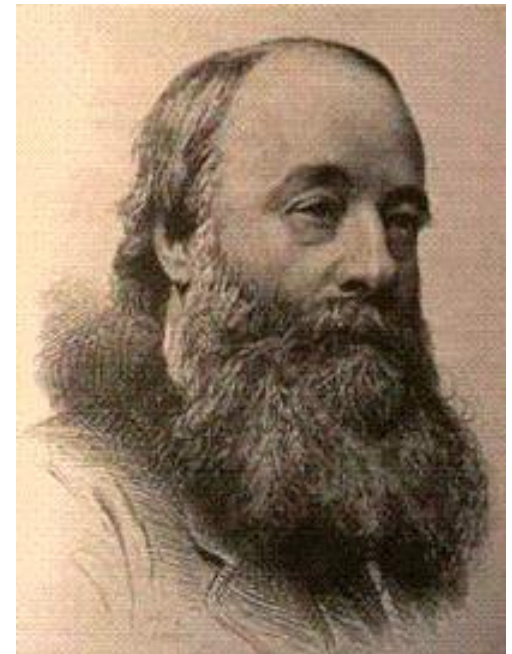
- Per convenzione, Lavoro e Calore sono **negativi** se diminuiscono l'energia del sistema, positivi se l'aumentano
- **Lavoro**
 - ▶ > 0 se e' fatto sul sistema
 - ▶ < 0 se e' fatto dal sistema
- **Calore**
 - ▶ > 0 se e' assorbito dal sistema
 - ▶ < 0 se e' emesso dal sistema

I Principio della Termodinamica

Principio di Conservazione dell'Energia:

L'Energia dell'Universo è costante

- Il riconoscimento e l'enunciazione del principio universale della conservazione dell'energia è dovuto principalmente a James Prescott Joules (1818-1889), birraio e appassionato di scienza.



Energia Interna

Ogni particella presente in un sistema ha un'energia potenziale e un'energia cinetica



L'**Energia Interna** di un sistema è la somma dell'energia cinetica e potenziale molecolare di tutte le particelle che lo costituiscono

I processi termodinamici comportano esclusivamente variazioni dell'energia interna di un sistema

U è una funzione di stato



In una trasformazione: $\Delta U = U_f - U_i$

L'Energia interna è una grandezza estensiva

Una variazione dell'energia del sistema è sempre accompagnata da una variazione opposta dell'energia dell'ambiente

I Principio della Termodinamica

Un sistema può scambiare energia con l'ambiente mediante

- Calore scambiato
- Lavoro eseguito (dal sistema o dall'ambiente)

I Caso:

Assenza di scambio di calore ($q=0$)
Viene compiuto solo lavoro sul sistema

$$w > 0$$

$w > 0$ \leftrightarrow Energia entrante nel sistema: $U_f > U_i$ \leftrightarrow $\Delta U > 0$

$$\Delta U = w$$

Caso generale:

II Caso:

Viene fornito solo calore al sistema ($q > 0$), senza compiere lavoro ($w=0$)

$q > 0$ \leftrightarrow Energia entrante nel sistema: $U_f > U_i$ \leftrightarrow $\Delta U > 0$

$$\Delta U = q$$

Bilancio Energetico

$$\Delta U = q + w$$

Energia interna ed entalpia

Per un processo in cui l'unico lavoro è quello di espansione si ha:

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

A volume costante

$$\Delta U = q_v$$

A volume costante il calore scambiato corrisponde alla variazione di energia interna ΔE

A pressione costante

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

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

Poiché $\Delta U = U_2 - U_1$ e $\Delta V = V_2 - V_1$

$$q_P = U_2 - U_1 + (PV_2 - PV_1)$$

$$q_P = U_2 + PV_2 - (U_1 + PV_1)$$

Ponendo $H = U + PV$

$$q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Entalpia e Primo Principio

Per seguire le variazioni energetiche nelle trasformazioni a $P=\text{cost}$ è utile definire la **funzione entalpia** (H):

$$H = U + P V$$

Essendo una combinazione di funzioni di stato, anche l'entalpia è una **funzione di stato**. E' una grandezza estensiva.

