

TERMODINAMICA CHIMICA

SCOPI DELLA TERMODINAMICA CHIMICA

In genere le reazioni chimiche avvengono con sviluppo o con assorbimento di calore: per esempio, la combustione è un tipo di reazione che avviene spontaneamente con *sviluppo di calore (reazione esotermica)*, mentre esistono altre reazioni, come ad esempio la decomposizione di una molecola, che richiedono l'apporto di calore dall'esterno perché possano procedere (*reazioni endotermiche*).

Le leggi della termodinamica chimica forniscono i criteri con i quali è possibile prevedere, unicamente in base alla conoscenza delle *proprietà macroscopiche* del sistema, se una data trasformazione o reazione chimica possa o non possa realizzarsi spontaneamente.

I principi e le leggi della termodinamica, vengono dedotti da proprietà quali la *temperatura*, la *pressione*, la *concentrazione* ma occorre però tenere ben presente che la termodinamica, pur essendo capace di prevedere quale sia lo stato finale stabile di un sistema, *non è in grado di fornire alcuna indicazione sulla velocità con cui il sistema stesso evolve dallo stato iniziale a quello finale*.

COS'E' UN SISTEMA ED UNA FUNZIONE DI STATO

Si intende per **SISTEMA** l'oggetto di una qualsiasi indagine sperimentale costituito da una porzione di materia : tutto ciò che non fa parte del sistema stesso è definito **INTORNO o AMBIENTE**.

Lo stato di un sistema può variare in seguito a un processo fisico o chimico (può ad esempio variare la temperatura, o la pressione, o le concentrazioni delle specie chimiche presenti), se i valori assunti dalle funzioni non dipendono dal modo con cui si è giunti allo stato finale a partire dallo stato iniziale le funzioni vengono dette **FUNZIONI DI STATO**.

Un sistema, inoltre, si dice in **equilibrio** quando le sue funzioni di stato rimangono inalterate nel tempo.

Una trasformazione di stato condotta a **pressione costante** viene detta trasformazione **ISOBARA**; condotta a **volume costante** viene detta trasformazione **ISOCORA**; condotta a **temperatura costante** viene detta trasformazione **ISOTERMA**. La trasformazione viene detta **ADIABATICA** quando il sistema *non scambia calore con il suo intorno o ambiente*.

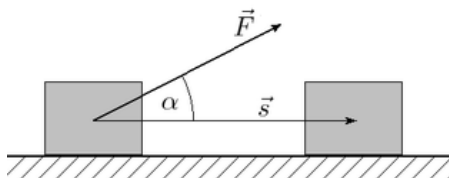
CALORE E LAVORO

Calore e lavoro sono due forme dell'energia di un sistema. Gli studi sul calore si devono

inizialmente a Mayer , Von Helmholtz e Jaule ed i lavoro di Mayer e soprattutto quello di Jaule hanno permesso di comprendere la trasformazione del calore in lavoro e viceversa ed ha misurato il fattore di conversione tra le due forme, infatti:

$$1 \text{caloria} = 4,184 \text{ Jaule}$$

Il **lavoro** è l'energia scambiata tra due sistemi attraverso l'azione di una forza o una risultante di forze quando l'oggetto subisce uno spostamento e la forza ha una componente non nulla nella direzione dello spostamento.

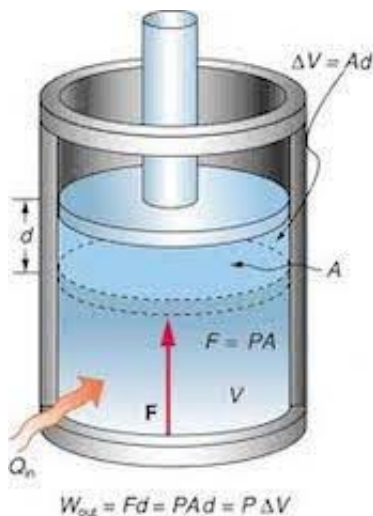


Come si vede per spostare l' oggetto in figura occorre applicare una forza e quindi occorre effettuare un lavoro che viene definito

dove L è il lavoro e α l'angolo tra la direzione della forza e la direzione dello spostamento.

In termodinamica il lavoro è associato all'espansione o alla compressione di un gas.

