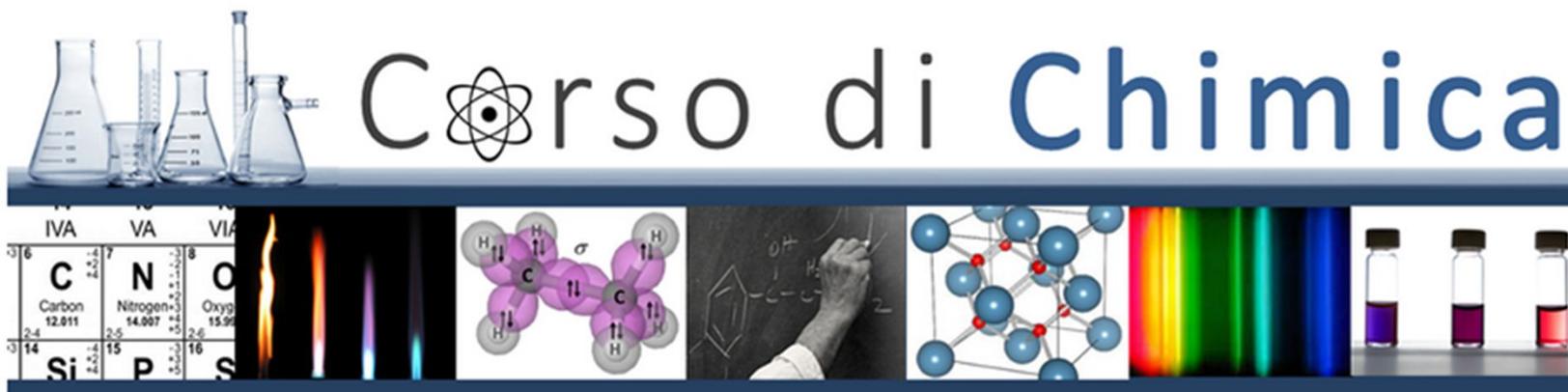




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

Alois Bonifacio

(abonifacio@units.it)

Università di Trieste
2020-21
A. A.

Aspetti termodinamici e cinetici

termodinamica chimica: definizioni

sistema

porzione dell'*universo* che contiene una certa quantità di materia e che costituisce oggetto d'indagine

ambiente

porzione dell'*universo* che non costituisce il sistema

sistema **aperto**

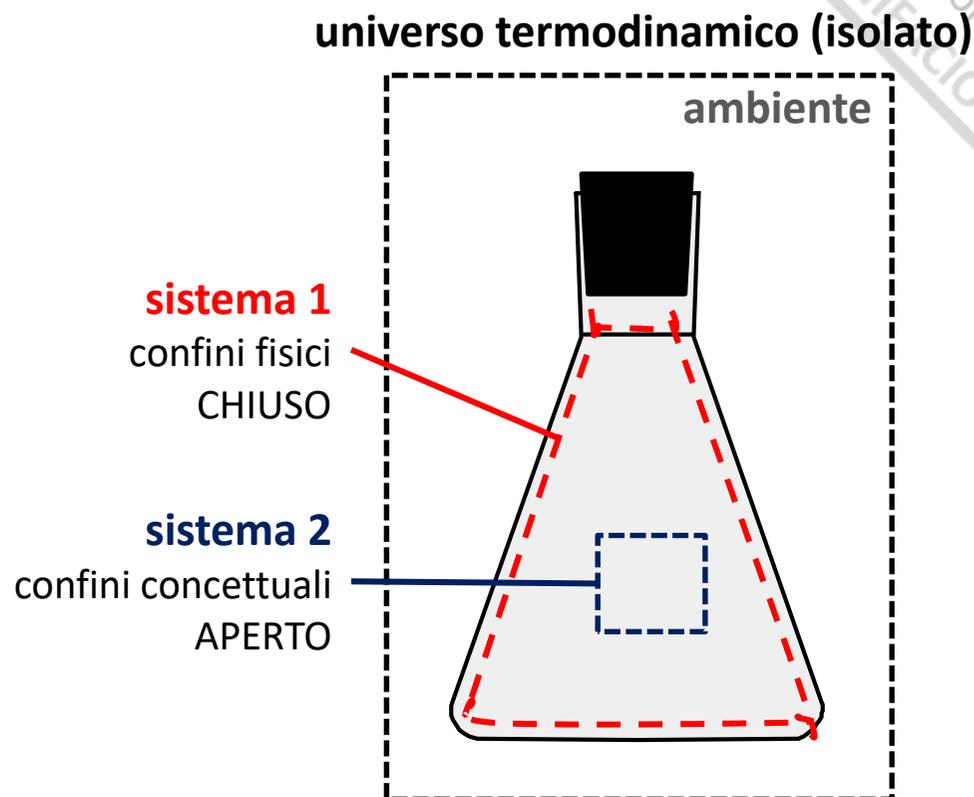
i confini permettono scambio di **energia** ed **materia** con l'ambiente

sistema **chiuso**

i confini permettono scambio di **energia** con l'ambiente

sistema **isolato**

i confini **non** permettono scambi con l'ambiente



termodinamica chimica: definizioni



stato termodinamico

*condizione di un sistema univocamente caratterizzata da un insieme di valori assunti da grandezze fisiche (P , V , T , n) dette **variabili di stato***

stato termodinamico **di equilibrio**

*stato termodinamico in cui le **variabili di stato** sono costanti nel tempo*

funzione di stato

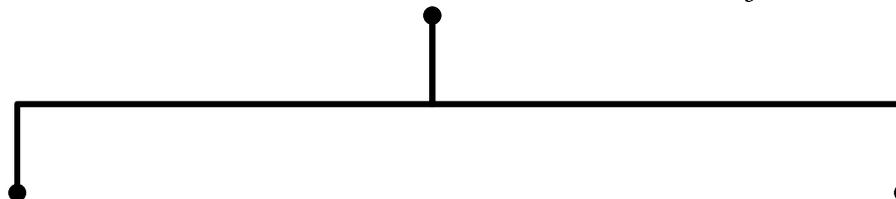
proprietà di un sistema che dipende solamente dal suo stato termodinamico, e non dal particolare cammino seguito per arrivarvi (es. le variabili di stato sono anche funzioni di stato)



termodinamica chimica: definizioni

processo termodinamico

processo chimico o fisico che trasforma un sistema, cambiando il suo stato termodinamico iniziale ad uno stato finale



processo reversibile

- *si realizza **idealmente***
- *in un tempo infinito*
- *successione di stati di equilibrio*
- *variazione infinitesima di una o più variabili di stato.*

processo irreversibile

- *in un tempo finito*
- *successione di stati di non-equilibrio,*
- *variazione finita di una o più variabili di stato.*

termodinamica chimica: definizioni

lavoro meccanico w

energia trasferita ad un sistema (es. corpo) da una forza esterna che agisce su di esso per una certa distanza ($w = F \cdot \Delta x$)

calore q

energia trasferita da un sistema (o dall'ambiente) ad un altro sistema per contatto termico, senza un'interazione di tipo meccanico

sono entrambi modalità di scambio di **energia**

termodinamica chimica: definizioni

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

lavoro meccanico w

$$w = F \cdot \Delta x$$

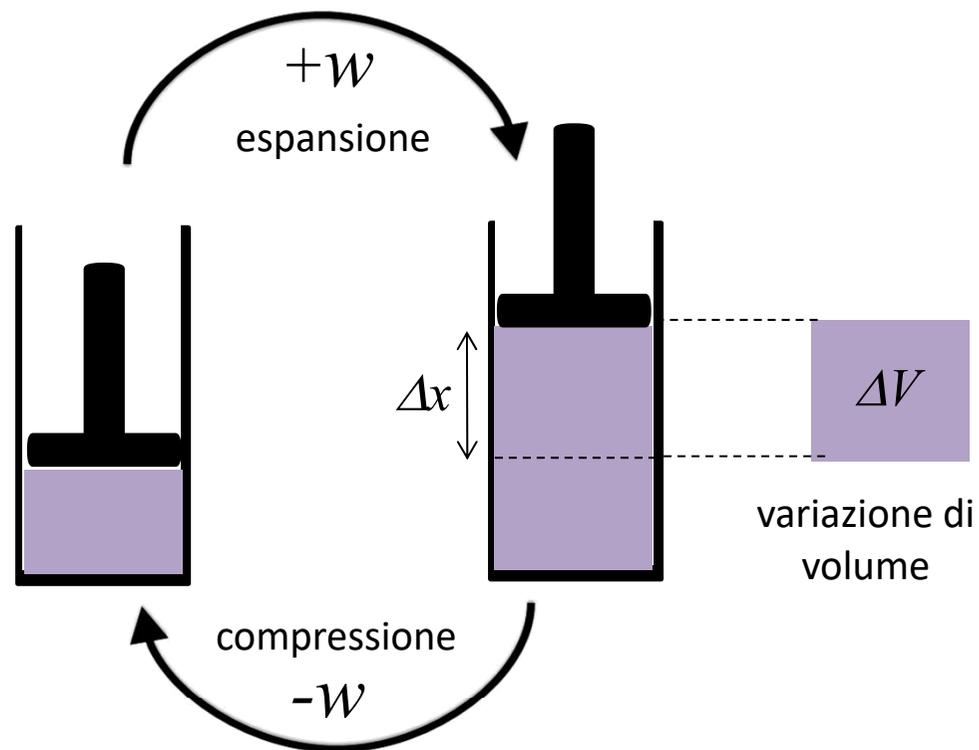
$$w = \frac{F}{A} A \cdot \Delta x$$

$$w = \left(\frac{F}{A}\right) (A \cdot \Delta x)$$

$$w = P \cdot \Delta V$$

(lavoro "pressione-volume")