La variazione di **entalpia** è uguale al calore in gioco quando la trasformazione avviene a pressione costante

$$\Delta H = q_p$$

Le reazioni chimiche sono comunemente condotte a pressione costante



Charles D. Winters



Charles D. Winters

Calore Scambiato

- Un processo si dice
 - ▶ **Esotermico** se il calore viene emesso **dal** sistema verso l'ambiente
 - ▶ **Endotermico** se il calore viene assorbito **dal** sistema ed emesso dall'ambiente

Variazione di energia nelle reazioni chimiche

- ▶ Una reazione chimica è sempre accompagnata da una manifestazione energetica
- ▶ Il calore sviluppato o assorbito durante una reazione chimica viene definito **calore di reazione** e dipende dalle condizioni in cui viene fatta avvenire una reazione
- ▶ Il calore di una reazione è uguale a quello della reazione inversa con il segno cambiato

Il calore di una reazione è uguale, sia che essa avvenga in un'unica tappa, sia che essa venga condotta in diverse tappe successive



LEGGE DI HESS

Legge di Hess

Poiché H è una funzione di stato, $\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$ e non dipende da come si svolge la reazione

La variazione di entalpia di un processo complessivo è la somma delle variazioni di entalpia delle sue singole tappe (legge di Hess dell'additività delle variazioni di entalpia)

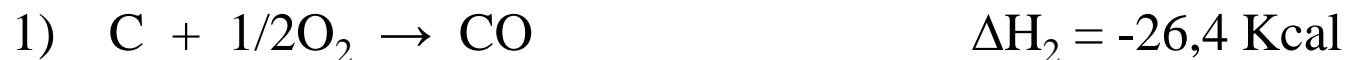
Usando la legge di Hess $\Delta H_{\text{totale}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$ è possibile determinare il ΔH di una reazione chimica utilizzando i ΔH noti delle reazioni chimiche che la compongono

Esempio:

Per la formazione della CO_2 si potrebbe fare avvenire la reazione direttamente



Oppure in due stadi



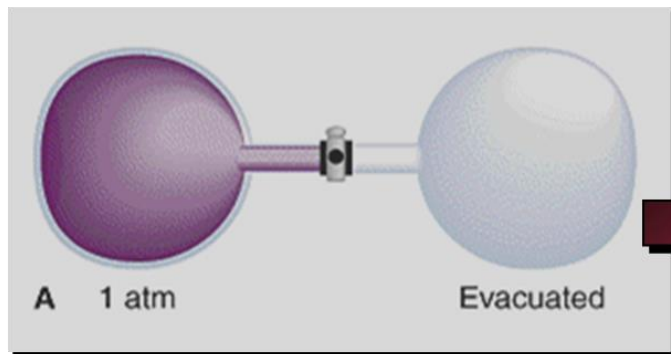
In ogni caso $\Delta H = \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -93,6 \text{ Kcal}$

Processi Spontanei

La **spontaneità** si riferisce alla possibilità che un processo si realizzi, non alla sua velocità (lenta o veloce)

Espansione nel vuoto di un Gas Ideale

Un gas si espande fino a riempire il contenitore Le molecole di un gas non si concentrano mai nell'angolo di un recipiente



Spontanea, ma $\Delta U = 0$

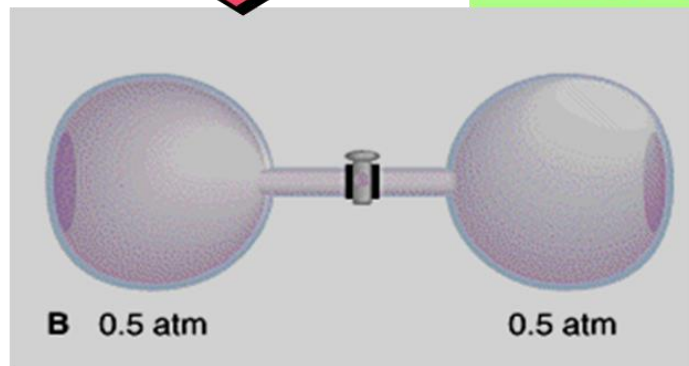
Espansione nel vuoto : $P_{\text{est}} = 0$

$$w=0$$

Sistema isolato:

