

**Appunti tratti dal corso di Chimica tenuto dalla
prof.ssa E. Vismara per gli studenti dei D.U. in
Ing. Elettronica, Informatica, Biomedica, delle Telecomunicazioni
A.A. 1999-2000**

2. Termodinamica.



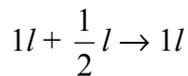
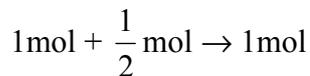
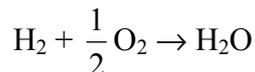
I gas

Volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di particelle.

Teoria dei gas ideali. In condizioni di estrema rarefazione e ad alta temperatura tutti i gas si comportano allo stesso modo come se fossero ideali.

In queste condizioni la probabilità di urto tra le diverse molecole è estremamente bassa, inoltre negli urti tra molecole e contenitore non avviene scambio di energia (urti elastici). Moli di gas diversi occupano uguali volumi con diversi pesi, a seconda della massa (peso) molecolare.

Es. $1 \text{ mole} \rightarrow 6,02 \cdot 10^{23}$ particelle (numero di Avogadro: N_a)



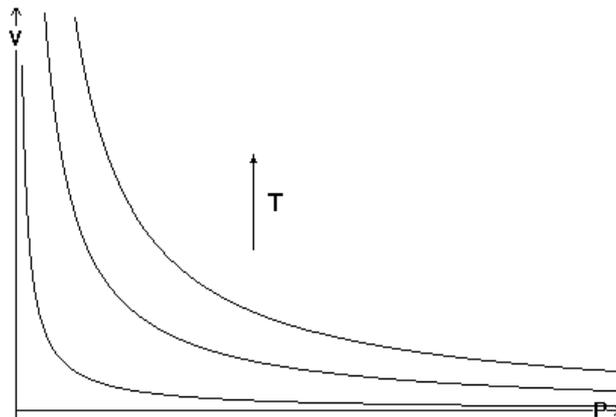
Per grandezze termodinamiche si intendono grandezze macroscopiche quali pressione, volume e temperatura. È possibile mettere in relazione queste tre grandezze attraverso l'equazione di stato dei gas ideali:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Dove R è la costante universale dei gas o costante di Boltzmann: $R = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

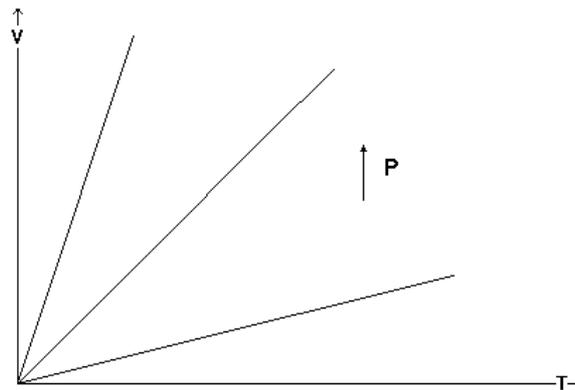
Le trasformazioni termodinamiche di maggior interesse per la chimica sono quelle isoterme e isobare.

1. Isoterme



per n moli: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \text{cost.}$

2. Isobare



per n moli: $\frac{V}{T} = \frac{n \cdot R}{P} = \text{cost.}$

Nei miscugli gassosi i gas si mescolano in tutte le proporzioni possibili. In un miscuglio la pressione totale è data dalla somma dei contributi parziali dei singoli gas, e lo stesso varrebbe per il volume.

$$P = \sum p_i$$

$$V = \sum v_i$$

La pressione parziale di un gas all'interno di un miscuglio è data dalla pressione del gas come se avesse a disposizione per sé tutto il volume occupato dal miscuglio. Il contributo di ogni singolo gas è proporzionale al numero di moli.

$$p_i V = n_i RT \quad \text{generico miscuglio con i due gas} \quad \left\{ \begin{array}{l} p_1 V = n_1 RT \\ p_2 V = n_2 RT \end{array} \right.$$

Sommando le due equazioni si ottiene: $(p_1 + p_2)V = (n_1 + n_2)RT$

Si ha dunque che in un miscuglio vale la relazione: $PV = \sum n_i RT$ come se fosse composto da molecole uguali. Se andiamo invece a dividere le equazioni otteniamo:

$$\frac{p_1 V}{p_2 V} = \frac{n_1 RT}{n_2 RT} \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Il rapporto tra le moli è uguale al rapporto tra i contributi delle pressioni. Si può fare lo stesso prendendo in considerazione i rapporti tra i contributi di volume nel miscuglio.

$$v_i P = n_i RT \quad \text{generico miscuglio con i due gas} \quad \left\{ \begin{array}{l} v_1 P = n_1 RT \\ v_2 P = n_2 RT \end{array} \right.$$

Dividendo le due equazioni si ottiene $\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2}$ dunque il rapporto tra le moli è uguale

al rapporto tra i contributi dei volumi dei due gas. In conclusione abbiamo che

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Si può anche individuare il contributo percentuale dei singoli gas nel miscuglio ottenendo che i contributi percentuali di pressione e volume sono uguali alla percentuale di moli:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{v_i}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

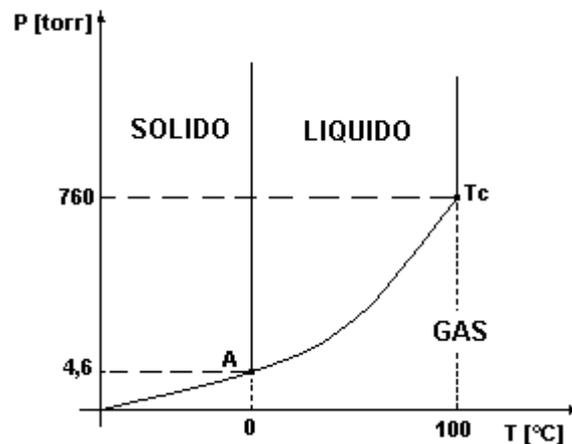
es. Se un gas è presente per l'80% nel miscuglio (moli) esso contribuirà per l'80% di volume e per l'80% di pressione.

I contributi si possono individuare facilmente definendo la frazione molare $\chi = \frac{n_i}{\sum n_i}$;

in tal modo ad esempio si ha che $p_i = \chi P$.

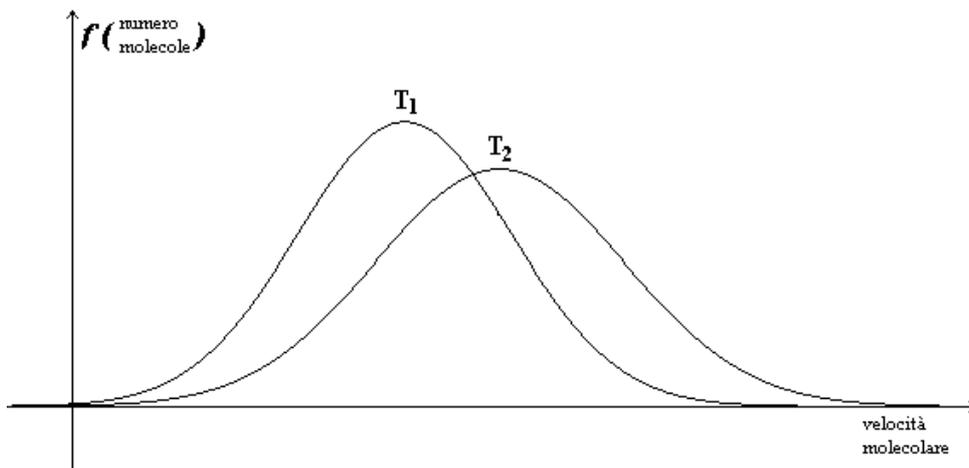
I diagrammi di stato descrivono il variare dello stato di aggregazione in funzione della pressione e della temperatura.