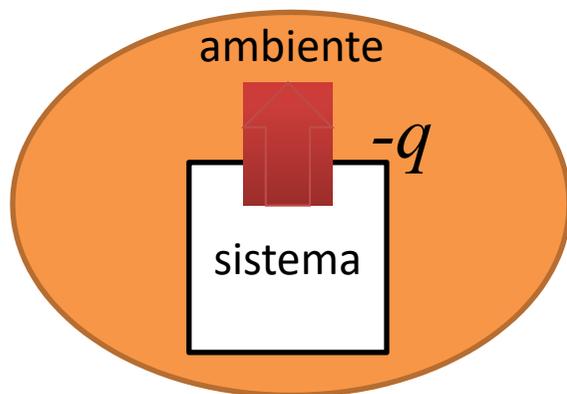
lavoro fatto
dal sistema
sull' ambiente



lavoro fatto
dall' ambiente
sul sistema

A. A.
2020-21
Università di Trieste

termodinamica chimica: definizioni

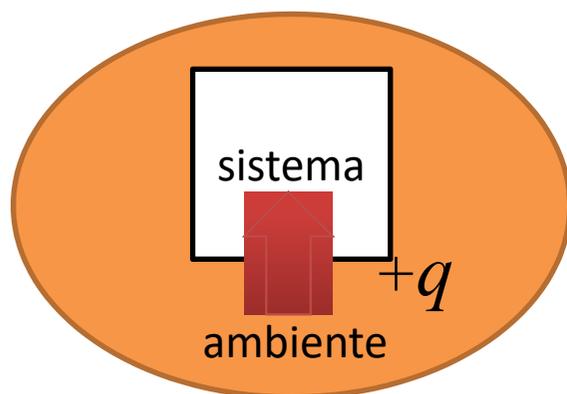


processo esotermico

$q < 0$: sistema \rightarrow ambiente

liberazione di calore

calore q



processo endotermico

$q > 0$: ambiente \rightarrow sistema

assorbimento di calore

termodinamica chimica: definizioni

calore q

calorimetria

insieme di metodi per
misurare la quantità di
energia trasferita come
calore



termodinamica chimica: definizioni



energia interna di un sistema E (o U)
funzione di stato che esprime l'energia totale di un sistema, cioè la somma dell'energia cinetica delle parti che lo costituiscono e dell'energia potenziale dovuta alle interazioni tra di esse

non possiamo conoscere il valore assoluto E
dell'energia interna di un sistema
ma solo la **variazione ΔE** di essa



primo principio della termodinamica

(enunciazione matematica)

$$\Delta E = q - w$$

(principio di conservazione dell'energia)

*l'energia si conserva, non si crea né si
distrugge, ma si converte da una forma
all'altra*

benché q e w non siano funzioni di stato
(sono funzioni di processo), la loro somma
è una funzione di stato

primo principio della termodinamica

(enunciazione matematica)

$$\Delta E = q - w$$

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

in un processo a volume costante ($\Delta V=0$) la variazione di energia interna ΔE corrisponde al calore q_V ceduto o assorbito dal sistema

$$\Delta E = E_f - E_i = q_V \longleftarrow \text{misurabile con un calorimetro a bomba}$$

...e a pressione costante?

processi a P costante: l'entalpia H

è **utile** definire una funzione H costruita così

$$H = E + PV$$

è una funzione di stato

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

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

$$\Delta H = H_f - H_i = q_P$$

← misurabile con un calorimetro a P costante

in un processo a pressione costante il calore q_P acquistato o ceduto dal sistema corrisponde alla variazione di entalpia ΔH

→ utilità: posso determinare facilmente la variazione di una funzione di stato misurando il calore assorbito o ceduto

processi a P costante: l'entalpia H

è **utile** definire una
funzione H costruita
così

$$H = E + PV$$

è una funzione
di stato

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

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

$$\Delta H = H_f - H_i = q_P$$

in altri termini, l'entalpia H esprime il
contenuto termico totale del sistema

la termochimica

*studia il calore liberato o assorbito dal sistema
nel corso di una reazione chimica*

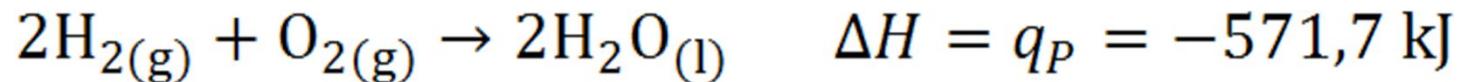
reazioni chimiche
a P cost.



calore scambiato
a P cost. $(q_p) = \Delta H$

entalpia di reazione ΔH

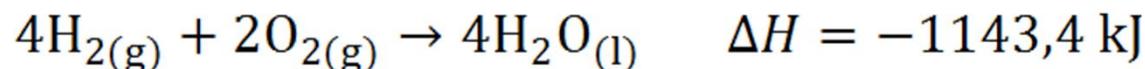
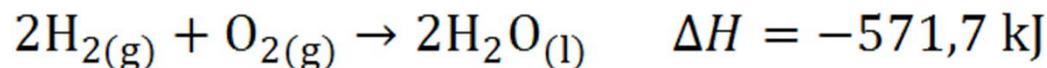
*variazione di entalpia H per un sistema
oggetto di una reazione chimica condotta a
pressione e temperatura costante*



la termochimica e le entalpie di reazione

entalpia di reazione ΔH

dipende dalla quantità di sostanza



entalpia molare di reazione ΔH_r

ΔH riferita alla reazione in cui una mole della sostanza di riferimento viene consumata o prodotta

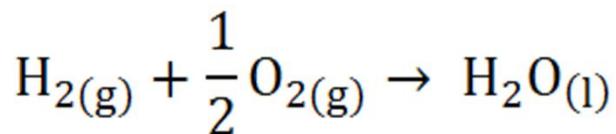


non dipende dalla quantità di sostanza,
dà un'immediata indicazione dell'energia in gioco nella reazione

la termochimica e le entalpie di reazione

se conosco ΔH_r posso calcolare ΔH

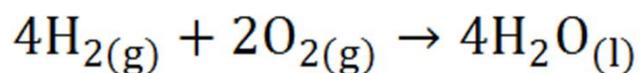
entalpia molare
di reazione ΔH_r



$$\Delta H_r^\circ = -285,85 \text{ kJ/mol}$$



entalpia di
reazione ΔH



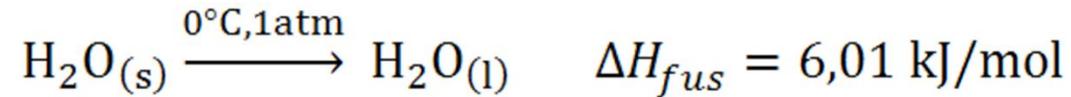
$$\Delta H = -1143,4 \text{ kJ}$$

UTILITA': posso calcolare/prevedere la quantità di calore che si sviluppa nel corso di una determinata reazione chimica a P costante !!!