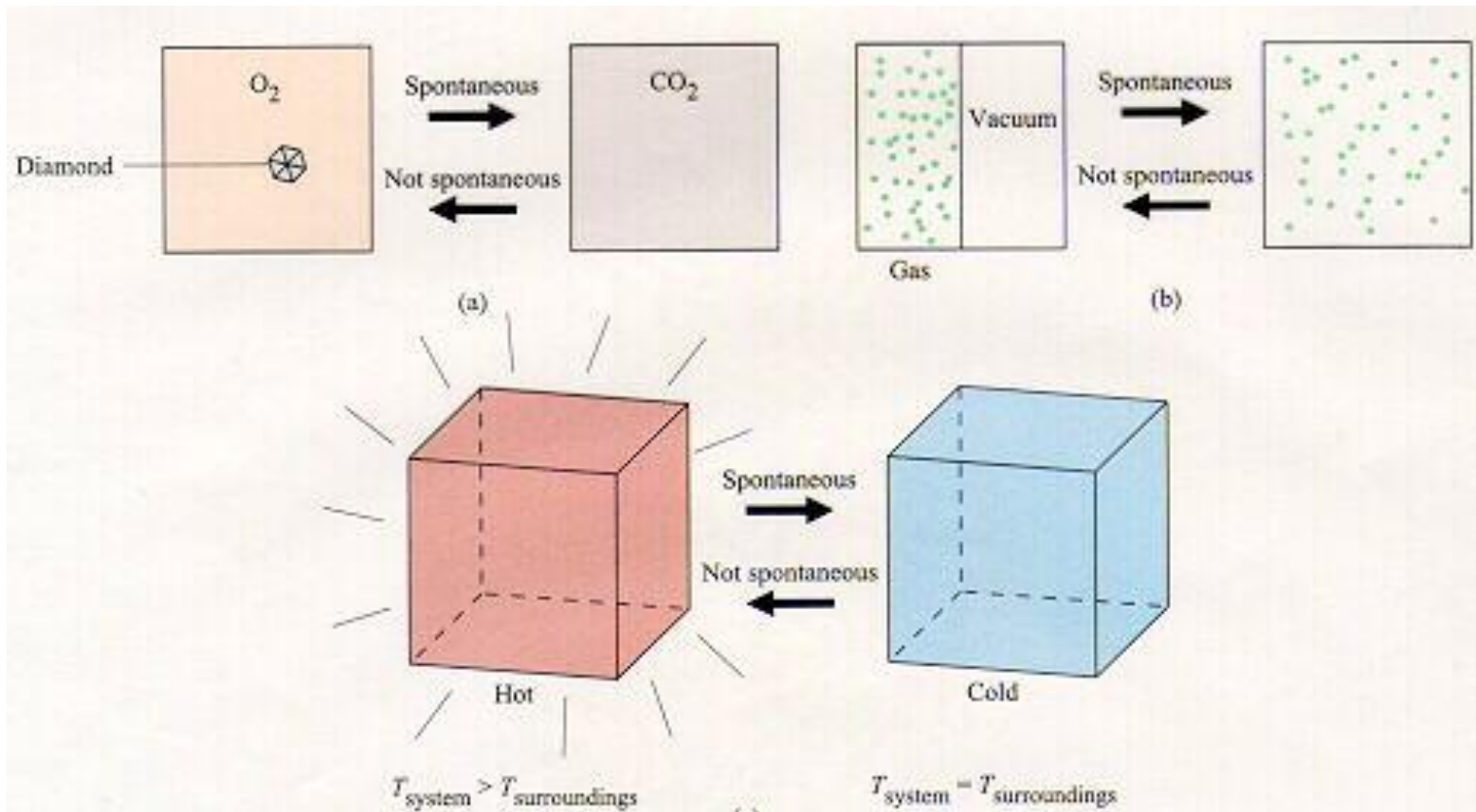
$$q=0$$

$$\Delta U=0$$



Processi non spontanei

È possibile **'forzare'** la natura: comprimere un gas, invertire il verso di una reazione ma si deve **compiere lavoro**



