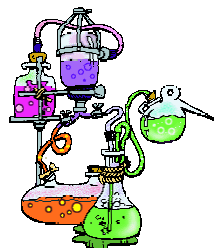


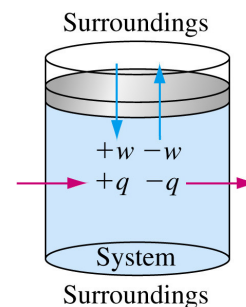
Corso di Studi di Fisica
Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



Lezioni 21-22
2010

Primo principio della termodinamica
La convenzione per i segni



- $\Delta E = q + w$
se $w = -p \Delta V$
Allora a volume costante
 $\Delta E = q_v$

L'entalpia H

- Definiamo una funzione di stato H

$$H = E + pV$$

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

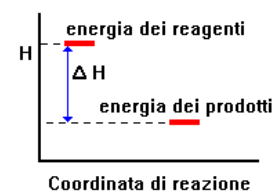
se $p = \text{cost}$ allora $\Delta p = 0$

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

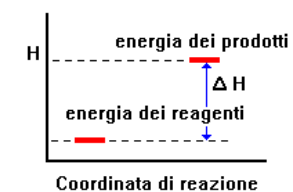
- quindi otteniamo:

$$\Delta H = q_p$$

REAZIONE ESOTERMICA



REAZIONE ENDOTERMICA



Variazioni entalpiche

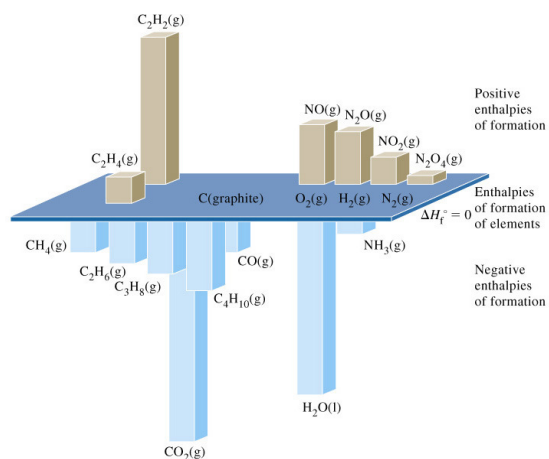
Condizioni di riferimento

- Si considerano le variazioni di entalpia di un processo, riferite ad un insieme di condizioni standard.
- Si e' 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

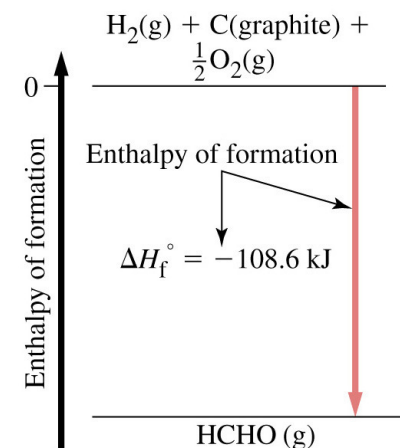
- L'entalpia standard di formazione di un composto ad una certa temperatura è il **cambiamento di entalpia che accompagna la formazione di una mole di quella sostanza dai suoi componenti elementari**, al loro stato standard, (definizione IUPAC) cioè presi puri nella loro forma più stabile alla temperatura d'interesse e alla pressione di stato-standard, definita come 1 atm.
- Il simbolo è ΔH_f° .

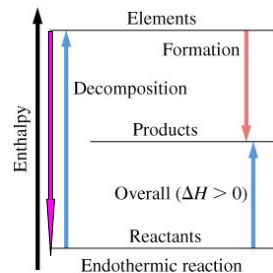
Entalpie di formazione



Entalpie di formazione

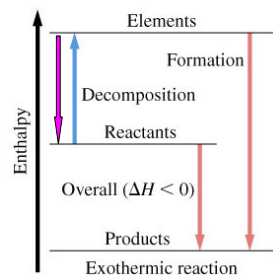
Significato fisico





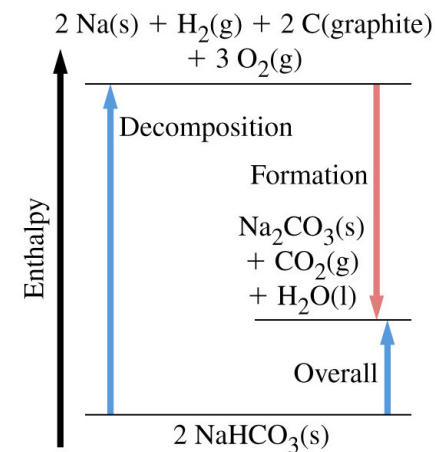
Entalpia di formazione dei reagenti
<
Entalpia di formazione dei prodotti