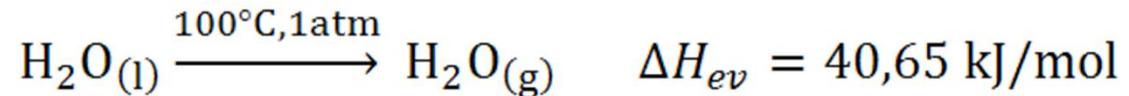
entalpia e transizioni di fase

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

entalpia di fusione ΔH_{fus} *quantità di calore necessaria per portare 1 mole di sostanza dallo stato solido cristallino allo stato liquido alla T e P di riferimento*



entalpia di evaporazione ΔH_{ev} *quantità di calore necessaria per portare 1 mole di sostanza dallo stato liquido allo stato aereiforme alla T di riferimento (P = 1 atm)*

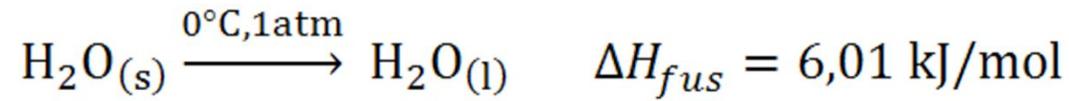


entalpia di sublimazione ΔH_{sub} *quantità di calore necessaria per portare 1 mole di sostanza dallo stato solido cristallino allo stato aereiforme a T e P di riferimento*

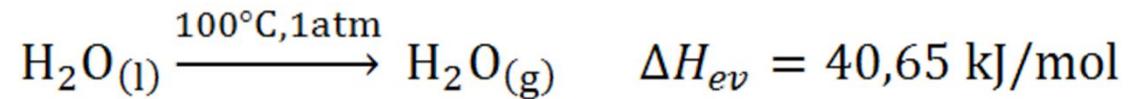
A. A.
2020-21
Università di Trieste

entalpia e transizioni di fase

**entalpia di
fusione** ΔH_{fus}

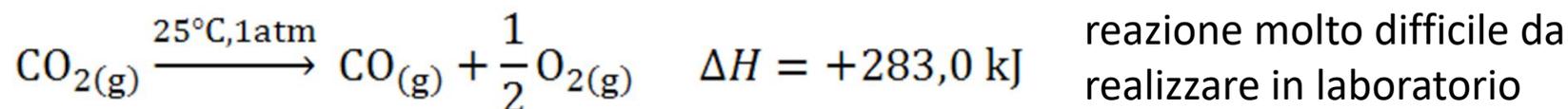
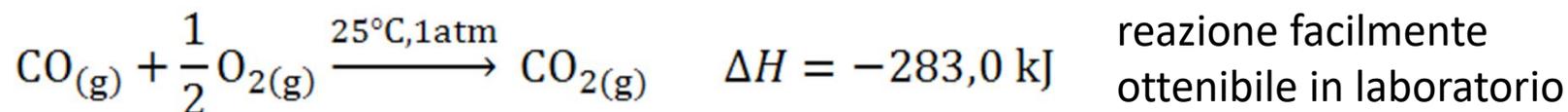


**entalpia di
evaporazione** ΔH_{ev}



H come funzione di stato: proprietà

*conseguenze del fatto che H è **funzione di stato***

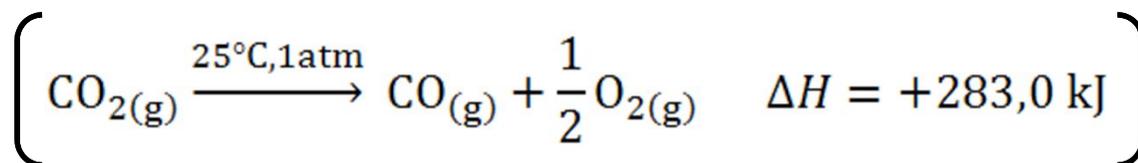
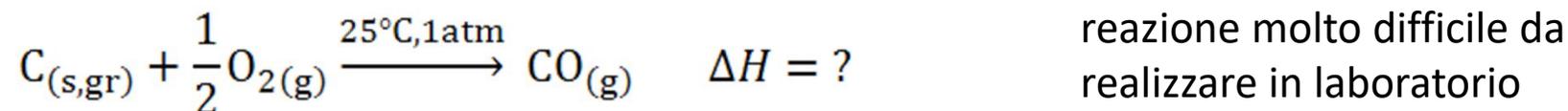
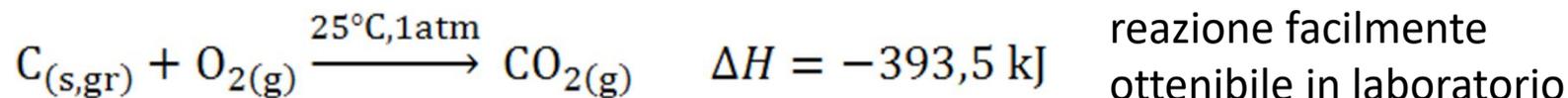


- 1) ΔH di una reazione è uguale in valore assoluto, ma di **segno opposto** a quella del processo inverso

*la termodinamica permette di **calcolare**
il ΔH di una reazione con precisione,
anche senza misure dirette*

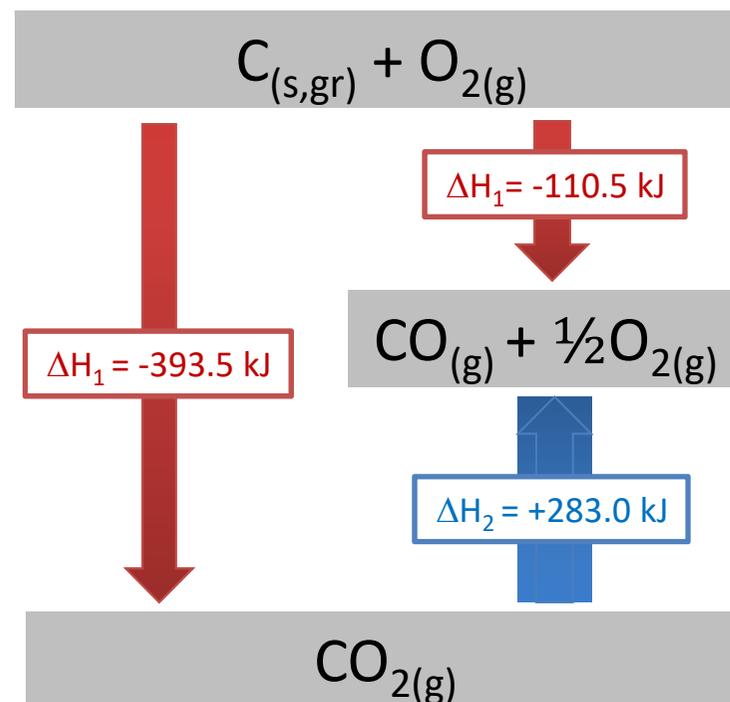
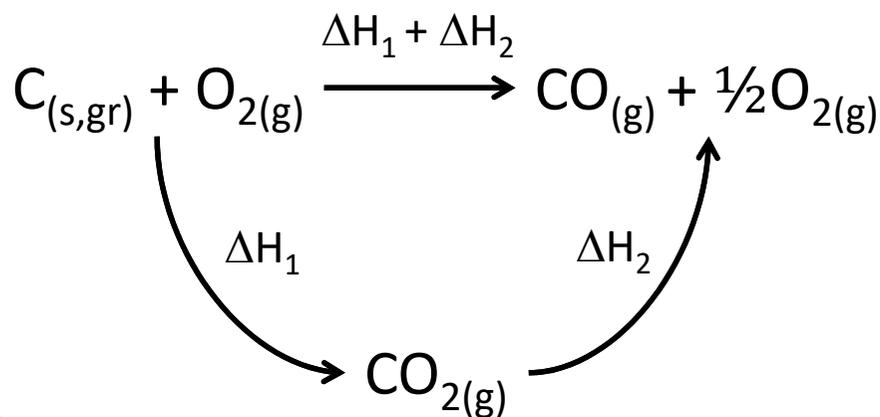
H come funzione di stato: proprietà

*conseguenze del fatto che H è **funzione di stato***



H come funzione di stato: proprietà

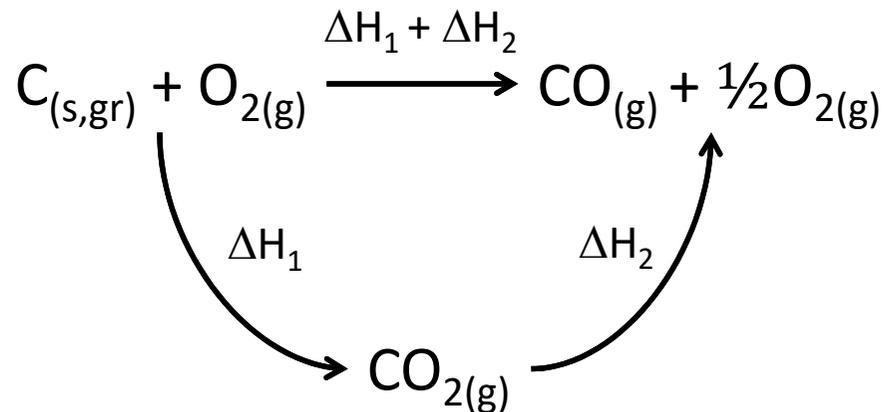
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A.A.
2020-21
Università di Trieste