Esempi Processi Spontanei

- Sistema isolato costituito da due corpi a diversa temperatura
- L'esperienza ci dice che il calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo, MAI al contrario

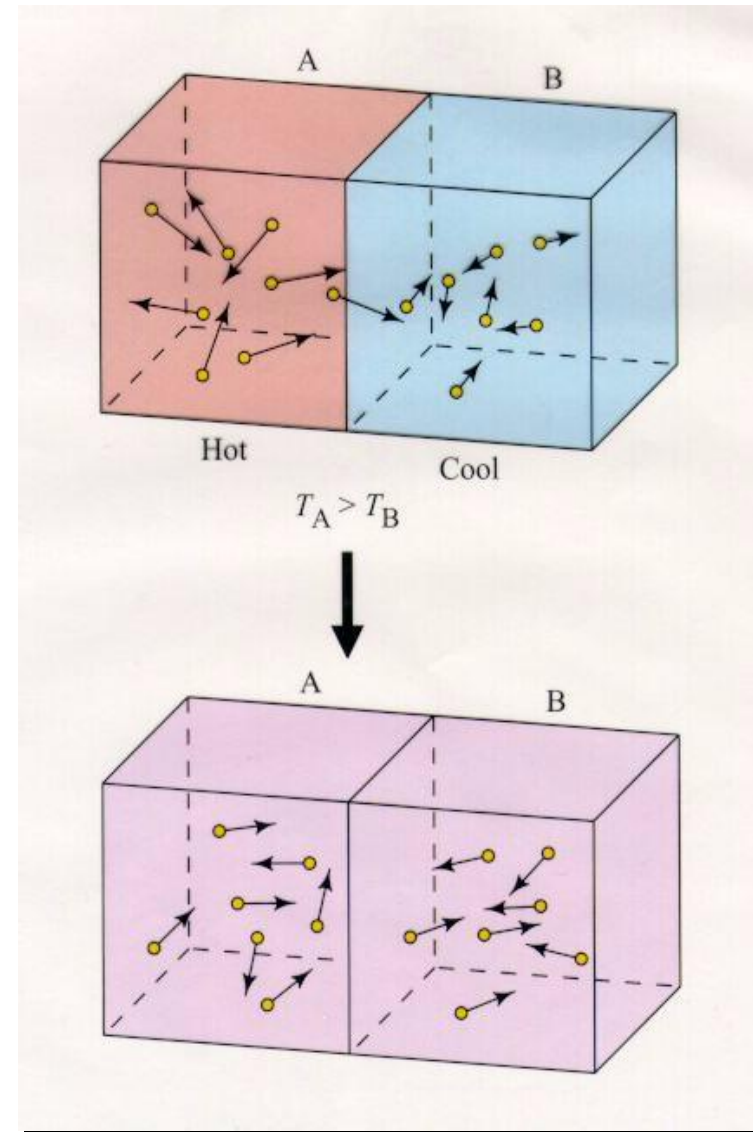
$$\Delta U = 0$$

La conservazione dell'energia
non c'entra!



