

# Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

Luigi Cerruti  
www.minerva.unito.it



Lezioni 19-20  
2010

## Programma: a che punto siamo?

| ARGOMENTI   | N. LEZIONI | TEORIA* | ESERCIZI |
|---|------------|---------|----------|
| Proprietà dell'atomo e sistema periodico  | 6          | 6       |          |
| Nomenclatura e reazioni<br><i>Bilanciamento e stechiometria delle reazioni</i>          | 4          | 3       | 1        |
| Legame chimico  | 4          | 4       |          |
| Proprietà dei gas e dei solidi<br><i>Leggi dei gas e stechiometria</i>                  | 4          | 3       | 1        |
| Termodinamica<br><i>Entalpia, energia libera di Gibbs</i>                               | 6          | 5       | 1        |
| Elettrochimica<br><i>Celle galvaniche, legge di Faraday, equazione di Nernst</i>        | 5          | 4       | 1        |
| Liquidi, diagrammi di stato, soluzioni<br><i>Proprietà colligative</i>                  | 5          | 4       | 1        |
| Equilibrio chimico e cinetica chimica   | 4          | 4       |          |
| Proprietà chimiche delle soluzioni<br><i>Prodotto di solubilità, pH e stechiometria</i> | 4          | 3       | 1        |
| Elementi di chimica inorganica  | 6          | 6       |          |
| Totale  | 48         | 42      | 6        |

\*IN TUTTE LE LEZIONI TEORICHE SARANNO DATI ESEMPI DI POSSIBILI DOMANDE D'ESAME

## Sistema, equilibrio e fase Tre concetti fondamentali

- **Sistema:** la parte del mondo sottoposta ad un particolare studio. Es.: un atomo, una galassia, l'atmosfera terrestre, una beuta, una cellula, un gatto, un campione di minerale
  - (Per una definizione più astratta vedi la diapositiva successiva)
- **Equilibrio:** un sistema è in equilibrio quando le sue proprietà macroscopiche e microscopiche sono costanti in ogni punto.
  - A livello microscopico l'equilibrio è sempre dinamico, ossia è il risultato di processi che avvengono in 'direzioni' opposte
- **Fase:** parte di un sistema separata dal resto del sistema da superfici limitanti. All'equilibrio le proprietà fisiche e chimiche sono eguali in ogni punto della fase.
  - **Attenzione:** in un sistema possono coesistere diverse fasi solide, ad es. zolfo rombico e monoclinico

## Definizione di sistema in termodinamica

- In termodinamica un sistema è una regione macroscopica dello spazio, distinta dall'intorno (l'ambiente in cui si trova) da superfici limite
- Le superfici *possono* corrispondere a pareti o a cambiamenti di fase



In questo becker la fase liquida è separata dall'ambiente dalla superficie solida del bicchiere e dalla superficie liquido/atmosfera (fisicamente aperta rispetto all'ambiente)

## Grandezze intensive ed estensive

- Le proprietà intensive sono le proprietà che non dipendono dalla quantità di materia o dalle 'dimensioni' del sistema ma soltanto dalla costituzione e dalle condizioni nelle quali esso si trova. Una proprietà si dice estensiva se dipende dalle dimensioni del sistema.
- La temperatura e la pressione sono esempi di grandezze intensive; viceversa volume, entalpia ed entropia sono grandezze estensive.
  - Se un sistema in esame è costituito dall'acqua in un contenitore, rimuovere acqua varia il volume (estensivo) ma non la temperatura (intensiva)..
- Il valore di grandezze estensive di sistemi composti sarà semplicemente la somma dei valori di ciascun sottosistema. Se il sistema S è composto da n sotto-sistemi si ha che

$$E(S) = \sum_{k=1}^n E(S_k)$$

- dove E è la proprietà estensiva in esame, ed  $S_k$  è ciascun sotto-sistema

## Definizione di temperatura

- Una definizione formale della temperatura si può ottenere dallo zeresimo principio della termodinamica:
  - se due sistemi (A e B) sono in equilibrio termico tra loro, e un terzo sistema (C) è in equilibrio termico con il sistema A, allora i sistemi B e C sono anch'essi in equilibrio termico.
  - Lo zeresimo della termodinamica è una legge empirica, cioè è basata sull'osservazione dei fenomeni fisici.
    - Dato che A, B e C sono tutti in equilibrio termico, si può dire che ognuno di questi sistemi condivide un valore comune di qualche proprietà.
    - Possiamo dire che ciascuno di questi sistemi si trova in uno stato termico equivalente ("allo stesso livello") rispetto ad un ordinamento basato sulla direzione del flusso di calore eventualmente scambiato.
    - Il concetto di temperatura esprime proprio questa "scala di ordinamento".