H come funzione di stato: proprietà

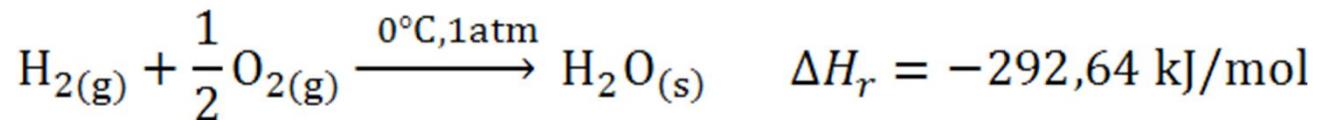
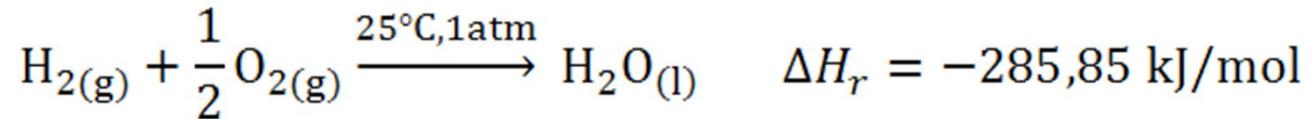
*conseguenze del fatto che H è **funzione di stato***



- 2) il ΔH di una reazione che può essere scomposta idealmente in più reazioni parziali è pari alla somma algebrica delle variazioni di entalpia dei singoli stadi (**legge si Hess**)

entalpia e stati standard

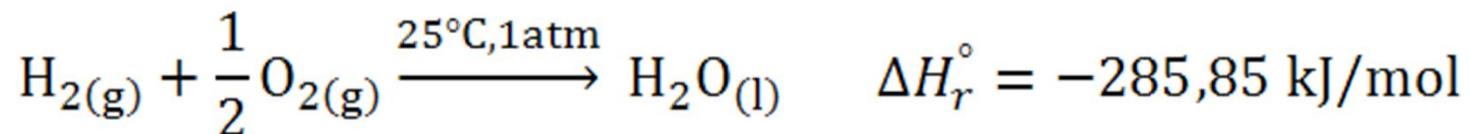
ΔH_r dipende da parametri come T e P !!!



entalpia molare standard di reazione ΔH_r°

entalpia molare standard (ΔH_r) riferita ad una reazione che avviene a **T e P di riferimento** e nella quale reagenti e prodotti sono nel loro **stato standard**

← stato stabile di una specie pura alla P di 1 atm e ad una data T



l'entalpia di formazione ΔH_f

entalpia molare standard di formazione ΔH_f°

quantità di calore che si libera o si assorbe nella formazione di una mole di composto, in condizioni standard, partendo dagli elementi nei loro stati std.



si assegna convenzionalmente il valore **zero** all'entalpia molare degli **elementi nei loro stati standard**, così che:

$$\Delta H_f^\circ (\text{elemento}) = 0$$

elemento	ΔH_f° (kJ/mol)
Cu	0
H ₂ (g)	0
H(g)	+217
C (gr)	0
C (dia)	1.9

calcolo di ΔH_r° a partire da ΔH_f°

note le entalpie di formazione, posso calcolare il ΔH per qualsiasi reazione con prodotti e reagenti nello stato standard

$$\Delta H^\circ = \sum_{i=1}^{prod} n_i \Delta H_f^\circ(i) - \sum_{i=j}^{reag} n_j \Delta H_f^\circ(j)$$

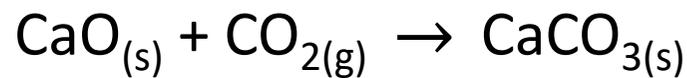
ΔH_r° = somma dei ΔH_f° dei prodotti (moltiplicati per i coefficienti stechiometrici) meno somma dei ΔH_f° dei reagenti (moltiplicati per i coefficienti stechiometrici)

per una generica reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta H^\circ = \{c\Delta H_f^\circ(C) + d\Delta H_f^\circ(D)\} - \{a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)\}$$

calcolo di ΔH°_r a partire da ΔH°_f

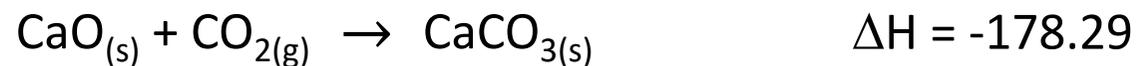
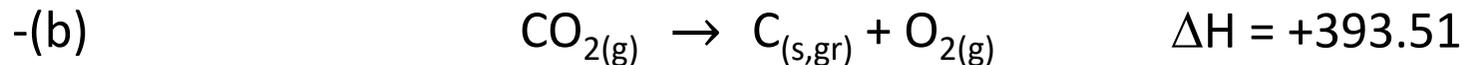
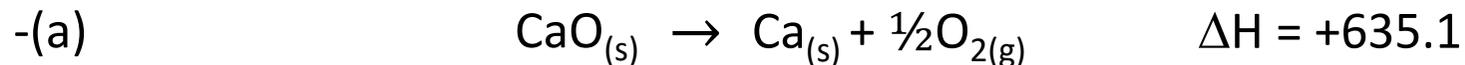
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



(a) $\Delta H^\circ_f(\text{CaO}_{(s)}) = -635.1 \text{ kJ/mol}$

(b) $\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393.51 \text{ kJ/mol}$

(c) $\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)}) = -1206.9 \text{ kJ/mol}$

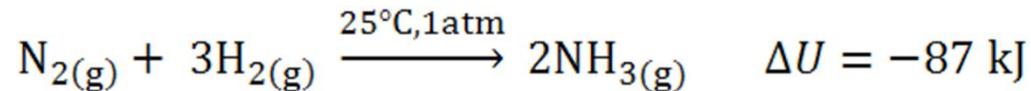


$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)}) &= \{ \Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)}) \} - \{ \Delta H^\circ_f(\text{CaO}_{(s)}) + \Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) \} \\ &= \{-1206.9\} - \{(-635.1) + (-393.51)\} = -178.29 \end{aligned}$$

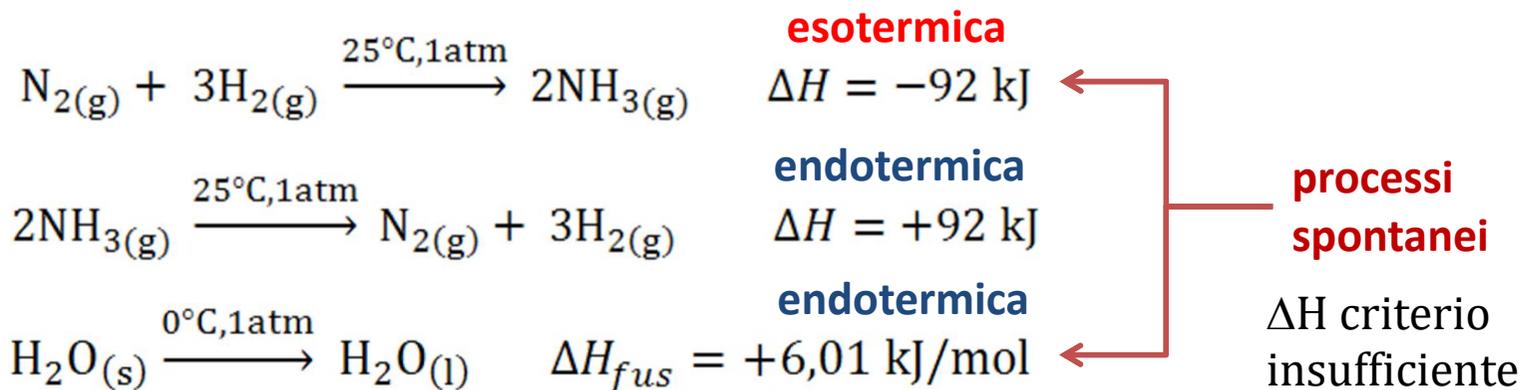
A. A.
2020-21
Università di Trieste

“spontaneità” delle reazioni chimiche

ΔE → quant'è la differenza di energia tra prodotti e reagenti



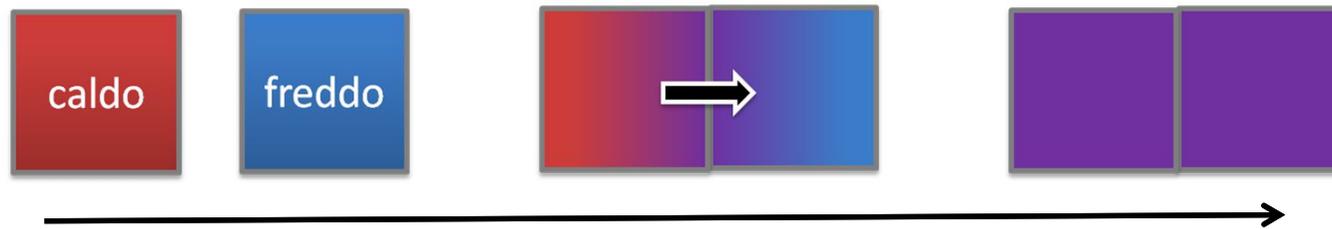
ΔH → se la reazione è endo- o eso-termica



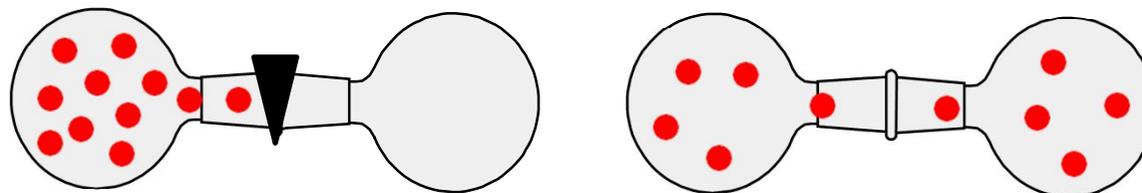
quand'è che una reazione/trasformazione avviene “spontaneamente”?