Entalpie di formazione Reazioni eso- e endotermiche



Entalpia di formazione dei reagenti
>
Entalpia di formazione dei prodotti

Entalpie di formazione Un caso di reazione endotermica



ALCUNE ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE A 298 K

SOSTANZA	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol ^a	SOSTANZA	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol ^a
CO(g)	-110.5	HF(g)	-271.1
CO ₂ (g)	-393.5	HI(g)	26.48
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O(g)	-241.8
C ₂ H ₂ (g)	226.7	H ₂ O(l)	-285.8
C ₂ H ₄ (g)	52.26	H ₂ S(g)	-20.63
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	NH ₃ (g)	-46.11
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	NO(g)	90.25
C ₄ H ₁₀ (g)	-125.7	N ₂ O(g)	82.05
CH ₃ OH(l)	-238.7	NO ₂ (g)	33.18
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	N ₂ O ₄ (g)	9.16
HBr(g)	-36.40	SO ₂ (g)	-296.8
HCl(g)	-92.31	SO ₃ (g)	-395.7

* I valori si riferiscono alle reazioni di formazione di una mole di sostanza. La maggior parte dei dati sono stati arrotondati a quattro cifre significative.

Una relazione fondamentale

$$\bullet \Delta H_r^{\circ} = \sum_i n_i \Delta H_f^{\circ}(\text{prodotti}) - \sum_j n_j \Delta H_f^{\circ}(\text{reagenti})$$

- ΔH_r° è l'entalpia standard di reazione
- ΔH_f° sono le entalpie standard di formazione delle sostanze che partecipano alla reazione
 - Si ricordi che sono nulle le entalpie di formazione degli elementi nello stato allotropico più stabile
- n_i sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti
- n_j sono i coefficienti stechiometrici dei reagenti

Vedi esercizi presentati in aula

Entropia e cambiamenti di stato

- I cambiamenti di stato sono processi reversibili

$$\begin{array}{l} \text{vaporizzazione} \quad \Delta H_{\text{vap}} = q_{\text{vap}} \\ \text{fusione} \quad \Delta H_{\text{fus}} = q_{\text{fus}} \end{array}$$

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

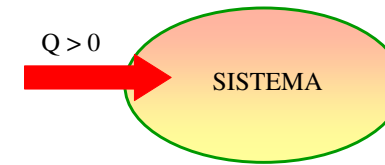
Sono processi a $T = \text{cost}$, $\Delta H > 0$, endotermici, spontanei

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T}$$

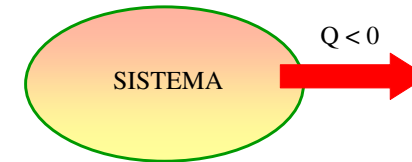
$$\Delta S_{\text{fus}} > 0$$

Tuttavia alla stessa T può avvenire che il sistema solidifichi con $\Delta H < 0$, e quindi con $\Delta S_{\text{solidificazione}} < 0$. Non c'è da stupirsi: stiamo valutando solo una parte della variazione di entropia, la ΔS_{sist}

Se il calore viene fornito al sistema $Q > 0$ l'entropia del sistema aumenta $\Delta S_{\text{sist}} > 0$.



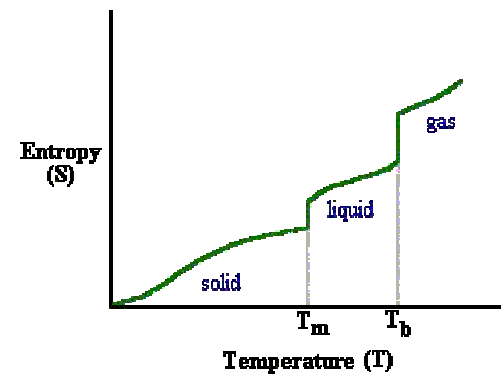
Se il calore viene sottratto al sistema $Q < 0$ l'entropia del sistema diminuisce $\Delta S_{\text{sist}} < 0$.