Il primo principio non è in grado di prevedere il verso di una trasformazione

E' necessario definire un criterio per prevedere la spontaneità di una trasformazione: **II Legge della Termodinamica**



La funzione di stato entropia, S

Le reazioni **spontanee** procedono sempre verso l'aumento del disordine, ovvero verso la dispersione di energia e di materia

Il livello di dispersione dell'energia, cioè il disordine del sistema, può essere espresso per mezzo di una grandezza chiamata entropia, che indichiamo con S e misuriamo in J/K

L'entropia è una funzione di stato: $\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$

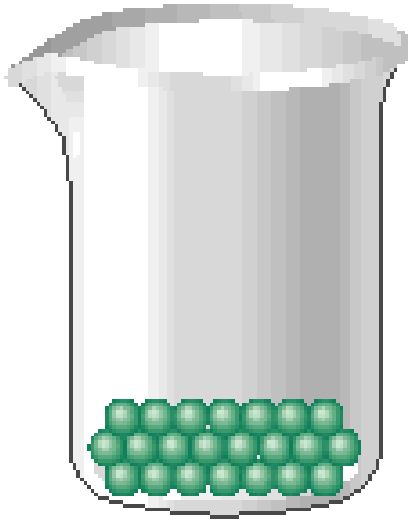
Nel caso particolare di un processo isoterma:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

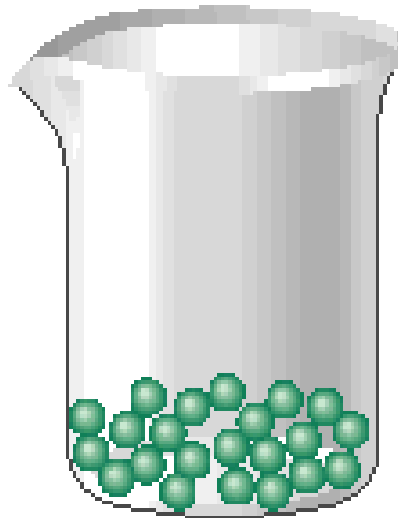
Dove q_{rev} è il calore trasferito in condizioni isoterme se il processo fosse reversibile, diviso per la temperatura

Processi Spontanei

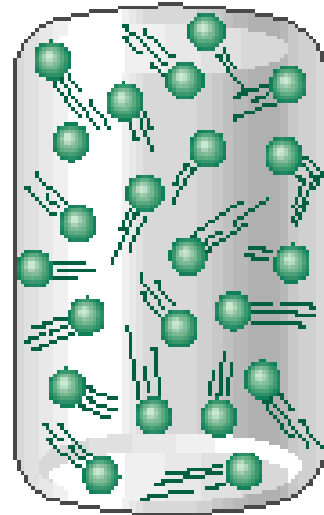
Entropia crescente



Solido Cristallino



Liquido



Gas

$$S(\text{solido}) < S(\text{liquido}) < S(\text{Gas})$$

Processi Spontanei e ΔS_{sist}

Osservazione Sperimentale:

In molte trasformazioni spontanee $\Delta S_{\text{sist}} < 0$



Liquido \longrightarrow Solido

$T < 0^\circ\text{C}$



Per altre trasformazioni spontanee $\Delta S_{\text{sist}} > 0$

Solido \longrightarrow Liquido

$T > 0^\circ\text{C}$



Non è possibile prevedere la spontaneità di una trasformazione considerando solo il ΔS_{sist}

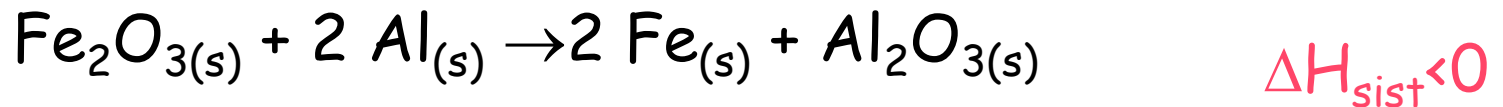
Processi Spontanei e ΔH_{sist}

Osservazione Sperimentale:

- Molti processi spontanei sono endotermici



- Altri processi spontanei sono esotermici



Non è possibile prevedere la spontaneità di una trasformazione considerando solo il ΔH_{sist}

Seconda Legge della Termodinamica

L'entropia di un sistema isolato durante un processo spontaneo aumenta

$$\Delta S_{tot} > 0$$

- L'universo è un sistema isolato



In una trasformazione spontanea l'entropia dell'universo aumenta

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sis} > 0$$

Processi Spontanei

- Un processo è spontaneo se l'entropia dell'Universo aumenta.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

- É scomodo dover esplicitamente tener conto di quello che succede nell'Universo. Sarebbe preferibile concentrarsi solo sul sistema.

