

TERMOCHIMICA

Le reazioni chimiche sono accompagnate da un effetto termico, cioè a scambi di energia con l'ambiente. Inoltre, reazioni che coinvolgono sostanze gassose possono portare a variazioni di volume e quindi scambiare lavoro meccanico con l'ambiente esterno. Si tratta dunque di inquadrare questi effetti sperimentali nelle leggi generali della termodinamica e stabilirne le relazioni con la spontaneità delle reazioni chimiche.

Ogni sistema è caratterizzato da una funzione di stato: l'energia interna. Essa è una proprietà estensiva il cui valore dipende univocamente dai valori delle variabili di stato che caratterizzano il sistema: P, T, composizione e quantità di materia ma non dipende dalla sua «storia».

TERMOCHIMICA

In un sistema che scambia calore e lavoro con l'ambiente esterno si ha che la variazione di energia interna è data da:

$$\Delta U = Q + L \quad \text{Primo principio della termodinamica}$$

Nel caso di una trasformazione isobara:

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

La funzione di stato **entalpia** è definita come: $H = U + PV$

La variazione di entalpia ΔH in una trasformazione che avviene a pressione costante è:

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

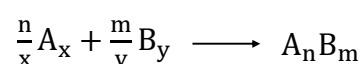
Si può concludere che la variazione di entalpia è pari al calore scambiato dal sistema con l'ambiente.

TERMOCHIMICA

L'entalpia è una funzione di stato che è descritta dalle sue variabili di stato, $H(P,T)$, e dipende dall'estensione del sistema.

Pertanto, l'entalpia di una mole di qualunque sostanza pura ha un valore costante (a temperatura e pressione definite) e indipendente dal modo in cui la sostanza è stata preparata.

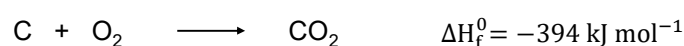
L'*entalpia molare standard di formazione* di ogni composto A_nB_m , ΔH_f^0 , è definita come la differenza di entalpia di una mole del composto e quella delle sostanze elementari che servono a formarlo:



quando le sostanze elementari A_x e B_y ed il composto A_xB_y si trovano allo stato standard, definito come la forma termodinamicamente più stabile a 25°C (298,15 K) e a 1 bar (10^5 Pa).

TERMOCHIMICA

Per la reazione:



Si ha una variazione di entalpia pari a -394 kJ mol^{-1} quando si forma una mole di CO_2 e la temperatura iniziale e finale è 298,15 K, il carbonio è sotto forma di grafite (la forma allotropica stabile del carbonio alle condizioni standard) e le pressioni parziali di O_2 e CO_2 sono 1 bar.

L'entalpia standard di formazione di ogni sostanza elementare è uguale a zero per convenzione.

In generale, per ogni reazione chimica si può definire *l'entalpia standard della reazione* come:

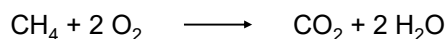
$$\Delta H_{\text{reaz}}^0 = \sum \nu \Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu \Delta H_f^0(\text{reagenti})$$

Conoscendo ΔH_f^0 dei reagenti e dei prodotti, si può quindi calcolare l'entalpia standard di qualunque reazione chimica.

TERMOCHIMICA

Esercizi – 1

1. Calcolare l'entalpia della reazione in condizioni standard



e calcolare il calore prodotto dalla reazione di combustione di 1,00 m³ di metano misurato a 293 K e 50,0 bar.

2. Calcolare $\Delta H_{\text{fNO}_2}^0$ sapendo che ΔH_{fNO}^0 è 90.4 kJ mol⁻¹ e che ΔH^0 per la reazione:

$$\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2$$
 è - 56.5 kJ mol⁻¹

TERMOCHIMICA

L'entalpia non fornisce indicazioni sulla spontaneità di una trasformazione o di una reazione chimica.

È stata quindi introdotta una nuova funzione di stato: l'entropia **S**

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Secondo principio della termodinamica:

Avviene spontaneamente qualunque processo che porta ad un aumento di entropia dell'universo.

Terzo principio della termodinamica:

L'entropia è zero per un cristallo perfetto a 0 K ed è maggiore per temperature superiori.

L'entropia assoluta di una qualunque sostanza alla temperatura T può essere calcolata considerando il calore che bisogna fornire (a pressione costante) a un campione della sostanza per portarla da 0 K alla temperatura T.

TERMOCHIMICA

Dal punto di vista molecolare, l'entropia di una sostanza può essere interpretata come una misura del disordine molecolare: l'entropia aumenta all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione. Inoltre, l'entropia molare aumenta all'aumentare della complessità molecolare delle sostanze.

L'entropia standard di formazione di una mole di un composto, S_f^0 , è la differenza tra l'entropia di una mole del composto e quella delle sostanze elementari che servono per formarlo, tutti presi alle condizioni standard (298,15 K e 1 bar).

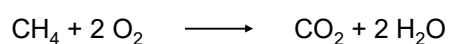
In generale, l'entropia standard di una reazione è definita come la differenza tra le entropie assolute dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta S_{\text{reaz}}^0 = \sum \nu S_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu S_f^0(\text{reagenti})$$

TERMOCHIMICA

Esercizi – 2

1. Calcolare l'entropia della reazione in condizioni standard



TERMOCHIMICA

L'entropia contribuisce a definire un'altra funzione di stato che è fondamentale per conoscere la spontaneità delle reazioni chimiche: l'**energia libera** di Gibbs, definita come:

$$G = H - TS$$

Per una reazione chimica che avvenga a temperatura costante:

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

Viene definita l'energia libera standard di formazione, ΔG_f^0 , di un composto come la differenza di energia libera di una mole del composto e quella delle sostanze elementari che servono a comporlo, tutti presi nella forma più stabile in condizioni standard (298,15 K e 1 bar).

L'energia libera standard di una reazione è definita come la differenza tra le energie libere dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta G_{\text{reaz}}^0 = \sum \nu \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$

TERMOCHIMICA

Affinché un processo chimico o fisico sia spontaneo, è necessario che:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{Criterio di spontaneità}$$

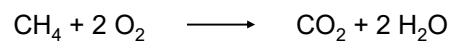
	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S < 0$	$T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$	Mai spontanea
$\Delta S > 0$	Sempre spontanea	$T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \text{Condizione di equilibrio}$$

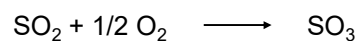
TERMOCHIMICA

Esercizi – 3

1. Calcolare l'energia libera della reazione in condizioni standard



2. Calcolare il ΔG^0 standard della reazione:



e a quale temperatura essa raggiunge il suo stato di equilibrio, considerando le variazioni di entalpia ed entropia costanti con la temperatura.