“spontaneità” delle reazioni chimiche

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



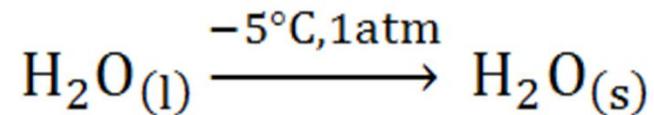
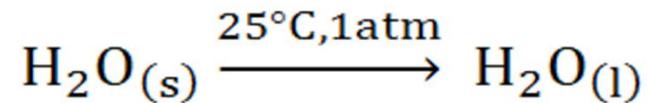
flusso calore



espansione
di un gas

“spontaneità” delle reazioni chimiche

la spontaneità di un processo può dipendere dalla temperatura



“spontaneità” ed entropia

la direzione nella quale un processo, reazione o trasformazione avviene spontaneamente ad una certa T è indicata dalla **funzione di stato**



“S” entropia

in base al **secondo principio della termodinamica:**

enunciazione 1. *l'entropia dell'universo (i.e. sistema + ambiente) non può che rimanere costante o aumentare.*

enunciazione 2. *in un processo spontaneo, la variazione di entropia totale (sistema + ambiente) deve essere sempre positiva*

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



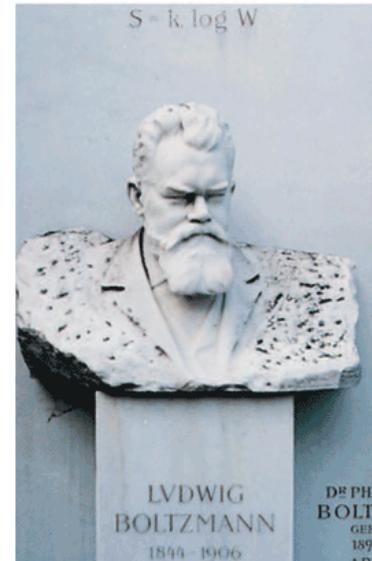
definizione “statistica” dell’ entropia

S è direttamente legata allo stato di **disordine** di un sistema

$$S = k \log W$$

costante di
Boltzmann

numero di
microstati
accessibili per
il sistema



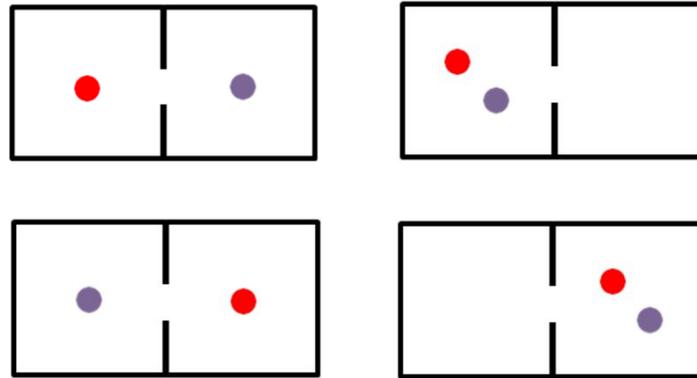
un **microstato** è un determinato stato microscopico per le particelle che costituiscono il mio sistema, in cui ogni particella ha una posizione ed un’energia definite

un **macrostato** è un determinato stato macroscopico per il mio sistema, definito da variabili come P,V e T

definizione “statistica” dell’ entropia

$$S = k \log W \quad S \propto W$$

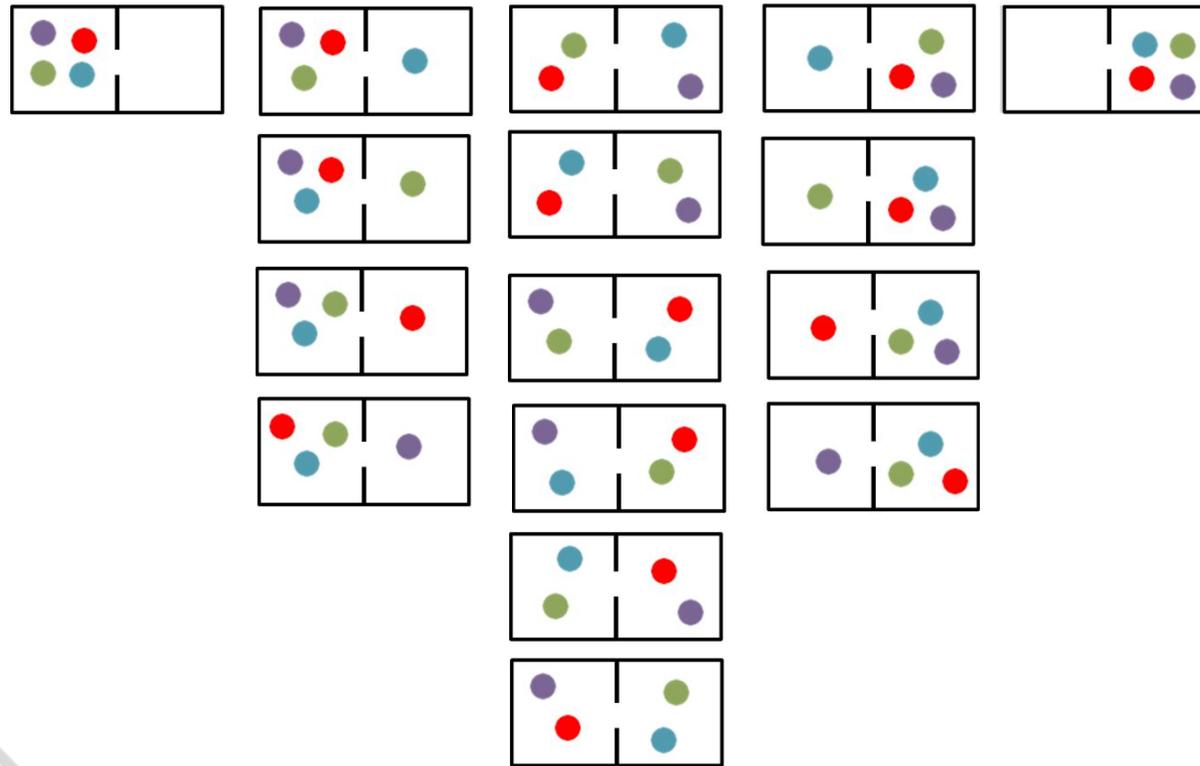
Le possibili disposizioni di 2 molecole (microstati)
di gas in due contenitori comunicanti



definizione "statistica" dell' entropia

$$S = k \log W \quad S \propto W$$

5 diversi macrostati



microstati possibili per
4 molecole di gas in
due diversi contenitori
comunicanti

16 diversi microstati

macrostato più probabile (6 microstati / 16)
maggiore numero di microstati accessibili
(W più grande, S più grande)

definizione “statistica” dell’ entropia

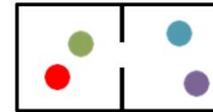
$$S = k \log W \quad S \propto W$$

espansione di un gas

minore
entropia



1 sola possibilità
(1 microstato)