## Due approcci alla definizione di temperatura

If the temperature of two objects is the same, then their average translational KE is the same.

Their internal energies and specific heats will not necessarily be the same.

Internal Energy

$$\left[ \frac{1}{2} mv^2 \right]_{\text{average}} = \frac{3}{2} kT$$

defines the kinetic temperature

k = Boltzmann constant

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

A definition of temperature

Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hphys.html>

## La termodinamica

- La termodinamica studia i **trasferimenti di energia** fra sistemi e fra sistemi e l'ambiente
  - I sistemi che interessano sono macroscopici
  - La termodinamica ignora il comportamento delle singole particelle o dei sistemi di particelle che costituiscono i sistemi
- La termodinamica impiega nei calcoli e nelle spiegazioni **quantità ben definite, misurabili**
- La termodinamica permette di calcolare e prevedere:
  - il valore di grandezze fisiche:  $\Delta H = q_p$
  - stati del sistema: K di equilibrio di una reazione
  - comportamenti del sistema: spontaneità di una reazione

## Temperatura

### Definizione metrologica

- Il kelvin (simbolo K) è l'unità di misura della temperatura. È una delle unità fondamentali del Sistema internazionale (SI) di unità di misura.
- Il kelvin è definito come 1/273,16 della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua.
- Per "temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua" si intende la differenza di temperatura fra lo zero assoluto (pari a -273,15 °C) e il punto triplo dell'acqua (0,01 °C).
  - Lo zero della scala kelvin è lo zero assoluto di temperatura.

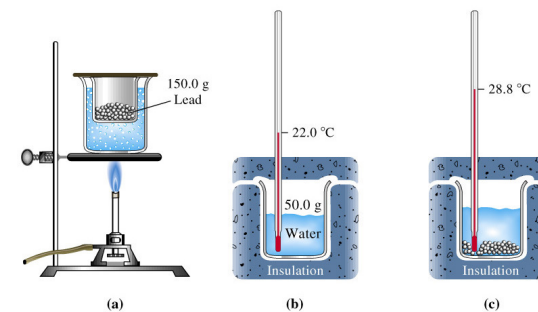
## Definizione di calore

- Il calore è una forma di energia trasferita da un corpo (da un sistema) ad un altro a temperatura differente, secondo processi di conduzione, convezione, irraggiamento
  - Il calore è **energia in transito**
- Il calore non esiste come tale all'interno dei corpi o dei sistemi. Quando dell'energia penetra all'interno di un corpo sotto forma di calore ne avvertiamo l'arrivo attraverso un aumento della temperatura, ma il 'calore' è ora ridistribuito su tutti i gradi di libertà del sistema (traslazionali, vibrazionali, rotazionali, ecc.).

## Energia e moto

Coerente, macroscopico e incoerente, microscopico

- Riferimenti per l'energia / lavoro di un joule
  - 1 J un battito del cuore umano
  - 10 J un Kg sollevato ad 1 m di altezza
  - 10<sup>3</sup> J necessari per scaldare 50 g di H<sub>2</sub>O di circa 5 °C
    - 15 KJ per una tazzina di caffè
- Consideriamo un sistema costituito da un cubo di Fe di circa 5 cm di lato
  - moto coerente: innalzato di 1 m → aumento di 10 J di energia potenziale
  - moto coerente: può subire un'accelerazione di 4,5 m s<sup>-2</sup> → energia cinetica di 10 J
  - moto incoerente: riscaldato di 0,03 °C → il sistema riceve 10 J di calore



### I calori specifici

calore ceduto = calore acquistato  
 $-q_{\text{piombo}} = +q_{\text{acqua}}$

Applichiamo:  
 $q = m c_s \Delta T$   
 m, massa del campione  
 $c_s$ , calore specifico del materiale  
 $c_s$  dell'acqua 4,18 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>

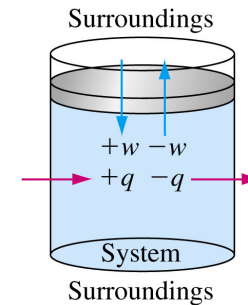
- $q_{\text{acqua}} = 50,0 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \cdot (28,8 - 22,0) \text{ °C} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ J}$
- $q_{\text{piombo}} = - 1,4 \cdot 10^3 \text{ J}$
- $- 1,4 \cdot 10^3 \text{ J} = 150,0 \text{ g} \cdot c_s (\text{piombo}) \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \cdot (28,8 - 100,0) \text{ °C}$
- $c_s (\text{piombo}) = - 1,4 \cdot 10^3 \text{ J} / 150,0 \text{ g} \cdot (- 71,2) \text{ °C} = 0,13 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$