Diagramma di stato dell'acqua:



La curva rappresenta lo stato di equilibrio tra fasi diverse. Il punto A è detto punto triplo perché in esso esiste un equilibrio tra tutte e tre le fasi liquido-solido-gas. La temperatura critica T_c è la temperatura al di sopra della quale non è più possibile ottenere da un gas un liquido per compressione. Nell'acqua il legame a ponte di idrogeno esiste solo se le molecole sono sufficientemente vicine, per cui superata una certa distanza dovuta all'agitazione termica il legame non si può più verificare. Da una certa temperatura in poi per quanto si possa comprimere il vapore acqueo esso non tornerà allo stato liquido. Andiamo ora a giustificare il fenomeno.

Le curve gaussiane descrivono la distribuzione dell'energia cinetica di un gas in funzione della temperatura.



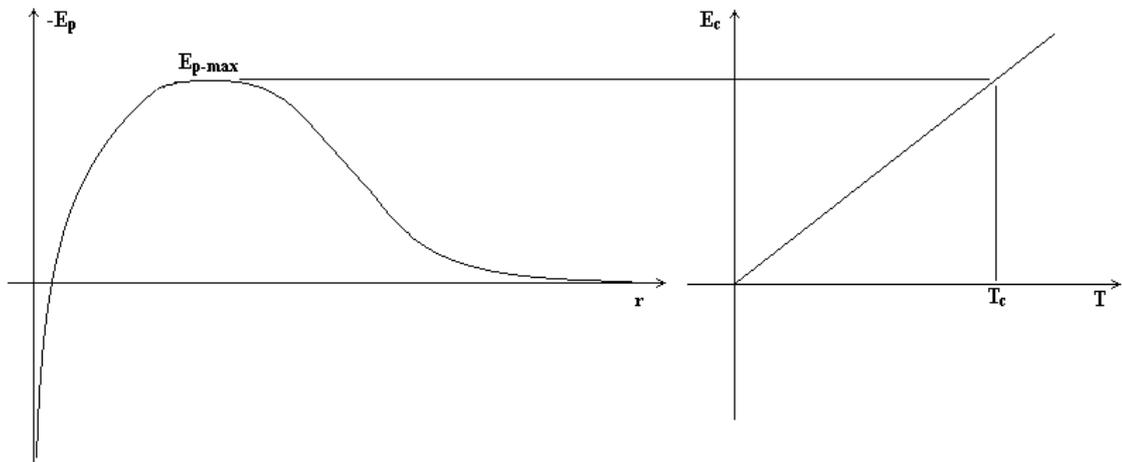
L'area sottesa alla curva rappresenta il numero totale di molecole, per cui l'area delle due curve per T_1 e T_2 (con $T_1 < T_2$) deve rimanere costante. Si noti che aumentando la temperatura la curva si "appiattisce" a causa dell'aumento della velocità media delle particelle. Si ricordi che per un atomo vale la relazione:

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{cinetica}} + E_{\text{potenziale}}$$

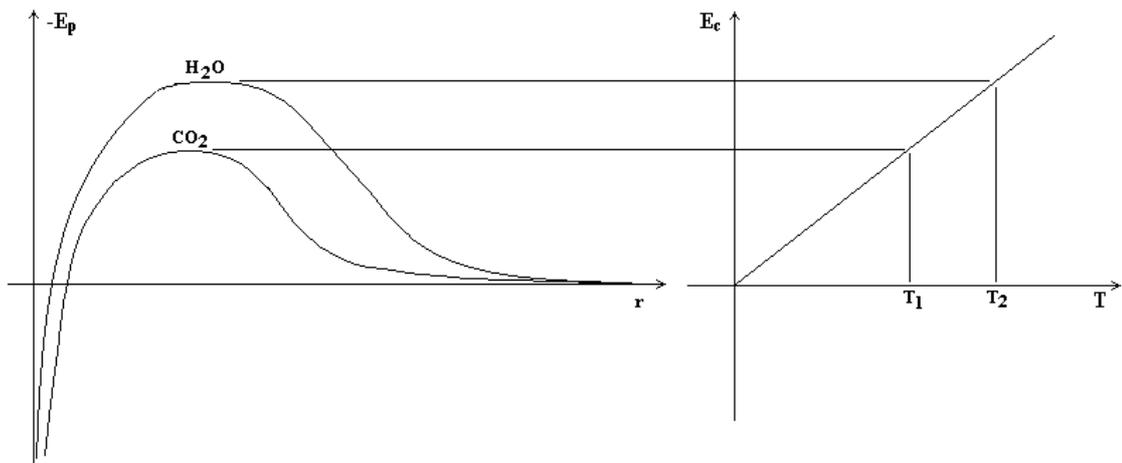
Dove l'energia potenziale deriva dai legami e quindi dalle interazioni tra le molecole. Definendo q come il rapporto tra energia cinetica ed energia potenziale

$$q = \frac{E_{\text{cin}}}{|E_{\text{pot}}|}$$

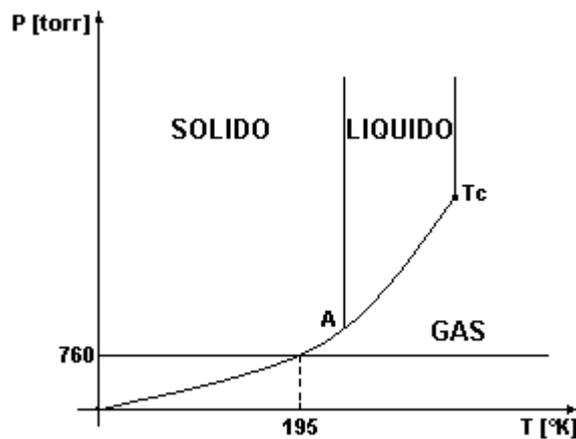
abbiamo che nei gas $q \gg 1$ poiché le molecole hanno una grande libertà di movimento. L'energia potenziale è funzione del legame e quindi della distanza tra i nuclei dei diversi atomi ($E_{\text{pot}} = f(r)$), mentre l'energia cinetica è funzione della temperatura ($E_{\text{cin}} = g(T)$). Si possono porre in relazione le curve caratteristiche delle due funzioni E_{cin} e $-E_{\text{pot}}$ (il segno dipende dalla sua opposizione al movimento).



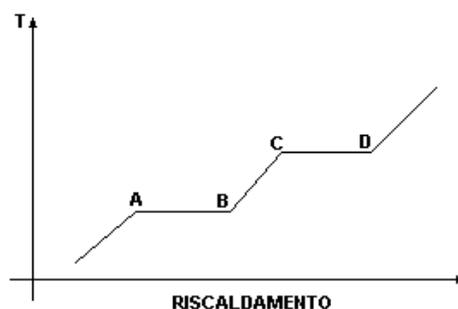
Si noti che, mentre l'energia potenziale ha un picco massimo per poi tendere a 0, l'energia cinetica non ha un limite in quanto cresce linearmente rispetto alla temperatura. Ciò comporta che superata una certa temperatura (temperatura critica T_c) mentre l'energia cinetica continua ad aumentare, l'energia potenziale non può contrastarla neanche se si diminuisce la distanza tra le molecole (ad es. per compressione). La temperatura critica dipende unicamente dalle proprietà chimiche della sostanza in esame. Confrontiamo ora le funzioni E_{cin} e E_{pot} di H_2O e CO_2 .