6 diverse possibilità
(6 microstati)

maggior
entropia

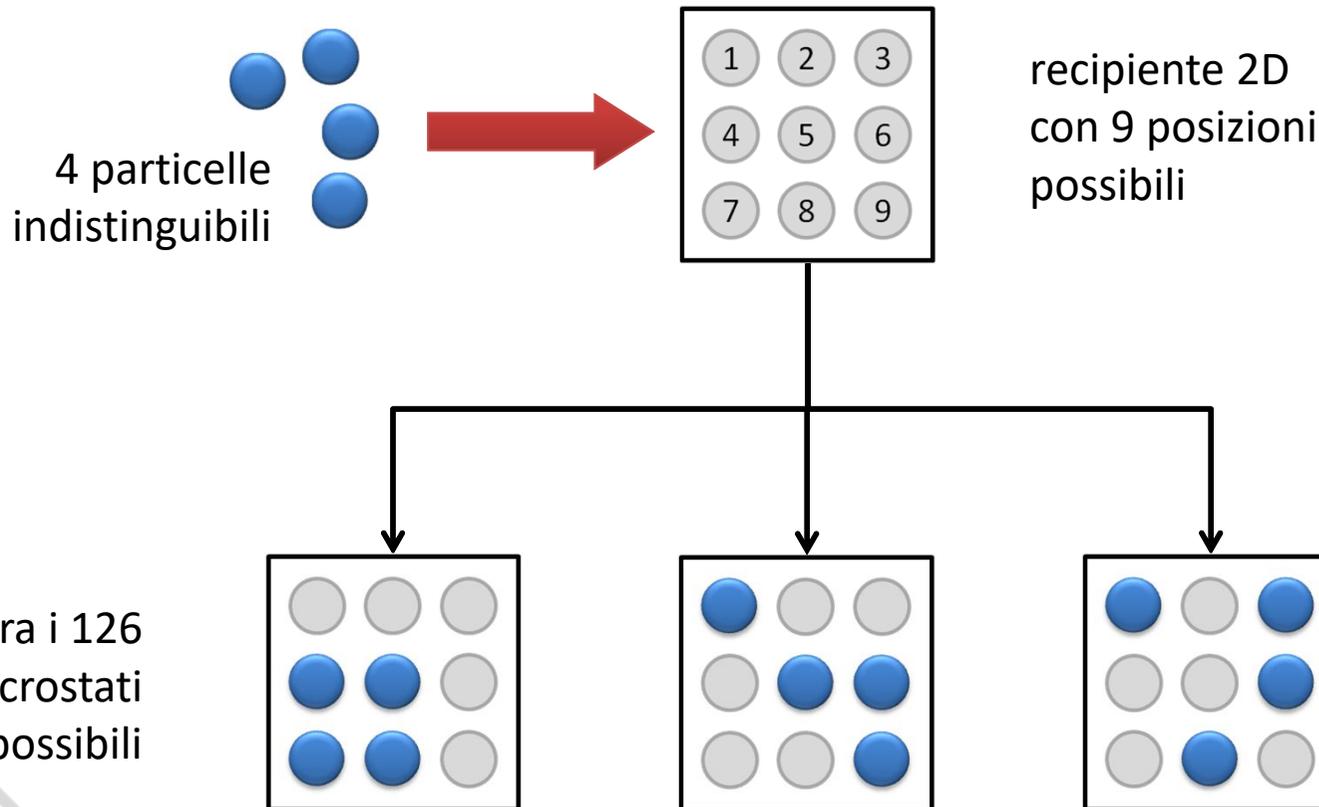
**la direzionalità di un cambiamento spontaneo è
una conseguenza delle tantissime molecole
presenti nei sistemi macroscopici**

definizione “statistica” dell’ entropia

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

relazione tra S e ordine

ordine – Disposizione regolare di più cose collocate, le une rispetto alle altre, secondo un criterio organico e ragionato, rispondente a fini di praticità, di opportunità, di armonia, e simmetria.

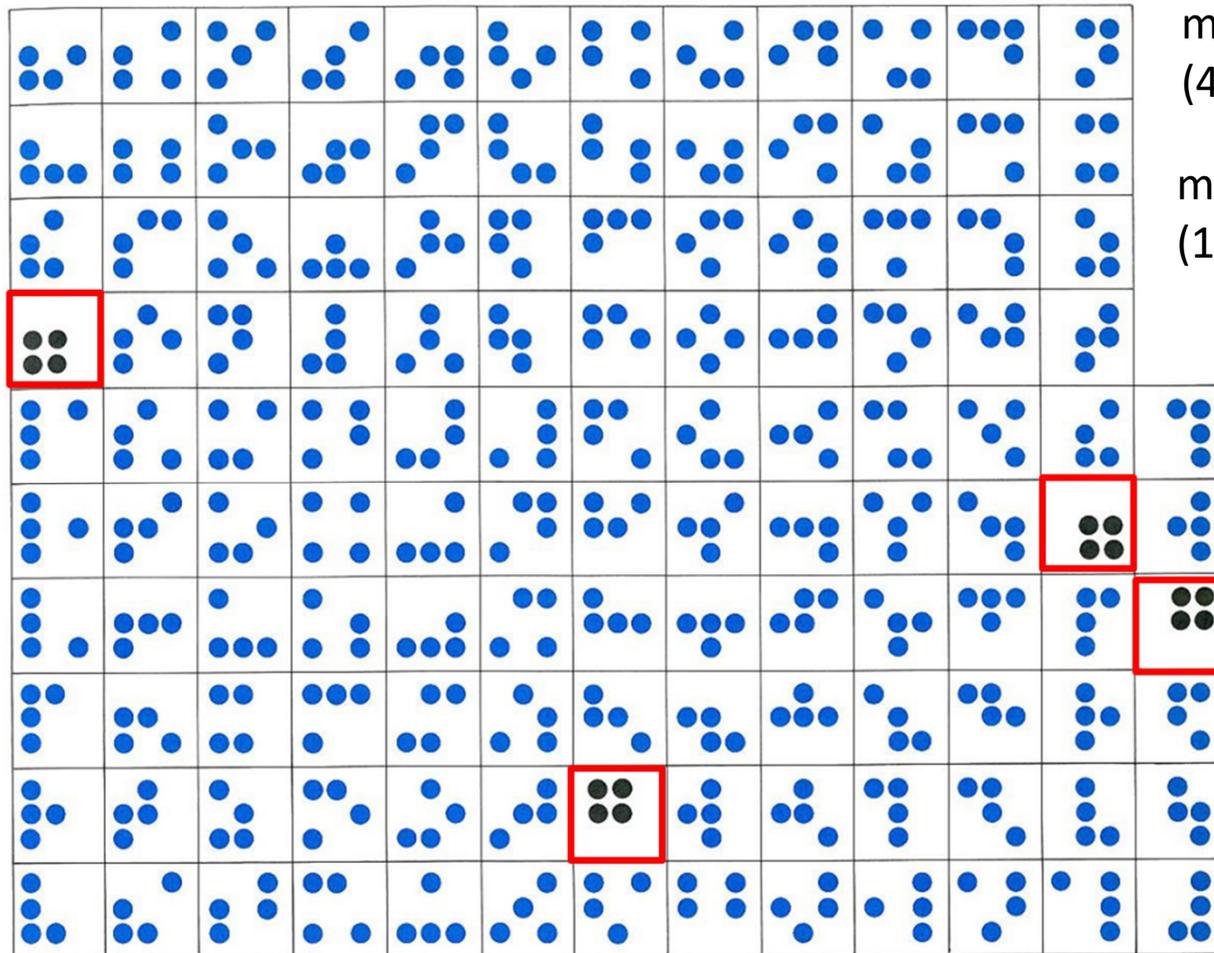


A.A. 2020-21
Università di Trieste

definizione "statistica" dell' entropia

solo 4 microstati su 126 sono "ordinati", è molto più probabile un microstato "disordinato"

$$S = k \log W$$



macrostato ordinato
(4 microstati \rightarrow S minore)

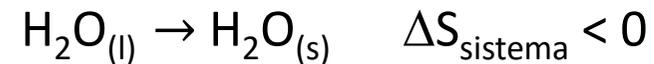
macrostato disordinato
(122 microstati \rightarrow S maggiore)

definizione “statistica” dell’ entropia

entropia $\text{H}_2\text{O}_{(l)} >$ entropia $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$

a $T < 0^\circ\text{C}$, 1 atm

il processo spontaneo è



*apparentemente l’entropia
diminuisce, perchè ???*

quella che conta è l’entropia **totale**

$$\Delta S_{\text{ universo}} = (\Delta S_{\text{ sistema}} + \Delta S_{\text{ ambiente}}) > 0$$

si può dimostrare che:

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

fusione processo esotermico: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

$$\Delta S_{\text{ ambiente}} > \Delta S_{\text{ sistema}}$$

“energia libera” di Gibbs

invece di calcolare sia $\Delta S_{\text{система}}$ che $\Delta S_{\text{ambiente}}$,
è più pratico definire un'altra **funzione di stato**

$$G = H - TS \quad \text{energia libera di Gibbs}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \qquad \Delta S_{\text{ambiente}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} - \frac{\Delta H}{T}$$

$$\begin{aligned} -T\Delta S_{\text{universo}} &= \Delta H - T\Delta S_{\text{система}} \\ &= (H_f - H_i) - T(S_f - S_i) \\ &= (H_f - TS_f) - (H_i - TS_i) \\ &= G_f - G_i = \Delta G \end{aligned}$$

“energia libera” di Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{система}} = -T\Delta S_{\text{universo}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \rightarrow -T\Delta S_{\text{univ}} < 0 \rightarrow \Delta G < 0$$

se un processo è spontaneo, allora la variazione di G è negativa

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

caso	ΔH^0 (sistema)	ΔS^0 (sistema)	spontaneità
1	< 0 (esotermico)	> 0	sempre spontaneo
2	< 0 (esotermico)	< 0	dipende
3	> 0 (endotermico)	> 0	dipende
4	> 0 (endotermico)	< 0	mai spontaneo