# Capacità termica molare

- La capacità termica molare per gli elementi solidi è di  $\approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 
  - ‘Legge’ di Dulong e Petit
  - Si confronti con il valore di  $R = 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Piombo ( $Z=82$ )  $c_s = 0,128 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  massa molare  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - capacità termica molare  **$26,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$**
- Magnesio ( $Z=12$ )  $c_s = 1,025 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  massa molare  $24,3 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - capacità termica molare  **$24,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$**
- Zolfo ( $Z=16$ )  $c_s = 0,732 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  massa molare  $32,0 \text{ g mol}^{-1}$ 
  - capacità termica molare  **$23,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$**

# Primo principio della termodinamica

## La convenzione per i segni



$E =$  energia interna

$$\Delta E = q + w$$

se il lavoro è solo lavoro meccanico

$$w = -p \Delta V$$

allora a volume costante

$$\Delta E = q_v$$

Tutto ciò che entra nel sistema ha segno positivo  
Tutto ciò che esce dal sistema ha segno negativo

# L'entalpia H

- Definiamo una funzione di stato H

$$H = E + pV$$

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

se  $p = \text{cost}$  allora  $\Delta p = 0$

se il lavoro è solo meccanico  $\Delta E = q_p - p\Delta V$

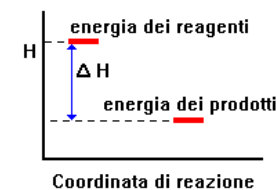
- quindi otteniamo:

$$\Delta H = q_p$$

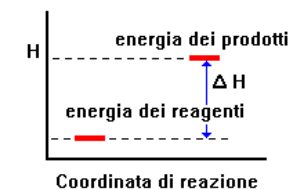
da confrontare con

$$\Delta E = q_v$$

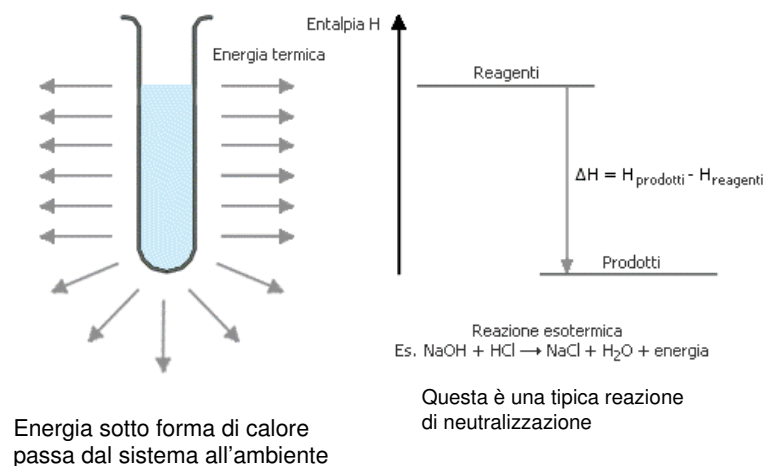
REAZIONE ESOTERMICA



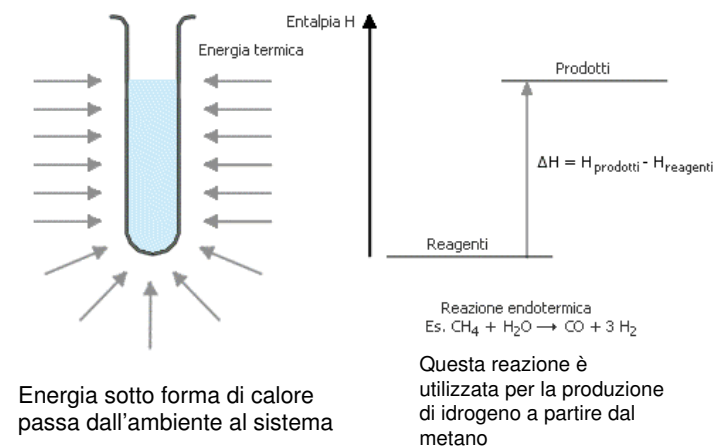
REAZIONE ENDOTERMICA



## Reazione esotermica



## Reazione endotermica



## Variazioni entalpiche Condizioni di riferimento

- Si considerano le variazioni di entalpia di un processo, riferite ad un insieme di condizioni standard.
- Si è deciso di considerare una pressione standard di 1 atm. Per la temperatura convenzionalmente si usa 25 °C (298.15 K)
- Lo stato standard di una sostanza ad una certa temperatura, è la sua forma pura alla pressione di 1 atm