Processi Spontanei

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Per un processo a **pressione costante** e a **temperatura costante**, è facile tener conto dei contributi entropici dell'ambiente.

- Consideriamo la pressione costante: $q_p = \Delta H$

ΔH : variazione di entalpia del sistema

$$\Delta H_{\text{amb}} = - \Delta H$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{q_p}{T} = - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$



$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Esprime il criterio di spontaneità solo in base a funzioni di stato del sistema.

Energia di Gibbs

- Introduciamo la funzione

$$G = H - TS$$

G = energia di Gibbs ('energia libera')

- Per una variazione finita, a T e P costanti:

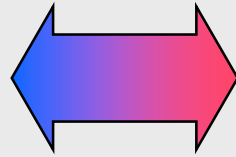
$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S_{\text{tot}}$$

- Se il processo è spontaneo: $\Delta S_{\text{tot}} > 0 \iff \Delta G < 0$

Il verso di svolgimento dei processi spontanei è quello in cui si registra la **diminuzione dell'energia libera**

Energia di Gibbs e Spontaneità

$$\Delta G < 0$$



$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

ΔG fornisce la direzione del processo

A Temperatura e pressione costante

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

- $\Delta G < 0$ - processo spontaneo
- $\Delta G > 0$ - processo non spontaneo (spontaneo nella direzione opposta)
- $\Delta G = 0$ - sistema in equilibrio

Contributi al ΔG

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs
 - ▶ Entropico (ΔS)
 - ▶ Entalpico (ΔH)

ΔH ΔS ΔG

-	+	-	Processo spontaneo per ogni T
-	-	?	Processo spontaneo a basse T
+	+	?	Processo spontaneo ad alte T
+	-	+	Processo mai spontaneo per qualsiasi T

Interpretazione molecolare dell'entropia

- La **Termodinamica Classica** classifica gli stati in base alle caratteristiche macroscopiche: P, V, T
- E' possibile caratterizzare lo stato di un sistema attraverso una descrizione microscopica: definizione di posizione e momento di ogni particella del sistema (**Termodinamica Statistica**)

Microstato: posizione e momento di ogni particella

Macrostato: (p, V, T)

- **Osservazione**: In un sistema gassoso all'equilibrio, posizione e momento delle particelle costituenti variano istante per istante senza far registrare variazioni dello stato macroscopico



Esistono **più stati microscopici** consistenti con lo **stesso stato macroscopico**

- **Molteplicità**: numero di microstati corrispondenti ad un unico macrostato

Entropia e Probabilità

La Natura procede spontaneamente verso gli stati che hanno maggior probabilità di esistenza.



L'Entropia tende spontaneamente ad aumentare

Teoricamente:

Epitaffio di Boltzmann:

$$S = k \ln W$$

W: molteplicità (probabilità); k: costante di Boltzmann

Ordine e Disordine

- Esistono due distinti stati macroscopici associabili ad un mazzo di carte:

ORDINATO



Numero di microstati consistenti: 1
Disposizione delle carte in una determinata sequenza



MENO
PROBABILE

DISORDINATO



Numero di microstati consistenti: molteplici
Esistono molte sequenze casuali di carte



PIU'
PROBABILE

Ordine, Disordine e Probabilità

- Maggiore è il numero di stati microscopici associabili ad un determinato stato macroscopico