Come si può notare dal grafico la temperatura critica dell'anidride carbonica è minore di quella dell'acqua, questo perché l'energia potenziale massima dell'H₂O è maggiore di quella della CO₂.



L'anidride carbonica a 25°C è un gas mentre sublima (gas→liquido) a -78°C. In condizioni ambientali standard (P=1atm) la CO₂ non esiste allo stadio liquido ma solo allo stato gassoso e solido (ghiaccio secco). La temperatura critica dell'acqua è più del doppio di quella dell'anidride carbonica nonostante il peso molecolare della prima sia maggiore. Questo fenomeno può essere spiegato analizzando i legami intermolecolari. La CO₂ è una molecola che non crea legami fortemente elettrostatici, ma è invece un dipolo indotto in quanto due molecole vicine cercano di arrivare in una condizione di equilibrio elettrostatico modificando la propria densità elettronica formando in tal modo deboli dipoli che creano un legame intermolecolare. L'acqua è invece una molecola fortemente polare poiché è un dipolo permanente e che quindi genera forti legami intermolecolari dovuti anche al legame ad idrogeno. Andiamo a vedere come avviene il cambiamento di stato in funzione del riscaldamento.



A-B : fusione

C-D : ebollizione

L'energia che si fornisce alla sostanza sotto forma di calore è a discapito dell'energia potenziale in quanto le vibrazioni delle molecole diventano talmente forti da rompere i legami provocando in tal modo il cambiamento dello stato di aggregazione. Quando tutti i legami sono stati spezzati, il passaggio di stato è avvenuto, allora la temperatura può ricominciare a risalire.

Formulazione sperimentale della I legge della termodinamica.

Durante ogni variazione l'energia viene conservata e variata nella forma. L'oggetto del nostro studio come parte limitata dell'ambiente si chiama *sistema* che nel nostro caso è il reattore in cui avviene il processo chimico. L'*ambiente* è definito come l'insieme dei sistemi con cui il sistema chimico preso in considerazione può scambiare energia. Un sistema si dice isolato se non può scambiare energia con l'ambiente. Poiché l'energia viene conservata nei processi chimici può essere riconosciuta sotto diverse forme. L'energia può essere scambiata parte sotto forma di calore, parte sotto forma di lavoro:

$$\Delta E_{\text{sistema}} = q - L$$

dove +q è il calore assorbito dal sistema mentre +L è il lavoro fatto dal sistema. Il segno negativo dipende dal fatto che l'osservazione è fatta nei confronti dell'ambiente. Un sistema immagazzina energia se se assorbe calore o se subisce un lavoro o anche entrambe contemporaneamente. Se $q > 0$ e $L < 0$ allora $\Delta E > 0$. L'energia ceduta o assorbita nei processi chimici proviene dalla formazione o dalla rottura di legami chimici e dalle risultanti variazioni di energia potenziale. Lavoro e calore non sono proprietà di un sistema ma i mezzi attraverso i quali l'energia viene trasferita quando avviene una variazione. Di interesse nei processi chimici non è l'energia assoluta ma le variazioni di energia:

$$\Delta E = E_{\text{TOT}}(\text{prodotti}) - E_{\text{TOT}}(\text{reagenti}) = [(E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}})_{\text{prodotti}}] - [(E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}})_{\text{reagenti}}]$$

E' da ricordare che l'energia dei nuclei non varia nei processi chimici. Di variazioni energetiche ΔE si occupa la **termodinamica**: a livelli macroscopici non è richiesta una visione microscopica degli eventi chimici per cui non è necessario conoscere i mutamenti atomici.

Distinzione calore/lavoro. Il lavoro è l'energia trasferita tra il sistema ed il suo ambiente per mezzo di un collegamento meccanico, mentre il calore è l'energia trasferita a causa di una differenza di temperatura.

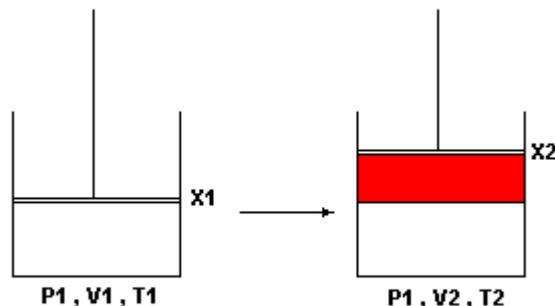
L'energia interna di un sistema è una funzione di stato e caratterizza il sistema in modo univoco.

Es. $A + B \rightarrow C + D$

$$\Delta E = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}} = E_A + E_B - (E_C + E_D)$$

- ΔE : ambiente \rightarrow sistema
- ΔE : sistema \rightarrow ambiente

Il lavoro chimico può consistere in una espansione, ovvero può essere il risultato di una variazione di volume nei sistemi presi in considerazione, ed è legato al prodotto PV. Analizziamo ora un caso tipico di espansione di un gas contro una forza esterna costante (pressione atmosferica).



Questa è una trasformazione isobara in cui fornendo calore al sistema il gas si espande ($T_2 > T_1$) provocando uno spostamento del pistone $\Delta x = x_2 - x_1$. Poiché esiste uno spostamento (grandezza meccanica) ci sarà un lavoro:

$$L = F \cdot S = F_{esterna} \cdot \Delta x = \frac{F_{esterna}}{A} (A \cdot \Delta x) = \Delta(P \cdot V) \Big|_{P=cost} = P \cdot \Delta V$$

A è la superficie del pistone per cui F/A è la pressione atmosferica mentre $A \cdot \Delta x$ è il volume espanso. Per la prima legge della termodinamica $\Delta E = q - P \Delta V$ poiché l'espansione avviene a pressione costante (pressione atmosferica).

Si può definire ora la funzione di stato **Entalpia**:

$$H = E + P \cdot V$$

Dove E è l'energia interna del sistema. L'entalpia è un'equazione di stato per cui ogni qualvolta ci sarà una trasformazione del sistema ci sarà una modifica dell'entalpia.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + P \cdot \Delta V = Q_p - P \cdot V_1 + P \cdot V_2$$

dove Q_p è il calore scambiato a pressione costante. Si può dunque descrivere un sistema che ha subito variazioni termodinamiche in termini di variazioni di entalpia.

Es. Analizziamo la decomposizione termica di un solido:



In questa reazione si può misurare una variazione di entalpia pari a:

$$\Delta H = 26 \text{ Kcal}$$

I dati dell'esperimento sono: $T=900 \text{ K}$; $P=1 \text{ atm}$; $V_{\text{MgCO}_3} = 0,028 \text{ l}$; $V_{\text{MgO}} = 0,011 \text{ l}$

$$\Delta(PV) = \Delta(PV)_{\text{solidi}} + \Delta(PV)_{\text{gas}}$$

$$\Delta(PV)_{\text{solidi}} = P (V_2 - V_1) = -0,017 \text{ l} \cdot \text{atm} = -0,41 \text{ cal}$$

$$\Delta(PV)_{\text{gas}} = \Delta n \cdot R \cdot T = 1 \cdot 1,98 \cdot 900 = 1780 \text{ cal}$$

$$\Delta E = \Delta H - P \cdot \Delta V = 24200 \text{ cal}$$

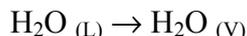
N.B. Δn è la variazioni di moli tra prodotti e reagenti gassosi, mentre

$$R = 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Come si può notare dall'esempio la differenza numerica tra ΔH e ΔE è relativamente piccola. La facilità di misurazione dell'entalpia fa sì che i sistemi si studino utilizzando le variazioni di entalpia piuttosto che le variazioni di energia. A pressione costante la variazione di entalpia coincide col calore scambiato tra il sistema e l'ambiente.