## Entalpie di formazione

- L'entalpia standard di formazione di un composto ad una certa temperatura è il cambiamento di entalpia che accompagna la formazione di una mole di quella sostanza dai suoi componenti elementari, al loro stato standard, cioè presi puri nella loro forma più stabile alla temperatura d'interesse e alla pressione di stato-standard, definita come 1 atm.
- Il simbolo è  $\Delta H_f^\circ$ .

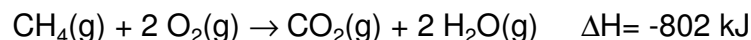
L'entalpia di formazione è trattata in modo più approfondito nella lezione 21

## Entalpia di reazione

- La variazione di Entalpia per una reazione chimica è definita come

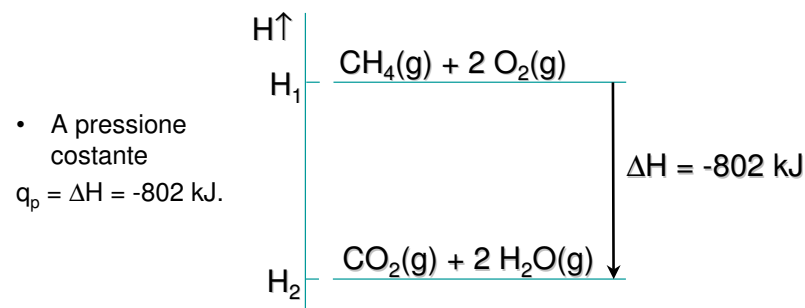
$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

- Una equazione termochimica include il valore di  $\Delta H$  e le fasi in cui sono presenti i reagenti e i prodotti



## Diagrammi entalpici

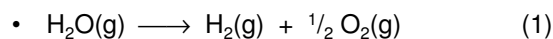
- Un diagramma di entalpia mostra H per lo stato iniziale e finale del processo
- La reazione dello schema rappresenta la combustione del metano



## Variazioni entalpiche

Fasi delle sostanze

- La fase dei reagenti e dei prodotti è rilevante rispetto all'esito energetico di una reazione



$$\Delta H_1 = +241.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = +285.8 \text{ kJ}$$

La differenza  $\Delta H_2 - \Delta H_1$  corrisponde all'energia necessaria per vaporizzare una mole di acqua a pressione costante.

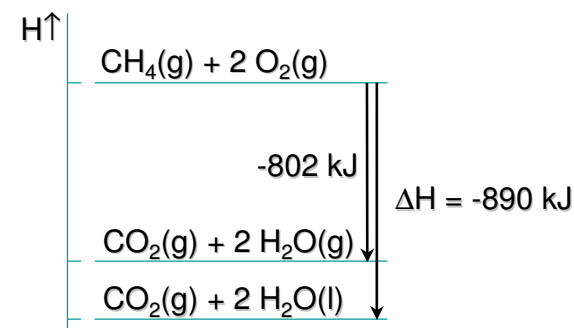
Dai dati delle reazioni e scrivendo (2) - (1) si ottiene:



I valori delle entalpie relative ai cambiamenti di stato sono importanti per il calcolo delle entropie assolute delle sostanze (vedi lezione 22)

## Entalpie di Reazione

- La variazione di entalpia dipende dalla fase dei reagenti e dei prodotti
- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ}$

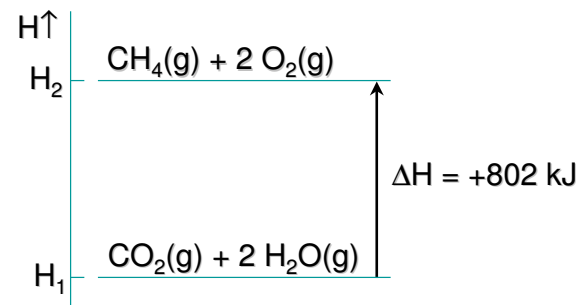


## Variazioni entalpiche Verso delle reazioni

- $\Delta H_{A \rightarrow B} = -\Delta H_{B \rightarrow A}$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$   
 $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   
 $\Delta H = -241.8 \text{ kJ}$