Consideriamo ad esempio il sistema chiuso costituito da un gas entro un recipiente cilindrico chiuso da un pistone a perfetta tenuta e mobile senza attrito:



Nello stato iniziale il pistone si trova nella posizione 1 (in figura quella tratteggiata) e nello stato finale, caratterizzato da un maggior volume, nella posizione 2. La trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 può essere causata **da una variazione della temperatura o dalla pressione esterna, o da una reazione chimica che sviluppa prodotti gassosi che spingono il cilindro verso l'alto.**

Nel caso della figura vediamo che il pistone, per effetto della forza proveniente dal gas, sale di un'altezza d e siccome la superficie su cui è applicata la forza è A , il prodotto $A \times d$ rappresenta la variazione di volume dovuta alla pressione del gas cioè ΔV . Quando il pistone si ferma dopo espansione, significa che la pressione del gas all'interno del cilindro è uguale alla pressione esterna cioè alla pressione ambiente. Si deduce che

Lavoro = F x spostamento = pressione x variazione di volume = $W = L = P \Delta V$

Questa espressione quindi è valida quando si ha un'espansione rapida contro una pressione esterna quindi $P =$ pressione esterna.

Tuttavia, quando il gas viene riscaldato in modo che uno stato successivo al precedente differisca solo di un infinitesimo (**cioè in condizioni di reversibilità**) allora la pressione è quella del gas non la pressione esterna per cui in questo caso non possiamo applicare la $L = P \Delta V$ ma dobbiamo sostituire a P il valore ricavato dall'equazione di stato dei gas $P = nRT/V$ quindi:

$L = -n RT dV/V$

il segno meno è, per convenzione, riferito al lavoro compiuto dal gas mentre in una compressione (lavoro compiuto sul gas) il segno è positivo.

Si può scrivere pertanto:

$$L = - \int_{V1}^{V2} RT \frac{dv}{v} = - RT \ln \frac{V2}{V1} = -nRT \ln \frac{V2}{V1}$$

Poiché il lavoro è differente a seconda che si operi in condizioni di reversibilità oppure contro una pressione esterna costante si deduce che :

II LAVORO NON È UNA FUNZIONE DI STATO !!!

IL CALORE

Il **calore** viene definito come il **contributo di energia trasformata** a seguito di una reazione chimica o nucleare **e trasferita tra due elementi. E' ben noto che il calore si trasferisce da un corpo più caldo ad uno meno caldo e la misura del flusso di calore che si trasferisce rappresenta la TEMPERATURA. Pertanto CALORE E TEMPERATURA, pur essendo in relazione tra loro, non sono la stessa cosa!**

Il calore quindi è una **forma di energia** che viene trasferita da un corpo ad un altro .

Per stabilire se il calore è una funzione di stato ricorriamo al primo principio della termodinamica

L'energia interna E di un sistema è **la somma di tutte le forme di energia possedute da ogni singolo componente del sistema.**

Essa è una **funzione di stato** ma non può essere misurata direttamente, in quanto è la somma delle energie cinetiche traslazionali, rotazionali e vibrazionali delle singole particelle costituenti il sistema (nuclei, elettroni, atomi, molecole) e delle energie potenziali associate alle forze esistenti tra tali particelle.

Pur non conoscendo il valore dell'energia interna di un sistema, è **tuttavia possibile misurare la variazione di energia interna** che accompagna la trasformazione di un sistema **in base al primo principio della termodinamica, o principio della conservazione dell'energia.**

In base a tale principio, l'energia di un sistema isolato (ossia di un universo) è costante. La variazione di energia interna ΔE che accompagna la trasformazione di un sistema *chiuso* dev'essere quindi compensata da una uguale variazione, ma di segno contrario, dell'energia del suo intorno. Se indichiamo con Q la quantità di energia ceduta dall'intorno al sistema sotto forma di calore e con L la quantità di energia ceduta dal sistema all'intorno sotto forma di lavoro, la variazione di energia del sistema è pari a:

$$\Delta E = Q - L \text{ che si può scrivere } \Delta E = Q - P\Delta V$$

In una trasformazione **isobara (a pressione costante)** abbiamo visto sopra che

$$L = -P(V2 - V1) \text{ quindi } \Delta E = Q - P(V2 - V1) \quad E2 - E1 = Q - P V2 + P V1 \text{ da cui}$$

$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = Q$ ma $E + PV$ viene indicato con H (contenuto termico)

pertanto $H_2 - H_1 = Q$ $\Delta H = Q$

questo significa che in una trasformazione chimica si può sviluppare calore o che la reazione può avvenire con assorbimento di calore. Ogni molecola possiede un contenuto termico proprio. In una reazione chimica $A + B \rightarrow C + D$ $\Delta H_{\text{prodotti}} - \Delta H_{\text{reagenti}} = \Delta H_{\text{reaz}}$

Se effettuata la differenza Q ha segno negativo, ciò significa che i prodotti hanno contenuto termico più basso dei reagenti e la reazione emette calore (**reazione esotermica**); se invece Q è positivo ciò significa che i prodotti hanno un contenuto termico maggiore e la reazione è **endotermica** cioè avviene assorbendo calore dall'esterno.