“energia libera” di Gibbs



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g}))] - [3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) + \Delta H_f^\circ(\text{N}_2(\text{g}))] \\ &= [2 \cdot -45.9] - [3 \cdot 0 + 0] = -91.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [2 \cdot S^\circ(\text{NH}_3(\text{g}))] - [3 \cdot S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) + S^\circ(\text{N}_2(\text{g}))] \\ &= [2 \cdot 192.8] - [3 \cdot 130.7 + 191.6] = -198.1 \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -91.8 \text{ kJ} - (298.15 \text{ K} \cdot -198.1 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}) \\ &= -32.74 \text{ kJ}\end{aligned}$$

reazione spontanea



quadro riassuntivo

ΔH° calore rilasciato o assorbito

Legge di Hess
(primo principio)

ΔH_f° **entalpie molari standard di formazione**
(tabelle)

S° **entropie molari standard**
(tabelle)

Energia libera
(secondo principio)

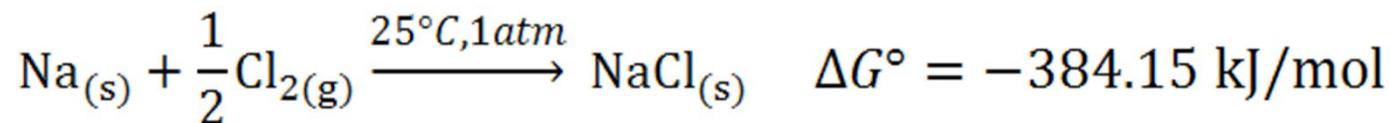
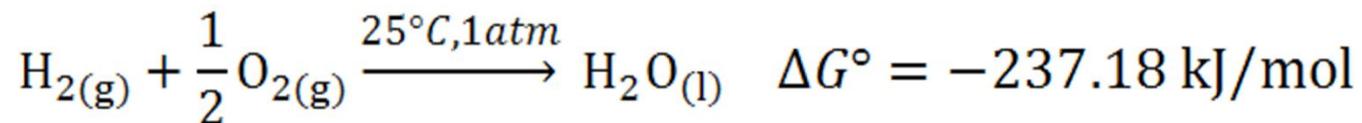
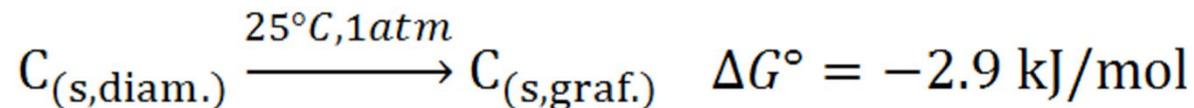
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
spontaneità reazione

termodinamica e cinetica chimica

la termodinamica ci dice **se** un processo
(reazione) avviene spontaneamente

ma...

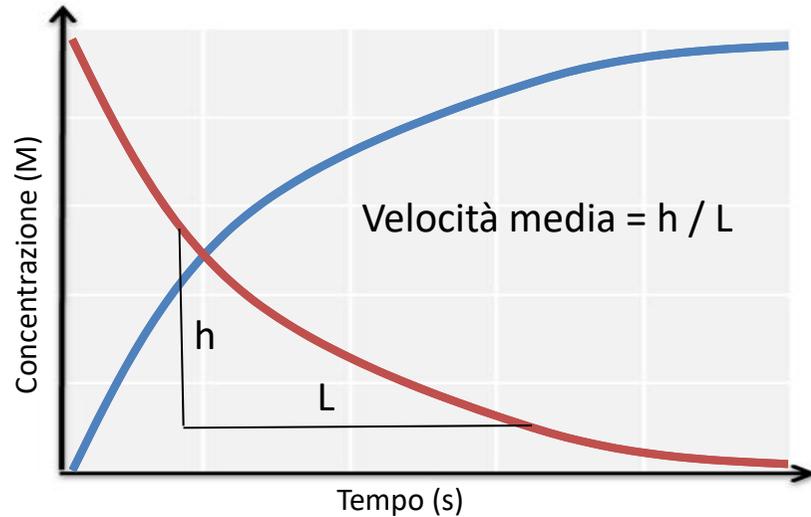
...non ci dice **in quanto tempo !!!**
(i.e. la velocità o cinetica di reazione)



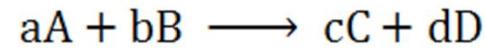
[filmato reazione](#)

velocità di reazione

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

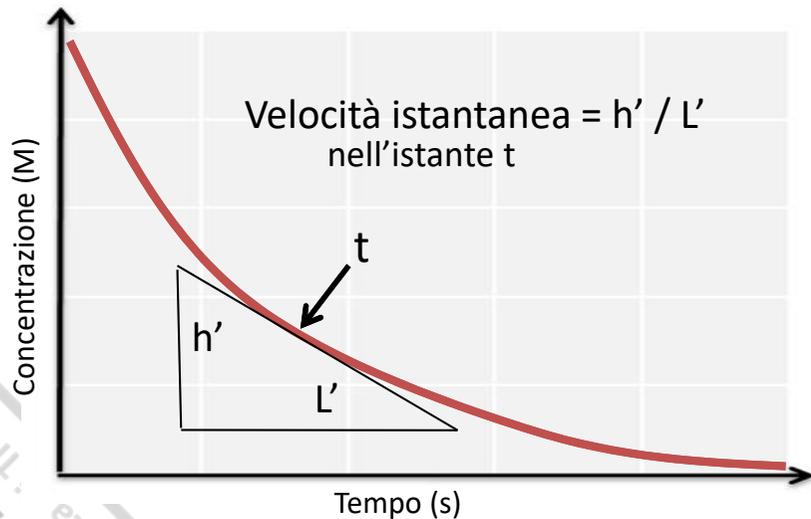


quantità di reagente consumato o prodotto formato nell'unità di tempo



$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$= \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$



la velocità si determina **sperimentalmente**, ed ha una dipendenza dalle concentrazioni dei reagenti del tipo:

ordini di reazione

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

↑
costante di velocità

A.A. Università - Trieste
2020-21

meccanismi di reazione

Teoria delle collisioni

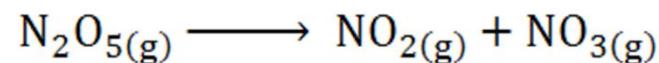
Una reazione avviene quando sono soddisfatte le seguenti condizioni:



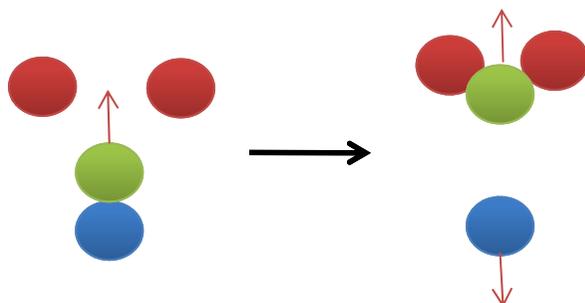
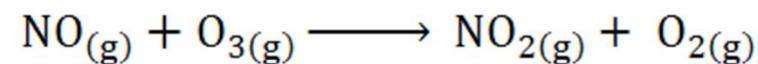
1. Le molecole collidono
2. Le molecole possiedono una sufficiente energia cinetica
3. Le molecole sono opportunamente orientate