- $\Delta H > 0$ il sistema assorbe calore dall'ambiente → **reazione endotermica**
- $\Delta H < 0$ il sistema cede calore all'ambiente → **reazione esotermica**

Es. Si studia ora il processo di evaporazione dell'acqua calcolando la variazione di energia ΔE riferita a 1 mole. I valori sperimentali sono: $\Delta H_{\text{VAP}} = 9820 \text{ cal/mol}$; $V_L = 1,04 \text{ ml}$; $V_V = 1,68 \text{ l}$; $T = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$. Si sa inoltre che per l'acqua 1 mole sono 18 grammi.



$$\Delta V = V_V - V_L = 30,2 - 30,18 \cong 30,2 \text{ l}$$

Il ΔV viene approssimato al volume della fase vapore poiché il volume della fase liquido è trascurabile.

$$\Delta H_{\text{VAP}} = \Delta E + P \cdot V_V = \Delta E + n \cdot R \cdot T = \Delta E + 1 \cdot 1,987 \cdot 373 = \Delta E + 741 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = \Delta H_{\text{VAP}} - 741 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 9080 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Il prodotto $P \cdot \Delta V = 741 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ è l'energia usata nell'espansione da liquido a gas (lavoro fatto

contro la pressione atmosferica), mentre ΔE è una variazione dell'energia interna. Il 7,5% del calore assorbito è servito a vincere la pressione atmosferica. Proviamo ora ad interpretare questi dati nel passaggio da uno stato di aggregazione all'altro. Negli intervalli di tempo in cui la temperatura rimane costante l'energia interna aumenta rompendo i legami intermolecolari. Avremo quindi una variazione di entalpia ΔH di fusione ed una di evaporazione, dove ΔH finisce per coincidere numericamente con ΔE . Gli stati solido e liquido si somigliano, per cui nella trasformazione da uno stato all'altro la variazione del volume è praticamente nulla, questo comporta che la variazione di entalpia coincide con la variazione di energia interna.

$$\Delta H_{\text{FUS}} = \Delta E_{\text{FUS}} + P \cdot \Delta V$$

$$\Delta V = V_{(L)} - V_{(S)} \cong 0$$

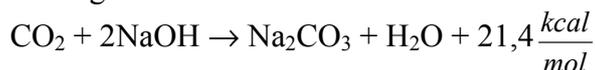
$$\Delta H_{\text{FUS}} \cong \Delta E_{\text{FUS}}$$

	ΔH_{FUS}	ΔH_{EVAP}
H ₂ O	1,44	9,8
C ₆ H ₆	2,35	7,4
NH ₃	1,35	5,6
HBr	0,58	4,2

I valori sono espressi in $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

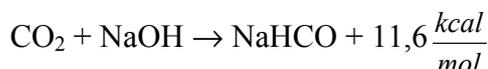
C₆H₆ : benzene
HBr : acido bromidrico

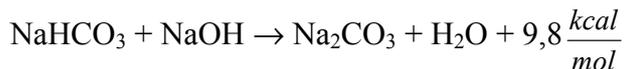
Es. Si consideri la seguente reazione:



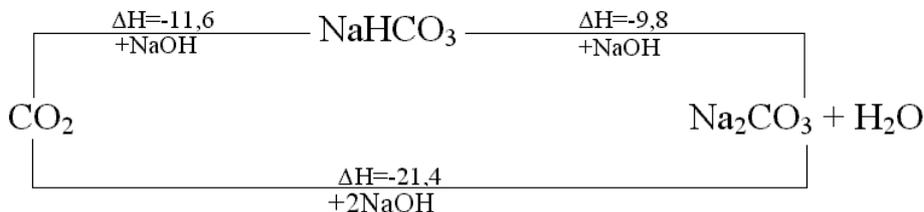
In questa reazione si ha un $\Delta H = -21,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = Q$. Questa reazione può essere vista

come somma di 2 semireazioni:





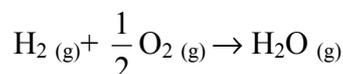
Il primo principio della termodinamica può essere espresso come un ciclo di reazioni chimiche:



Si noti come la funzione di stato ΔH caratterizzi lo stato del sistema indipendentemente da come esso venga raggiunto. In questo caso poi anche il calore scambiato a pressione costante si comporta come una funzione di stato.

Una reazione di formazione è una reazione in cui i composti sono in rapporti tali da ottenere come prodotto un unico composto derivante dai soli reagenti elementari.

Es. Reazione di formazione dell'acqua:



Durante tali reazioni si avranno variazioni di entalpia tipiche per ogni elemento, ad esempio per l'acqua si avrà $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -57,8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Il ΔH°_f è misurato in uno stato

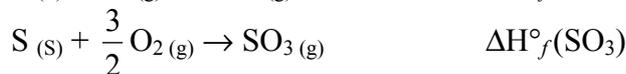
standard che è caratterizzato da una temperatura costante solitamente di 25°C; una pressione costante di 1 atmosfera; una concentrazione dei gas pari a 1 mole-litro e ogni specie deve essere nello stato più stabile (H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 ...). Possono essere forniti dati standard con temperature diverse da 25°C ma sempre con temperature costanti. Per definizione la variazione di entalpia di formazione degli elementi è nulla.



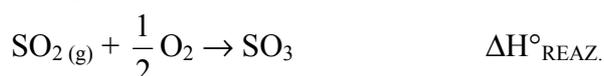
Es. Si vuole calcolare il ΔH° di reazione.



Possiamo considerare le seguenti reazioni di formazione elementari con ΔH°_f noto:



Sommando le due semireazioni otteniamo la reazione di partenza:



Nella reazione si ottiene dunque una variazione di entalpia pari a:

$$\Delta H^\circ_{\text{REAZ.}} = \Delta H^\circ_f(\text{SO}_3) - \Delta H^\circ_f(\text{SO}_2)$$

dove l'ossigeno non compare perché il suo contributo è nullo. Il $\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)$ cambia segno poiché se da destra la reazione è esotermica da sinistra è invece endotermica e viceversa.

Legge di Hess.

$$\Delta H^\circ_{\text{REAZ}} = \sum i \cdot \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum j \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

dove i e j sono i coefficienti stechiometrici.

Es. Si vuole calcolare il ΔH° della seguente reazione:

$$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{REAZ}} = \sum i \cdot \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum j \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reagenti}) =$$

$$= [4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO})_{\text{g}} + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}}] - [0 + 4 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_{\text{g}}] = -904,2 \text{ KJ}$$

La reazione è esotermica poiché $\Delta H^\circ_{\text{REAZ}} < 0$

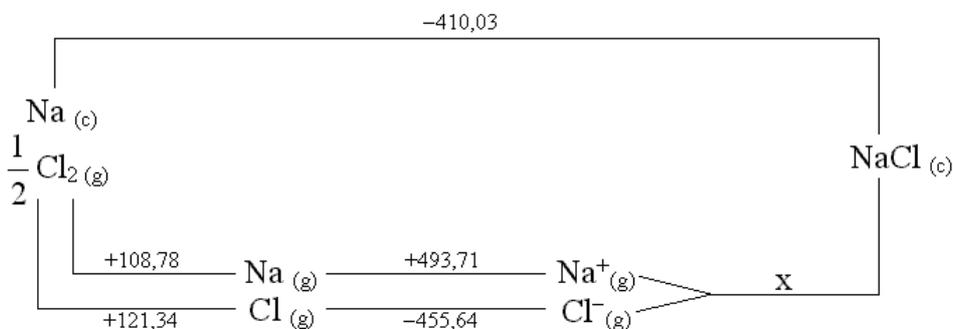
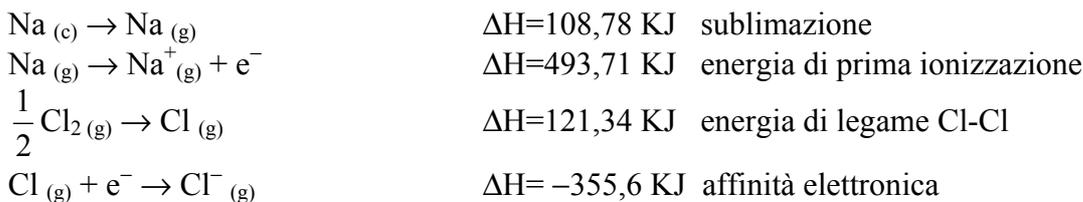
Ciclo di Born-Haber.