Entropia e interpretazione statistica

- Abbiamo due definizioni di entropia
- Definizione termodinamica, secondo Clausius: $dS = dq_{\text{rev}} / T$
- Definizione statistica, secondo Boltzmann: $S = k \ln W$
 - Nella relazione di Boltzmann W indica la molteplicità degli stati del sistema, ovvero in quanti modi possibili il sistema possa essere descritto nei suoi diversi gradi di libertà, pur mantenendo la stessa energia totale
 - Se il sistema ha un'unica descrizione possibile $W = 1$, $S = 0$
- Per un cristallo perfetto ammettiamo che per $T = 0$ il cristallo possa avere un unico stato, e quindi la sua entropia sia $S_0 = 0$
- Aver posto $S_0 = 0$ ci permette di misurare l'entropia di una sostanza in modo 'assoluto' (senza uno zero convenzionale come nel caso dell'entalpia di formazione degli elementi)
- Nell'interpretazione statistica $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ significa che è aumentata la molteplicità degli stati del sistema

Schema della misura sperimentale dell'entropia



- Lo zero delle temperature e dell'entropia non è mai raggiunto
- I tratti verticali corrispondono ai cambiamenti di stato

La misura sperimentale si basa sulla determinazione dei calori specifici a pressione costante alle diverse temperature
Vedi appunti della lezione

Solids		Diatomic Gases	
Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$	Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$
C	2.4	H ₂	130.6
Si	18.8	D ₂	144.9
Ge	31.1	HCl	186.8
Sn	44.1	HBr	198.6
Pb	64.8	HI	206.5
Li	28.0	N ₂	191.5
Na	51.2	O	205.0
K	64.2	F ₂	202.7
Rb	69.5	Cl ₂	223.0
Cs	82.8	Br ₂	245.3
NaF	51.5	I ₂	260.6
MgO	26.8	CO	197.6
AlN	20.2	Triatomic Gases	
NaCl	72.8	Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$
KCl	82.8	H ₂ O	188.7
Mg	32.6	NO ₂	239.9
Ag	42.7	H ₂ S	205.7
I ₂	116.1	CO ₂	213.6
MgH ₂	31.1	SO ₂	248.1
AgN ₃	99.2	N ₂ O	219.7
Liquids		O ₃	238.9
Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$	Polyatomic Gases	
Hg	76.0	Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$
Br ₂	152.2	CH ₄	187.9
H ₂ O	69.9	C ₂ H ₆	229.5
H ₂ O ₂	109.6	C ₃ H ₈	269.9
CH ₃ OH	126.8	C ₄ H ₁₀	310.1
C ₂ H ₅ OH	160.7	C ₅ H ₁₂	348.9
C ₆ H ₆	124.5	C ₆ H ₆	219.5
BCl ₃	206.3	N ₂ O ₄	304.2
Monatomic Gases		B ₂ H ₆	232.0
Substance	$S^{\circ}/J K^{-1} mol^{-1}$	BF ₃	254.0
He	126.0	NH ₃	192.2
Ne	146.2		
Ar	154.7		
Kr	164.0		
Xe	169.6		

Entropie assolute

Vedi esercizi presentati in aula sulla differenza fra S° , l'entropia assoluta di una sostanza, e ΔS° , l'entropia di formazione della sostanza dagli elementi

Una relazione importante

Entropia di reazione

- $\Delta S_r^{\circ} = \sum_i n_i S^{\circ}(\text{prodotti}) - \sum_j n_j S^{\circ}(\text{reagenti})$
- ΔS_r° è l'entropia di reazione
 - S° sono le entropie delle sostanze che partecipano alla reazione alla temperatura standard
 - Si ricordi che non sono nulle le entropie degli elementi, considerati comunque nello stato allotropico più stabile
 - n_i sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti
 - n_j sono i coefficienti stechiometrici dei reagenti

Vedi esercizi presentati in aula
 Attenzione a quelli che dimostrano che esistono reazioni con $\Delta S_r^{\circ} < 0$