Reazione unimolecolare



Reazione bimolecolare



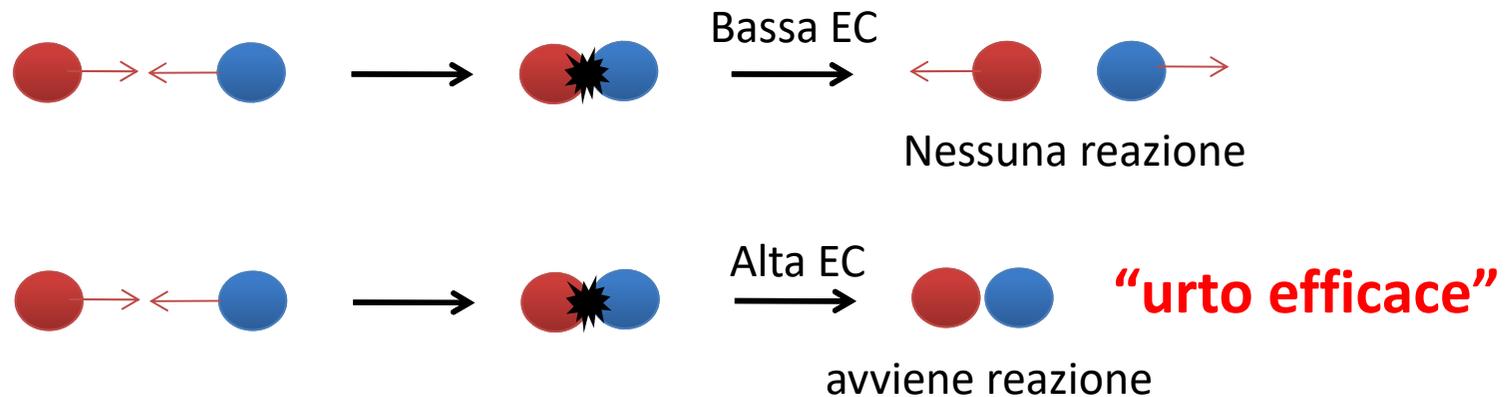
Reazione termolecolare

meccanismi di reazione

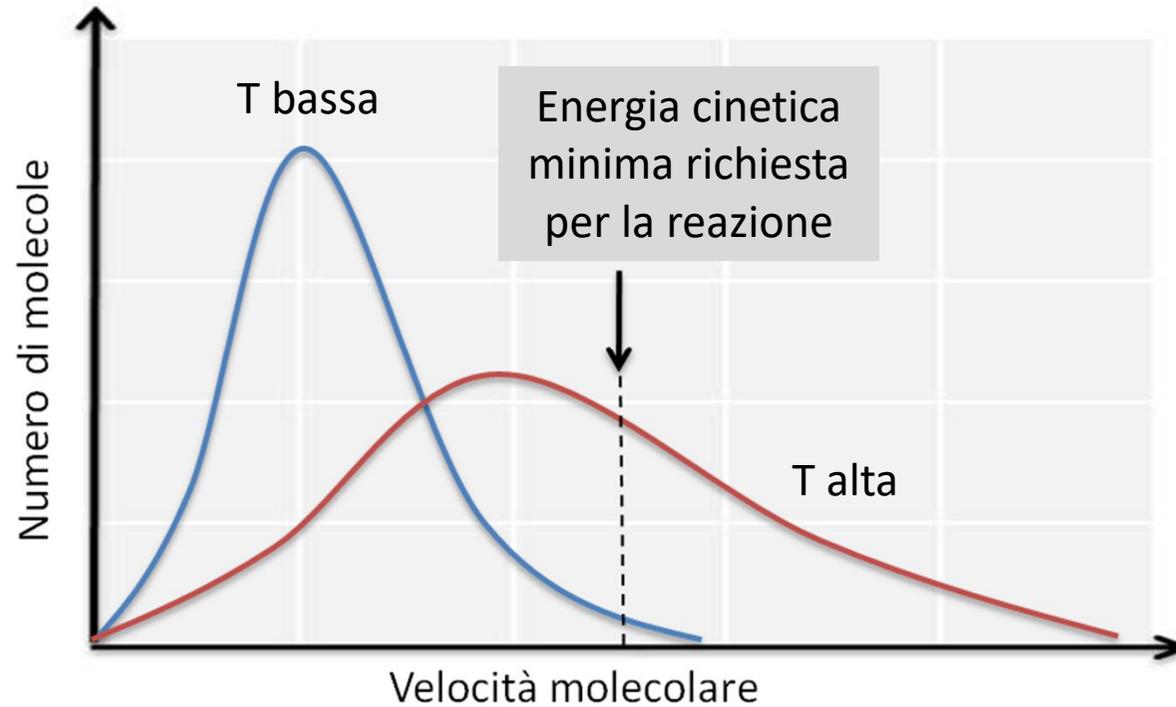
Teoria delle collisioni

Una reazione avviene quando sono soddisfatte le seguenti condizioni:

1. Le molecole collidono
2. **Le molecole possiedono una sufficiente energia cinetica**
3. Le molecole sono opportunamente orientate



meccanismi di reazione



effetto della
temperatura su
velocità di reazione

meccanismi di reazione

Teoria delle collisioni

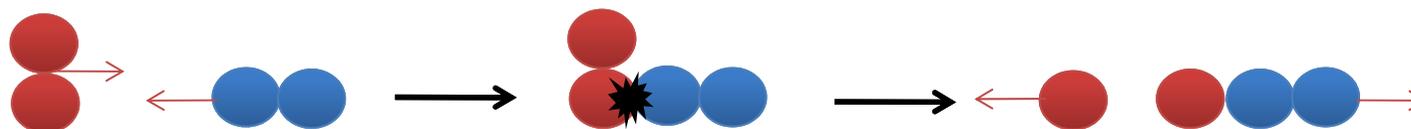
Una reazione avviene quando sono soddisfatte le seguenti condizioni:

1. Le molecole collidono
2. Le molecole possiedono una sufficiente energia cinetica
3. **Le molecole sono opportunamente orientate**



Orientazione non corretta

Nessuna reazione



Orientazione corretta

avviene reazione

meccanismi di reazione



Teoria delle collisioni

Una reazione avviene quando sono soddisfatte le seguenti condizioni:

1. Le molecole collidono
2. Le molecole possiedono una sufficiente energia cinetica
- 3. Le molecole sono opportunamente orientate**

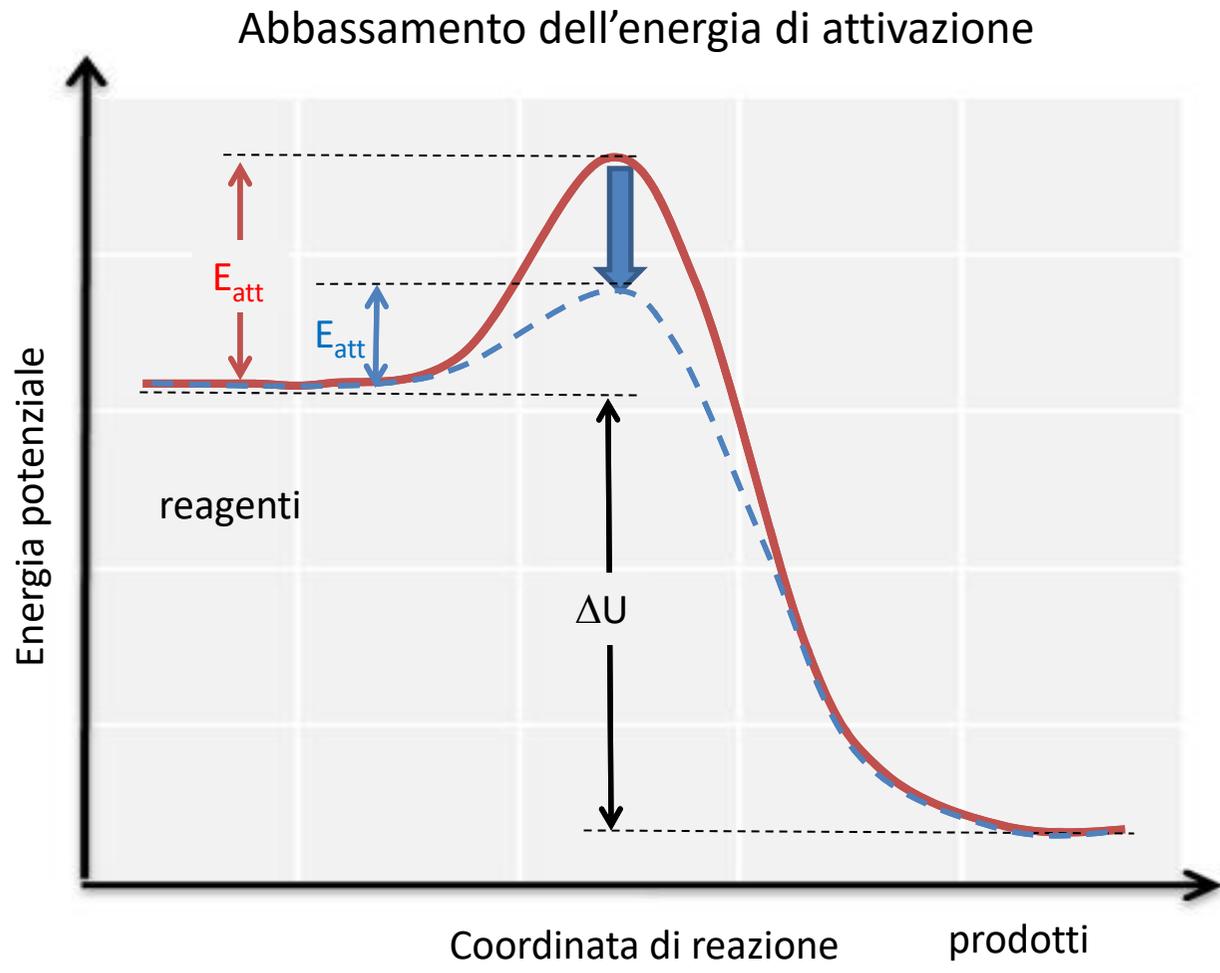
IMPLICAZIONI

- Concentrazioni maggiori danno reazioni più veloci
- Temperature maggiori danno reazioni più veloci
- Più specifiche sono le orientazioni efficaci, più lenta è la reazione
- È difficile prevedere la velocità di una reazione



catalisi e catalizzatori

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

esempio catalisi eterogenea

marmitte
catalitiche

catalizzatori: particelle di Pt e Rh
supportate su $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