Questo particolare processo dimostra la presenza all'interno dei reticoli cristallini di un'energia potenziale chiamata energia reticolare. Prendiamo in esame la seguente reazione:

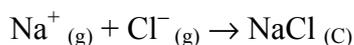


Con (c) si indica lo stato cristallino.

Si procede ora all'analisi delle semireazione grazie alle quali per la legge di Hess dobbiamo giungere alla stessa conclusione. Si tenga presente che anche il passaggio di stato di un elemento comporta una variazione di entalpia di cui tenere conto, come abbiamo già visto in precedenza.



Dall'analisi delle reazioni parziali e dalle loro ΔH ci si accorge dell'esistenza di un'energia reticolare x che differenzia l' NaCl in forma gassosa dall' NaCl in forma cristallina.

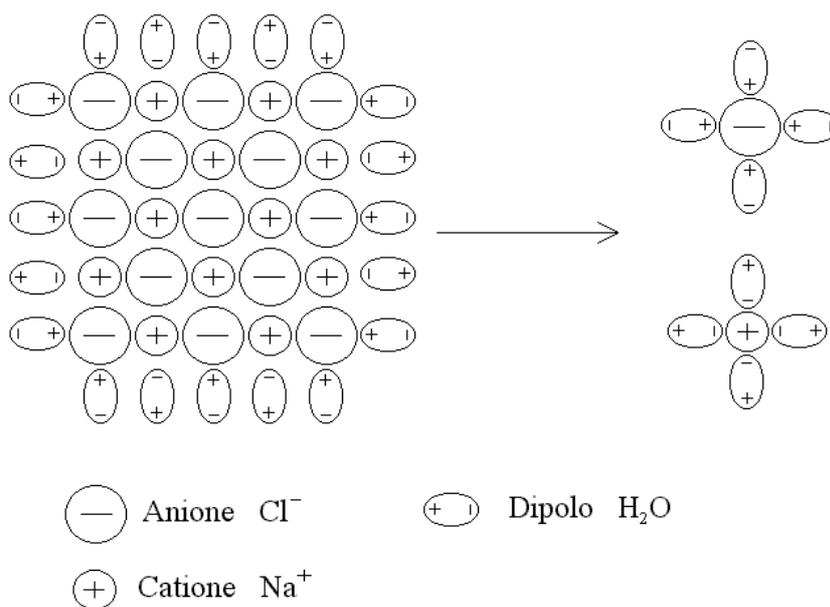


Si determina l'energia x dalla seguente equazione ottenuta dalla legge di Hess:

$$-410,03 = 108,78 + 493,71 + 121,34 - 355,64 + x$$

Energia reticolare: $x = \Delta H^{\circ}_{\text{RET}} = -778,22 \text{ KJ/mol}$

Energia reticolare e calore di vaporizzazione sono la medesima cosa. L'energia reticolare è l'insieme delle interazioni elettrostatiche tra gli ioni Na^+ e Cl^- che attraendosi vicendevolmente si ordinano nella regolare architettura del cristallo, a rendere il bilancio energetico favorevole alla formazione di cloruro di sodio allo stato cristallino a partire da $\text{Na}_{(c)}$ e $\text{Cl}_{2(g)}$. Alla fusione la distruzione del reticolo ionico ha luogo solo parzialmente: i sali fusi si possono rappresentare correttamente come dei reticoli mobili. Allo stato fuso gli ioni si trovano circondati da ioni di segno opposto, ma possiedono una più ampia libertà di moto. È più facile vaporizzare un metallo che un composto ionico poiché il legame metallico è più debole dei reticoli. Cristalli covalenti e ionici hanno un'alta energia di coesione, sono poco volatili e hanno punti di fusione molto alti. I cristalli metallici hanno invece punti di fusione variabili ed una media volatilità mentre i cristalli molecolari hanno bassi punti di fusione e sono molto volatili. Vi sono dei solidi amorfi come il vetro che non hanno una struttura cristallina e sono isotropi come i liquidi. La fusione di questi solidi è in realtà un graduale "rammollimento" dovuto ad una progressiva perdita di viscosità. Il vetro è simile ad un liquido a tutte le temperature ed ha una struttura microscopica sempre disordinata. Osserviamo ora a livello microscopico come il cloruro di sodio possa sciogliersi in acqua pur avendo alta energia di coesione.



I cationi (+) sono più piccoli degli anioni (-). Le molecole polari di H₂O entrano nel reticolo rompendo i legami tra gli ioni, formando così legami tra dipoli e ioni. Andiamo a vedere le variazioni di ΔH di reazione dell' NaCl in soluzione acquosa:



Il ΔH di idratazione esprime il passaggio dall' NaCl gassoso all' NaCl in soluzione acquosa: ΔH^o_{HYD} = -783,4 KJ/mol.

Il I principio della termodinamica esprime il principio di conservazione dell'energia. I gas ideali possiedono solo energia cinetica che può essere espressa in funzione della temperatura: E_{CIN} = f(T). L'energia interna del gas coincide perciò con l'energia cinetica ed è perciò anch'essa funzione della temperatura: E_{INT} ≅ E_{CIN} = f(T). Nei gas in espansione isoterma la variazione di energia interna è nulla (ΔE_{INT}=0) per cui tutto il calore assorbito si trasforma in lavoro (Q=L). La conservazione dell'energia è la condizione minima che deve soddisfare un processo reale.

Introduzione al II principio della termodinamica.

Consideriamo i seguenti esperimenti:

- Esperimento #1. Si considerano 2 recipienti, uno contenente un gas qualsiasi e l'altro completamente vuoto. Una volta messi in contatto i due recipienti, il gas riempie entrambi in modo equo. In tal modo avviene un'espansione irreversibile spontanea del gas; ciò significa che durante questo processo non avviene scambio di calore, lavoro o variazioni di energia interna. Mentre l'espansione del gas è completamente spontanea, la sua compressione non lo è, ed è perciò impossibile tornare alle condizioni iniziali senza compiere un lavoro. Un processo si dice irreversibile se non si può arrestare per piccole trasformazioni.
- Esperimento #2. Due corpi aventi temperature differenti vengono messi a contatto. Avviene un processo spontaneo per cui il corpo a temperatura maggiore si raffredda, mentre il corpo a temperatura minore si riscalda, fino al raggiungimento di una temperatura intermedia d'equilibrio. Il calore non fluisce spontaneamente da un corpo freddo ad uno caldo.