In una trasformazione a **volume costante** (come ad es. nelle reazioni chimiche in soluzione)

$\Delta V = 0$ quindi $\Delta E = Q - P\Delta V$ o $\Delta E = Q$. Ciò significa che se cediamo calore al sistema, in condizioni isocore, tutto il calore serve per aumentare l'energia interna del sistema.

Se operiamo a temperatura costante, questo non modifica l'energia del sistema per cui

$\Delta E = 0$ pertanto $Q = P\Delta V$

Se operiamo in condizioni adiabatiche (cioè senza scambio di calore e di materia con l'esterno) si ha $Q = 0$ pertanto $\Delta E = -P(V_2 - V_1)$ ciò significa che il lavoro compiuto sul gas è utilizzato dal gas per aumentare la propria energia interna, viceversa, se il lavoro è compiuto dal gas esso avviene esclusivamente a spese dell'energia interna del gas.

Da quanto abbiamo esposto si evince che la quantità Q dipende dal tipo di trasformazione effettuato quindi

IL CALORE NON È UNA FUNZIONE TERMODINAMICA !!!

Tuttavia pur non essendo né Q né L funzioni termodinamiche, la loro somma che è **ΔE invece è una funzione termodinamica** perchè dipende esclusivamente dagli stati iniziale e finale.

CAPACITA' TERMICA E CALORE SPECIFICO DI UNA SOSTANZA

Quando a un campione di materia viene fornita dell'energia sotto forma di calore, ad esempio ponendo il campione a contatto con un corpo più caldo, si osserva in genere un aumento della temperatura del campione stesso. Se nel corso del processo di trasferimento dell'energia *non avvengono trasformazioni chimiche o cambiamenti di fase entro il campione*, si trova che l'aumento di temperatura è proporzionale alla quantità del calore fornito.

Indicando con q il calore fornito e con ΔT l'aumento di temperatura, si ha quindi:

$$q = C \Delta T$$

e la costante di proporzionalità **C viene detta capacità termica del campione**. La capacità termica di una sostanza, pur potendosi considerare costante entro limiti non troppo estesi della temperatura, non è in realtà indipendente da quest'ultima, per cui essa è più esattamente definita come il rapporto tra la quantità infinitesima di calore trasferito dq , e la corrispondente variazione infinitesima di temperatura dT

$$C = dq/dT$$

Se il campione in esame è omogeneo, la sua capacità termica è proporzionale alla sua massa m , per cui, indicando con c la capacità termica specifica, o calore specifico, si ha:

$$q = c \times m \times \Delta T$$

Se invece di considerare la massa consideriamo il numero n di moli del campione, la costante di proporzionalità assume il nome di capacità termica molare, o calore molare, e si indica con C_m , per cui:

$$q = C_m \times n \times \Delta T$$

Per le sostanze solide o liquide, il cui volume non varia apprezzabilmente al variare della pressione, il valore del calore molare è praticamente indipendente dal tipo di trasformazione, isocora o isobara, subito dal campione; per le sostanze gassose invece il calore molare C_v di una trasformazione isocora differisce notevolmente, come vedremo, dal calore molare C_p di una trasformazione isobara (C_p) infatti

$$C_v = dq/dt = dE/dt \quad \text{mentre} \quad C_p = dH/dt$$

Relazione tra C_p e C_v per un gas ideale

Dall'equazione $q = n C \Delta T$ a pressione costante P , abbiamo

$$q_p = n C_p \Delta T$$

Questo valore è uguale alla variazione in entalpia, cioè $q_p = n C_p \Delta T = \Delta H$

Allo stesso modo, a volume costante V , abbiamo $q_v = n C_v \Delta T$

Questo valore è uguale al cambiamento di energia interna, cioè

$$q_V = n C_V \Delta T = \Delta E$$

Sappiamo che per una mole ($n = 1$) di gas ideale,

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (pV) = \Delta E + \Delta (RT) = \Delta E + R \Delta T$$

$$\text{Pertanto, } \Delta H = \Delta E + R \Delta T$$

Sostituendo i valori di ΔH e ΔE nelle precedenti equazioni si ha :

$$C_P \Delta T = C_V \Delta T + R \Delta T \quad \text{cioè } C_P = C_V + R$$

$$C_P - C_V = R$$

La dipendenza dei calori molari dalla temperatura può essere espressa dall'equazione:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d/T^2$$

in cui i coefficienti a , b , c e d vengono ricavati per via empirica.