## Entalpie di Reazione

- Invertendo la reazione, il  $\Delta H$  si inverte di segno
- $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +802 \text{ kJ}$



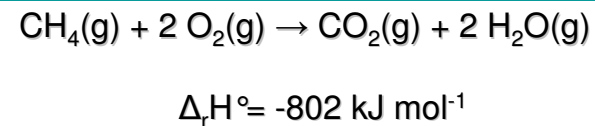
## Variazioni entalpiche Le quantità di sostanza

- Il  $\Delta H$  è proporzionale alle quantità di sostanza che partecipano alla reazione
- $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$   
 $\Delta H = +241.8 \text{ kJ}$
- $2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$   
 $\Delta H = +483.6 \text{ kJ}$

Vedi esercizio più avanti

## Entalpia standard di reazione

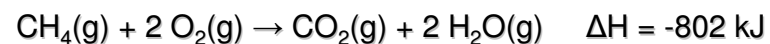
- Un diverso modo di descrivere la variazione di entalpia in una reazione chimica, è riportare l'Entalpia standard di reazione  $\Delta_r H^\circ$



Notare che è un'entalpia molare

## Entalpie di Reazione

- H è una proprietà estensiva, quindi il  $\Delta H$  dipende dalla quantità di reagenti e di prodotti
- Qual'è il  $\Delta H$  per la combustione di 11.0 g di  $\text{CH}_4$  in eccesso di ossigeno?
  - La stessa domanda potrebbe essere formulata in questo modo: Quanto calore si ottiene dalla combustione di 11.0 g di  $\text{CH}_4$  in eccesso di ossigeno?

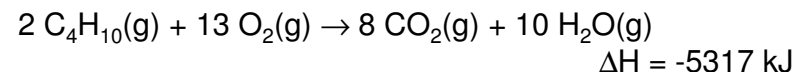


$$11.0 \text{ g} / 16,04 \text{ g mol}^{-1} = 0,68 \text{ mol CH}_4$$

$$0,68 \text{ mol CH}_4 \times \frac{-802 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -550 \text{ kJ}$$

## Entalpie di Reazione Un esercizio tipico

Quanto butano deve bruciare per produrre 100 kJ di calore?



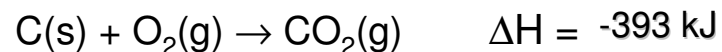
$$100 \text{ kJ} \times \frac{2 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}}{5317 \text{ kJ}} = 0,038 \text{ mol di butano}$$

Secondo la stechiometria della reazione la combustione di 2 moli di butano fornisce 5317 kJ di energia

$$0,038 \text{ mol} \times 58,12 \text{ g mol}^{-1} = 2,20 \text{ g moli di butano} \times \text{massa molare del butano} = \text{massa richiesta}$$

## Legge di Hess

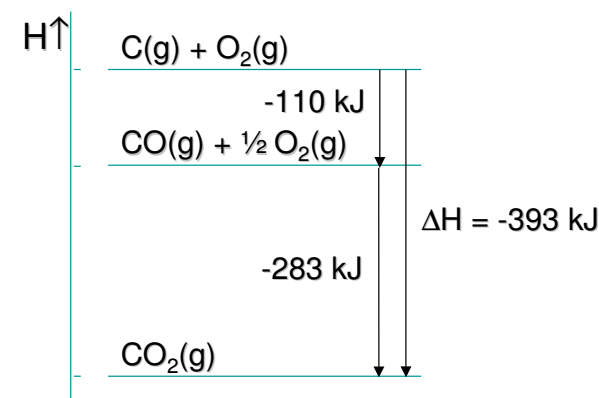
Consideriamo una reazione in due stadi  
Qual'è il  $\Delta H$ ?



Legge di Hess: per una reazione suddivisa in più stadi, il  $\Delta H$  totale è la somma delle variazioni di entalpia dei singoli stadi

## Legge di Hess

La legge di Hess si basa sul fatto che l'Entalpia è una funzione di stato, quindi le variazioni dipendono solo dagli stati iniziale e finale, e non dal percorso compiuto per raggiungere lo stato finale



# Legge di Hess

- La Legge di Hess è una applicazione del primo principio della termodinamica a processi a pressione costante.
- Ha una importanza storica, essendo stata formulata nel 1840, prima del primo principio della termodinamica, da cui in realtà discende.



**Germain Henri Hess**  
1802-1850