I processi spontanei vanno verso una condizione di equilibrio. Nel primo esperimento la pressione non uniforme nelle varie parti del sistema si evolve fino a pressione uniforme e quindi si arresta il processo perché giunto all'equilibrio. Nel secondo esperimento la temperatura non uniforme nelle varie parti del sistema provocano una sua evoluzione fino al raggiungimento di una temperatura uniforme che rappresenta la condizione di equilibrio. Il secondo principio della termodinamica fornisce indicazioni sulla spontaneità di una reazione.

L'entropia.

Le molecole urtandosi scambiano energia cinetica tra di loro: ne consegue che per uno stesso valore di energia cinetica media E_{CIN} e quindi di temperatura, esiste un numero enorme di microstati rappresentati dalle energie cinetiche di ciascuna particella. Si definisce W il numero di microstati, altrimenti detto probabilità termodinamica. Un numero alto di microstati coincide con un'alta probabilità. Definiamo ora una nuova funzione di stato: l'entropia.

$$S = C \ln W$$

Come già detto il microstato è la situazione in cui si può trovare una particella. S dipende dal numero di microstati e quindi dalla struttura atomica della materia, contrariamente a quanto avveniva per calore, energia ed entalpia che non richiedevano trattazioni microscopiche. C è una costante che esprime le dimensioni dell'energia S. Con un'alta entropia si avrà un elevato numero di microstati possibili, per cui il sistema sarà molto disordinato: l'entropia è una misura del disordine di un sistema. Negli esempi visti si può avere una conferma di quanto detto:

1. distribuzione uniforme del gas nei due recipienti; evento più disordinato (con il numero massimo di microstati), ma anche il più probabile.
2. gas tutto in un recipiente mentre l'altro rimane vuoto; evento più ordinato ma meno probabile.

Es. Consideriamo un solido composto da n molecole biatomiche che formino un cristallo perfetto, quindi con un solo orientamento alla temperatura di 0 K per cui gli atomi non si muovono (totale assenza di energia cinetica).

Numero di microstati: $W = 1$ una sola possibile collocazione nel campione



La massima situazione di ordine coincide col minimo valore di entropia.

Pensiamo ora di aumentare di poco la temperatura in modo tale che le molecole possano avere due possibili orientamenti.



$$S = C \ln 8 \text{ dove } C \text{ è la costante di Boltzman: } C = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

La molecola A–B si trova ora per un tempo uguale in ognuna delle 8 possibili collocazioni di uguale energia. Situazione di massima entropia, massima probabilità, minimo ordine.

Il II principio della termodinamica.

Il secondo principio della termodinamica afferma che una trasformazione spontanea determina un aumento di entropia nel sistema e nell'ambiente, quindi nell'universo. Un'energia "disordinata" porta ad una perdita di energia utile. L'ordine di un sistema si crea a discapito dell'ordine esterno. La spontaneità di una reazione porta quindi ad un aumento del disordine. Un processo irreversibile è un processo spontaneo. In un processo reversibile che definiamo equilibrio, l'entropia rimane costante. Flussi di calore ed espansione di un gas sono processi spontanei che aumentano il disordine e sono eventi che avvengono con alta probabilità.

Riassunto:

- La variazione dell'entropia è giustificabile in termini di comportamento molecolare.

- Ogni proprietà macroscopica osservabile (P, V, T) è una conseguenza degli stati molecolari.
- Proprietà macroscopiche costanti a fronte di un gran numero di stati microscopici che coesistono tra loro.
- Entropia → misura del numero di stati microscopici che costituiscono un dato stato macroscopico.

L'entropia standard S° si riferisce ad una mole di composto allo stato puro ad una temperatura di 25°C e una pressione di 1 atmosfera.

	MOLECOLA	S°
GAS	NH ₃	192
	He	126
	N ₂	191
LIQUIDI	H ₂ O	69,9
	C ₆ H ₆	173,3
SOLIDI	C _{GRAFFITE}	5,7
	C _{DIAMANTE}	2,4
	Cu	33,2

Dalla tabella si può notare la forte correlazione tra entropia struttura molecolare. Le molecole con struttura complessa hanno un'entropia più elevata, poiché hanno una maggiore possibilità di disordine e quindi un maggior numero di microstati possibili. Si può anche osservare che in generale esiste una dipendenza anche tra entropia e stato di aggregazione: più un materiale si avvicina allo stato solido più sarà ordinata la sua struttura grazie ai legami via via crescenti.

H₂O	T [°C]	S°
	0	43,2
	20	69,6
	100	196,9
	200	204,1

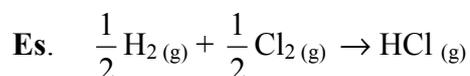
In questa tabella è invece chiara la relazione esistente tra entropia e temperatura. L'aumento della temperatura e quindi dell'energia cinetica, provoca un aumento di disordine nella materia.

In un passaggio di stato di aggregazione l'ambiente subisce una variazione di entropia uguale e contraria a quella del sistema.

Si è detto che in un processo reversibile (di equilibrio) l'entropia rimane costante. Come per l'entalpia si può applicare la legge di Hess anche all'entropia. Si hanno dunque variazioni di entropia ΔS° tipiche per ogni reazione, comprese quelle di formazione:

$$\Delta S^\circ_{\text{REAZ}} = \sum i \cdot S^\circ (\text{prodotti}) - \sum j \cdot S^\circ (\text{reagenti})$$

Per l'entropia di un composto si può parlare in termini assoluti e non in termini di variazioni.



$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{Cl}_2) = 44,6 - 15,6 - 26,6 = 2,4 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2,4 \text{ u.e.}$$

Il sistema è diventato leggermente più disordinato.

Si definisce unità entropica: $1 \text{ u.e.} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Es. $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (CaCO₃: carbonato di calcio)

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3) = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ u.e.}$$

Il carbonato di calcio all'aria aperta si decompone spontaneamente, la sua reazione di decomposizione è dunque molto probabile; difatti si è avuto un sensibile aumento dell'entropia.

Di fronte ad una qualsiasi reazione è possibile prevedere il segno della variazione di entropia, ovvero sapere a priori se il sistema al termine della reazione diverrà più o meno ordinato. Nelle reazioni che avvengono tra solidi e liquidi la variazione di entropia è pressoché nulla ($\Delta S^\circ \approx 0$). Nelle reazioni in cui sono presenti gas e non ci sono variazioni di moli gassose tra prodotti e reagenti si ha ancora una variazione entropica $\Delta S^\circ \approx 0$. Negli altri casi si deve ricorrere al II principio della termodinamica che non è altro che un criterio per stabilire la spontaneità di una reazione chimica (variazione dello stato di un sistema).

REAGENTI \rightarrow PRODOTTI

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{TOT}} &= \Delta S_{\text{REAZIONE}} - \Delta S_{\text{AMBIENTE}} \\ \Delta S_{\text{AMBIENTE}} &= - \frac{Q_{\text{REAZIONE}}}{T} = - \frac{\Delta H}{T} \\ \Delta S_{\text{TOT}} &= \Delta S_{\text{REAZIONE}} - \frac{\Delta H}{T} \end{aligned}$$

Se la reazione è spontanea si ha $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$. L'ordine o il disordine dell'ambiente dipende dallo scambio di calore nella reazione. Si può avere una reazione spontanea che determina un aumento di ordine del sistema.

L'energia libera.