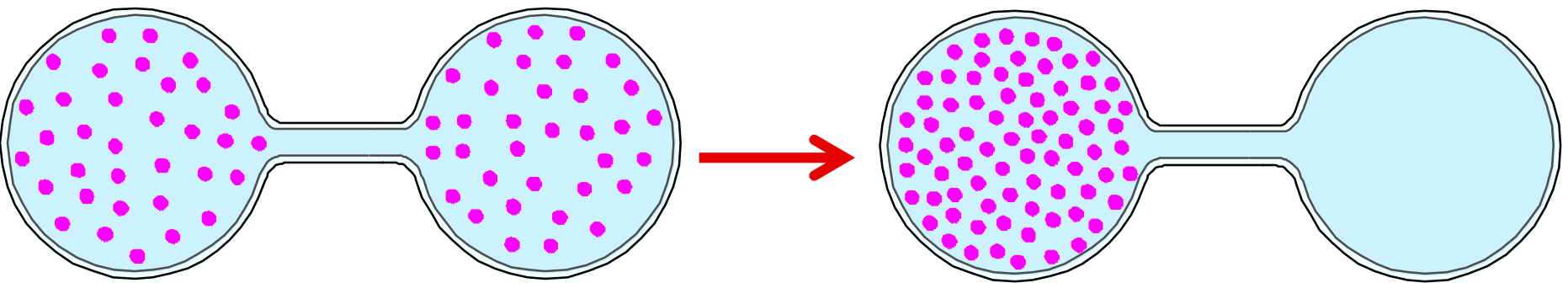
Maggiore è il disordine dello stato

Maggiore è la probabilità di realizzazione dello stato

La Natura procede spontaneamente verso gli stati che hanno maggior probabilità di esistenza.

Espansione libera di un Gas

- Un gas si espande nel vuoto perche' lo stato macroscopico finale ha un maggior numero di stati microscopici a sua disposizione



*Estremamente
probabile!*

$$\text{Prob.} = 1/2^N$$

*Estremamente
improbabile!*

Seconda Legge della Termodinamica

- Versione microscopica:

Un sistema isolato con molte molecole, evolvera' verso il macrostato con la piu' grande molteplicita' e quindi col massimo disordine

- Versione macroscopica:

Esiste una funzione di stato chiamata Entropia (simbolo S) che descrive i processi spontanei

Un sistema isolato evolve per raggiungere uno stato di massima entropia

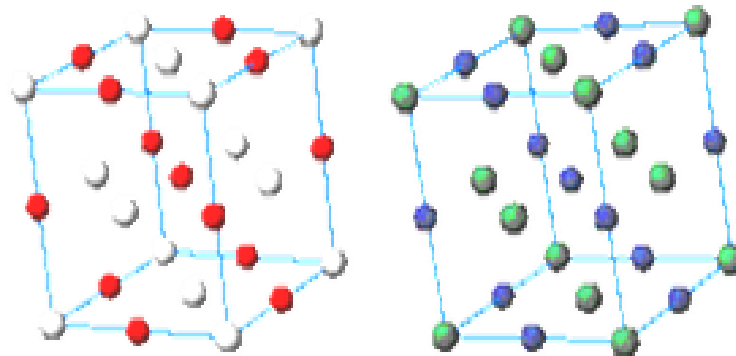
III Legge della Termodinamica

$$S(T=0)$$

- In un cristallo perfetto gli atomi o gli ioni formano un reticolo regolare ed uniforme.
- Per $T = 0$ K, tutto il moto termico si è smorzato,
- Esiste un solo arrangiamento microscopico (molteplicità=1)

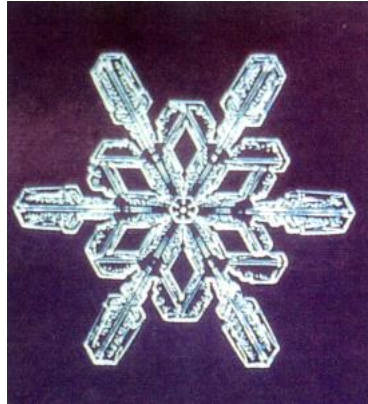
Ordine massimo !

$$S = k \log(W) = k \log(1) = 0$$



III Legge della Termodinamica

l'Entropia di un cristallo perfetto a 0 K è 0



- A differenza delle Entalpie, le entropie hanno una scala assoluta, grazie alla Terza Legge