Dopo aver definito ΔE e ΔH si definisce una terza funzione di stato che rappresenta la variazione di energia libera ΔG tipica solo delle reazioni chimiche:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{TOT}} = \Delta H - T \cdot \Delta S_{\text{REAZIONE}}$$

- $\Delta G < 0$ $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$ \Rightarrow reazione spontanea
- $\Delta G = 0$ $\Delta S_{\text{TOT}} = 0$ \Rightarrow reazione reversibile (reazione d'equilibrio)
- $\Delta G > 0$ $\Delta S_{\text{TOT}} < 0$ \Rightarrow reazione **non** spontanea

Se una reazione non è spontanea nel verso REAGENTI \rightarrow PRODOTTI, allora lo sarà nel verso opposto PRODOTTI \rightarrow REAGENTI. È possibile utilizzare una reazione chimica per ottenere del lavoro in quantità non superiore a quella espressa da ΔG .

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S_{\text{R.}}$$

- ΔH termine entalpico
- $T \cdot \Delta S_R$ termine entropico

ΔH e ΔS non risentono delle variazioni di temperatura mentre ΔG sì, ciò significa che la spontaneità di una reazione dipende anche dalla temperatura a cui avviene.

- ΔH :
 - o reazione esotermica: $\Delta H < 0$ favorevole alla spontaneità. Le energie di legame nei prodotti di reazione sono più elevate che nei reagenti;
 - o reazione endotermica: $\Delta H > 0$ sfavorevole alla spontaneità. Le energie di legame nei prodotti di reazione sono meno elevate che nei reagenti;
- $T\Delta S$:
 - o $\Delta S > 0$ reazione disordinante, favorevole alla spontaneità. Il grado di ordine nei prodotti è più basso che nei reagenti;
 - o $\Delta S < 0$ reazione ordinante, sfavorevole alla spontaneità. Il grado di ordine nei prodotti è più elevato che nei reagenti

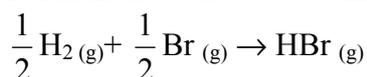
La spontaneità di una reazione risulta quindi dalla somma di due contributi:

- La tendenza del sistema a porsi nella situazione di minima energia potenziale.
- La tendenza del sistema a porsi nella situazione di massimo disordine.

Mentre il ΔH è un valore sperimentale, sul ΔS si possono avanzare delle ipotesi, questo perché è impossibile prevedere l'energia dei legami che si romperanno o formeranno durante la reazione chimica. ΔH e ΔS variano di poco con la temperatura, tanto da poter essere considerati costanti per piccoli intervalli di temperatura. L'energia libera ΔG può dunque essere considerata funzione della temperatura: $\Delta G = f(T) = \Delta H - T \cdot \Delta S$ e visualizzabile tramite una retta di pendenza $-\Delta S$ e termine noto ΔH (valore di ΔG a 0 K). Possiamo studiare ora 4 reazioni prese ad esempio per ogni combinazione di ΔH e ΔS .

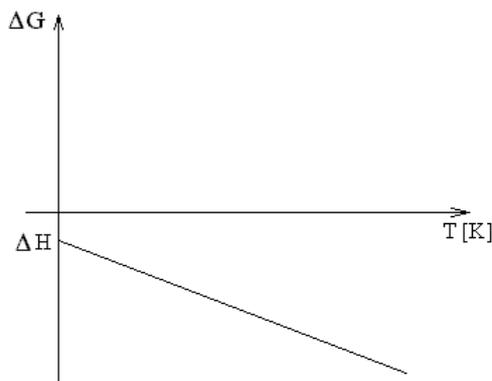
1. Reazione esotermica disordinante.

Formazione dell'acido bromidrico:



$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S = -12,4 - 0,6 = -13 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \quad (\text{massimo lavoro ottenibile})$$

$$\Delta H < 0 ; \quad \Delta S > 0$$



La spontaneità della reazione aumenta all'aumentare della temperatura; questo è il tipo di reazione più favorevole.

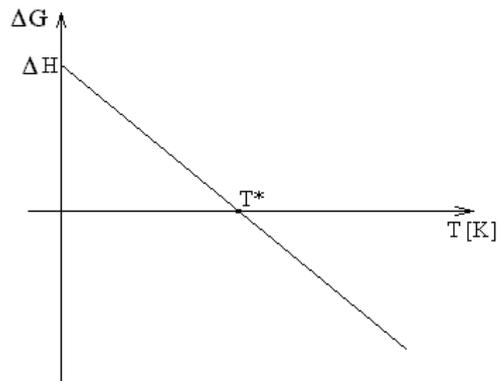
2. Reazione endotermica disordinante



$$\Delta G = 42,5 - 11,5 = 31 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

A 25°C il CaCO₃ non subisce decomposizione poiché è un composto ancora stabile.

$$\Delta H > 0 ; \Delta S > 0$$

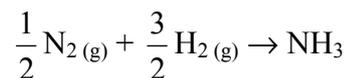


$$T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

- Per $T > T^*$ la reazione è spontanea
- Per $T < T^*$ la reazione non è spontanea

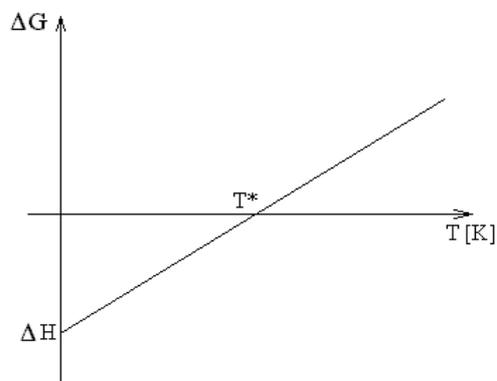
3. Reazione esotermica disordinante.

Reazione di formazione dell'ammoniaca:



$$\Delta G = -11 + 7,1 = -3,9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

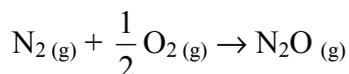
$$\Delta H < 0 ; \Delta S < 0$$



$$T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

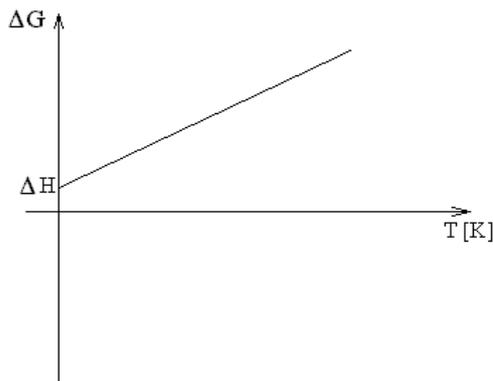
- Per $T < T^*$ la reazione è spontanea
- Per $T > T^*$ la reazione non è spontanea

4. Reazione endotermica ordinante.



$$\Delta G = 19,5 + 5,4 = 24,9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H > 0 ; \Delta S < 0$$



La non spontaneità della reazione aumenta all'aumentare della temperatura.

Gli equilibri.

Una reazione chimica si verifica quando è possibile un processo che dà luogo ad un aumento di entropia totale (dell'universo). La reazione cessa quando questo aumento di entropia non è più possibile, per cui si giunge ad un equilibrio di reazione. L'equilibrio chimico è in realtà un equilibrio dinamico per cui vi è una continua trasformazione di prodotti in reagenti e da reagenti a prodotti; l'equilibrio sta nel fatto che le molecole che daranno luogo a reagenti saranno nello stesso numero a quelle che formeranno prodotti.

In una reazione d'equilibrio si hanno: $\Delta S_{\text{TOT}} = 0$ $\Delta G_{\text{TOT}} = 0$

La legge di Hess si può applicare anche alla variazione di energia standard ΔG° (1 atm; 25°C; concentrazioni di 1 mol/l); è dunque possibile calcolare ΔG° per una reazione qualsiasi.



Si considerino dei composti in fase gas o liquida in modo da poter parlare di concentrazioni. Si definisce quoziente di reazione Q il rapporto tra il prodotto delle pressioni dei prodotti ed il prodotto delle pressioni dei reagenti; se la reazione avviene in pressione Q si può indicare come rapporto tra prodotti di concentrazioni. In una reazione completamente sbilanciata verso sinistra, in cui i reagenti si consumano per intero, il quoziente di reazione Q durante la reazione stessa parte da 0 per tendere a ∞ .

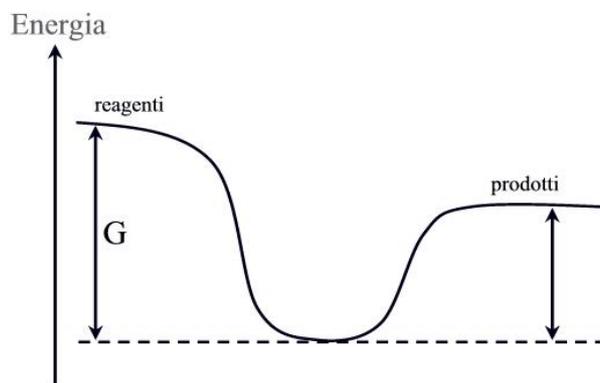
$$Q = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{oppure} \quad Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Esiste una dipendenza tra la spontaneità di una reazione espressa da ΔG , la temperatura e le diverse concentrazioni; questa dipendenza è espressa dalla formula:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

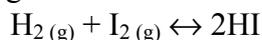
Il termine $R \cdot T \cdot \ln Q$ è la differenza di energia libera tra reagenti e prodotti quando sono in rapporto 1:1. In condizioni di equilibrio si ha che $\Delta G=0$ per cui $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$; dove K è il valore di Q per il quale si raggiunge l'equilibrio, chiamato perciò costante di equilibrio. Se $K \gg 0$ allora si dice che la reazione è spostata verso i prodotti ($K \approx \infty$). Se K è invece pari ad un numero allora la reazione è in equilibrio.

Il percorso di una reazione verso l'equilibrio si può schematizzare nel seguente modo:



Il grafico mostra l'andamento dell'energia in una reazione, si può notare che esiste un punto di energia libera minima a cui equivale un $\Delta G=0$ poiché la differenza di energia libera tra prodotti e reagenti è nulla. Questo è il punto di equilibrio con un quoziente di reazione $Q=K$. All'equilibrio si può arrivare sia dai reagenti che dai prodotti, poiché rappresenta la condizione più stabile per entrambi. Dal punto d'equilibrio la reazione non è più in grado di spostarsi spontaneamente in quanto il rapporto prodotti/reagenti non varia. Si ricorda inoltre che se una reazione non è spontanea in un verso lo è nel senso opposto.

Es. Consideriamo ora la seguente reazione.



$$\text{A } 1 \text{ atm e } 25^\circ\text{C avremo: } K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}} = e^{\frac{(-4010)}{(1,98 \cdot 298)}} = e^{6,76} = 8,6 \cdot 10^2$$

Chiamiamo x la quantità di HI che si forma, o meglio la quantità di H₂ e di I₂ che si consuma nella reazione. Si risolve dunque l'equazione che si ottiene dalla definizione del quoziente di reazione.

$$P(H_2)_{eq} = 1 - x_{eq}$$

$$P(I_2)_{eq} = 1 - x_{eq}$$

$$P(HI)_{eq} = 2x_{eq}$$

$$K = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(2 \cdot x)^2}{(1 - x)^2} = 8,6 \cdot 10^2 *$$

*questa formula varrebbe anche se prendessimo in considerazione le concentrazioni.

Dalla risoluzione dell'equazione otteniamo:

$$\begin{aligned}x_{\text{eq.}} &= 0,94 \\ P(\text{H}_2)_{\text{eq.}} &= 0,06 && \text{H residuo} \\ P(\text{I}_2)_{\text{eq.}} &= 0,06 && \text{I residuo} \\ P(\text{HI})_{\text{eq.}} &= 1,88 && \text{HI formato}\end{aligned}$$

Poiché I, H e HI allo stato gassoso si mescolano in un rapporto qualsiasi, proviamo a prendere in considerazione valori differenti di x da quello di equilibrio

- $x=0,5$

$$Q_A = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = \frac{1^2}{0,5^2} = 4 < K$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q_A = -3190 \text{ cal}$$

$$P(\text{H}_2)_{\text{eq.}} = 0,5$$

$$P(\text{I}_2)_{\text{eq.}} = 0,5$$

$$P(\text{HI})_{\text{eq.}} = 1$$

$\Delta G < 0$ per cui la reazione è spontanea da sinistra verso destra. Q_A aumenta sino a coincidere con K .

- $x=0,95$

$$Q_B = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = \frac{1,9^2}{0,95^2} = 15 \cdot 10^2 > K$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q_B = 300 \text{ cal}$$

$$P(\text{H}_2)_{\text{eq.}} = 0,05$$

$$P(\text{I}_2)_{\text{eq.}} = 0,05$$

$$P(\text{HI})_{\text{eq.}} = 1,9$$

$\Delta G > 0$ per cui la reazione è spontanea da destra a sinistra. Q_B diminuisce sino a coincidere con K .

All'equilibrio si ha la condizione $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ dove $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$. Sia K che ΔG° sono funzioni della temperatura.

- $\Delta G^\circ > 0$ $K < 1$

- $\Delta G^\circ = 0$ $K = 1$

- $\Delta G^\circ < 0$ $K > 1$

Si sceglie ora una temperatura qualsiasi T_1 e si calcola la relativa costante di equilibrio.

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

ΔH° e ΔS° sono pressoché costanti al variare della temperatura. Si può calcolare una diversa costante di equilibrio riferita ad una seconda temperatura T_2 .

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Si sottrae ora la seconda equazione alla prima:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T_1} + \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T_2}$$

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Quest'ultima è l'equazione della retta che esprime $\ln K$ (ordinate) in funzione di $1/T$ (ascisse); la stessa equazione si può esprimere nella forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2}$$

Il denominatore RT^2 è sempre positivo per cui si ottiene:

- $\Delta H^\circ > 0$: $A + B + q \leftrightarrow C + D$
K cresce con la temperatura \rightarrow reazioni endotermiche
- $\Delta H^\circ < 0$: $A + B \leftrightarrow C + D + q$
K decresce all'aumentare della temperatura \rightarrow reazioni esotermiche

Principio di Le Chatelier.

Se in un sistema in equilibrio viene variato il valore di uno dei parametri che regolano l'equilibrio (ad es. la temperatura), il sistema reagisce variando gli altri parametri in modo tale da mantenere inalterato, finché possibile, il preesistente stato di equilibrio.

Es. Si consideri la reazione: $A + B \leftrightarrow C + D + \text{calore}$

- se si sottrae calore (aumenta K e si forma più prodotto) l'equilibrio cerca di ricrearlo, se invece si fornisce calore (diminuisce K e si forma più reagente) l'equilibrio cerca di distruggerlo.
- se si sottrae un prodotto l'equilibrio si sposta a destra nel tentativo di riformarlo, se invece si sottrae un reagente l'equilibrio si sposta a sinistra.

La costante di equilibrio K è funzione unicamente della temperatura: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2}$

Sottraendo dal reattore un prodotto od un reagente cambia la composizione dell'equilibrio ma non la costante d'equilibrio K, ne consegue che varierebbero le concentrazioni dei rimanenti composti:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{costante}$$

Es. Consideriamo la seguente reazione:



$$\text{A } 1023 \text{ K} \rightarrow K = 106 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

$$\text{A } 1667 \text{ K} \rightarrow K = 1,81 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$