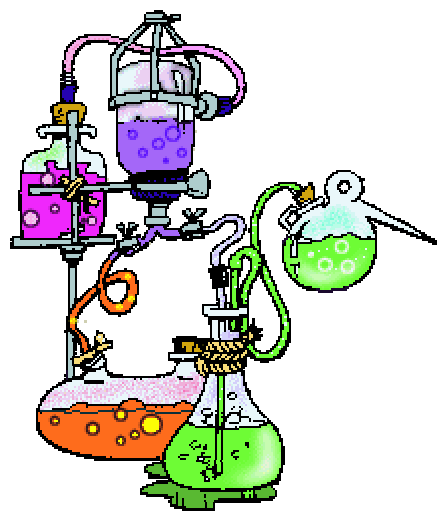


Corso di Studi di Fisica

Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it

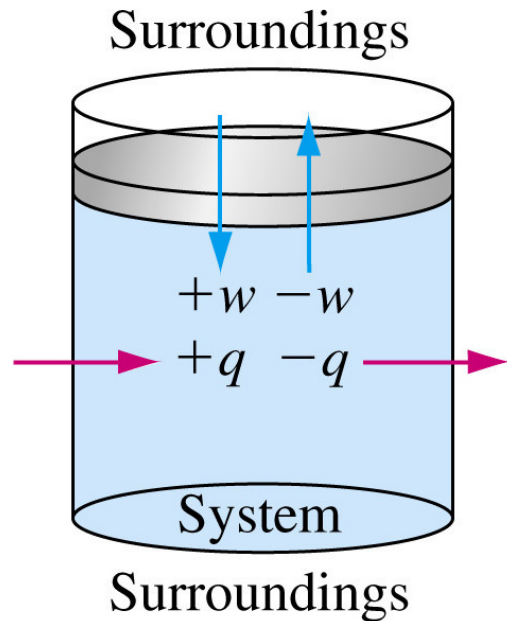


Lezioni 21-22

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

$$H = E + pV$$

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

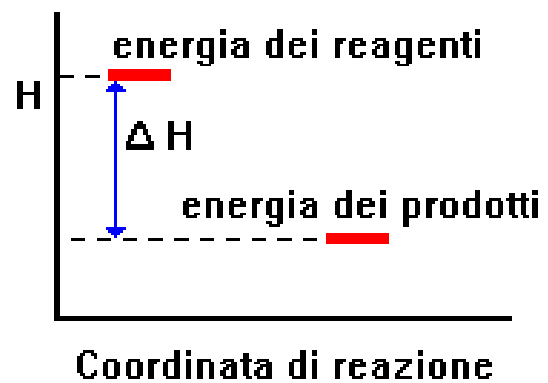
se $p = \text{cost}$ allora $\Delta p = 0$

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

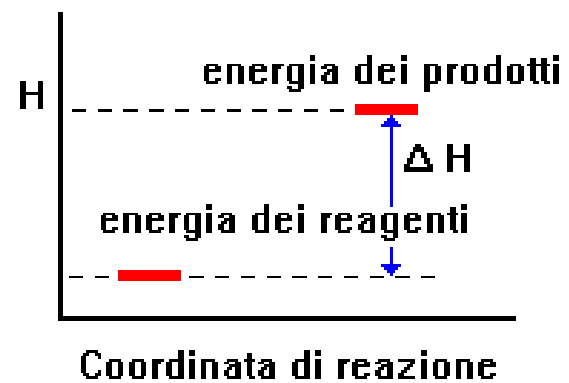
- quindi otteniamo:

$$\Delta H = q_p$$

REAZIONE ESOTERMICA



REAZIONE ENDOTERMICA



Variazioni entalpiche

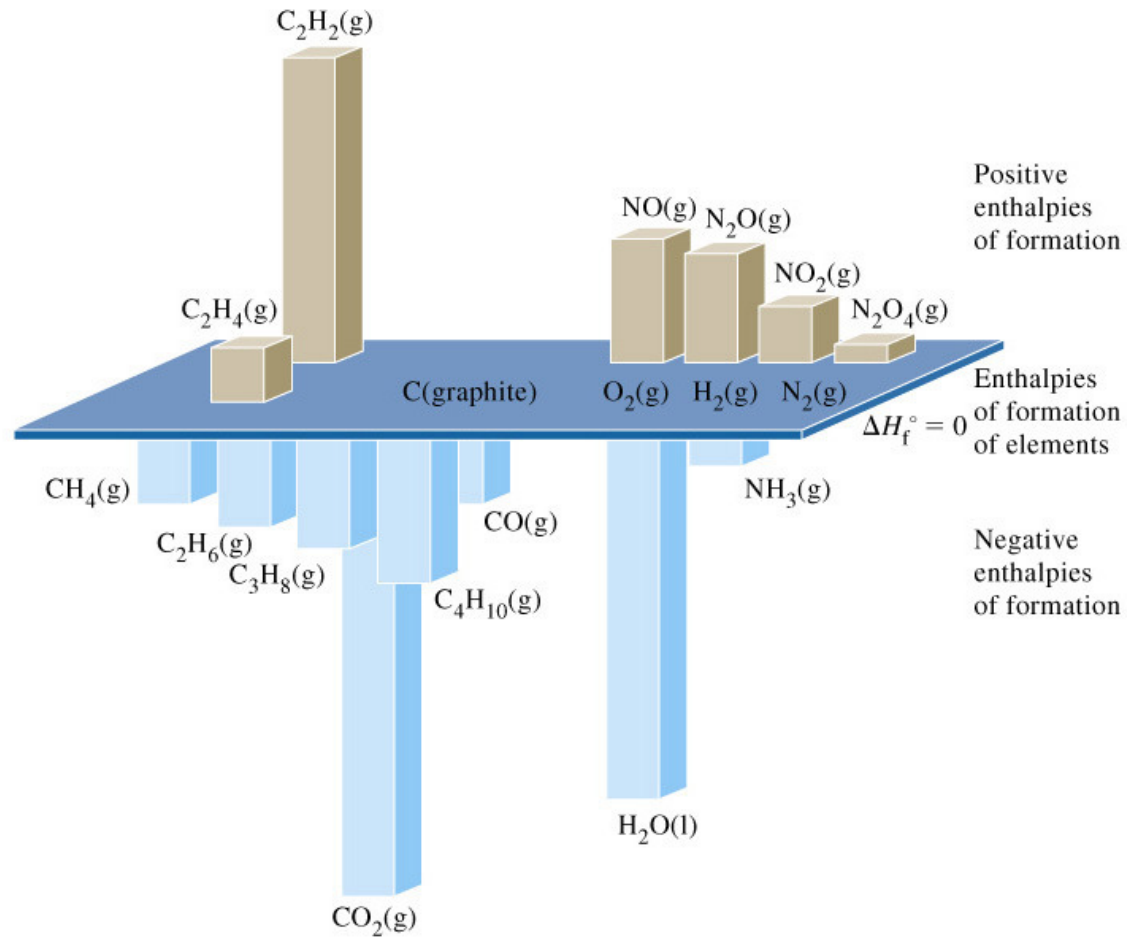
Condizioni di riferimento

- 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

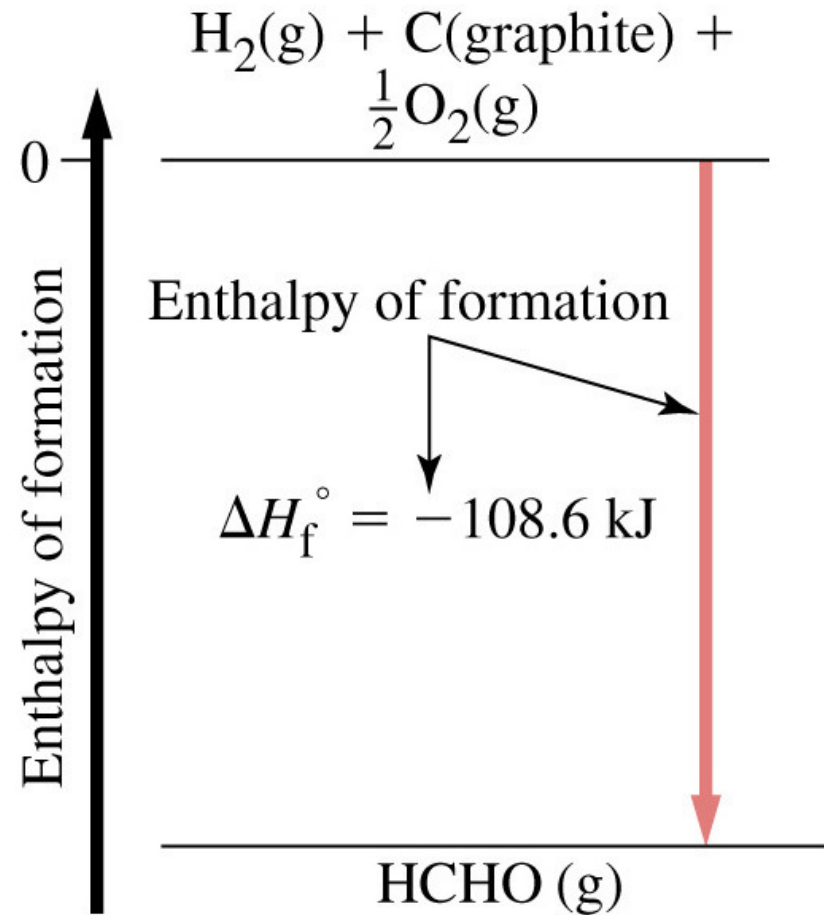
- L'entalpia standard di formazione di un composto ad una certa temperatura è il **cambiamento di entalpia che accompagna la formazione di una mole di quella sostanza dai suoi componenti elementari**, al loro stato standard, (definizione IUPAC) cioè presi puri nella loro forma più stabile alla temperatura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

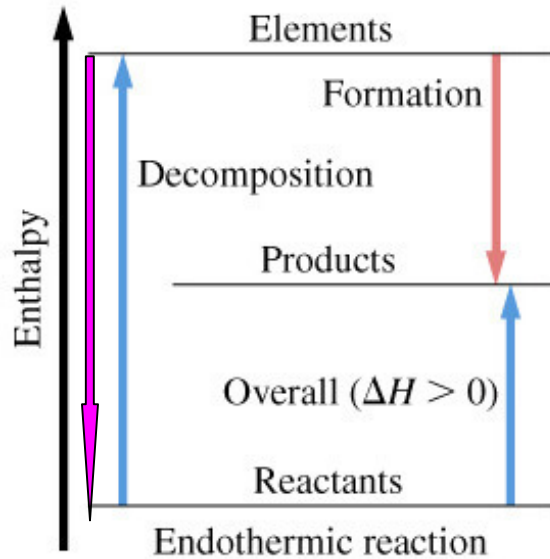
Entalpie di formazione



Entalpie di formazione

Significato fisico



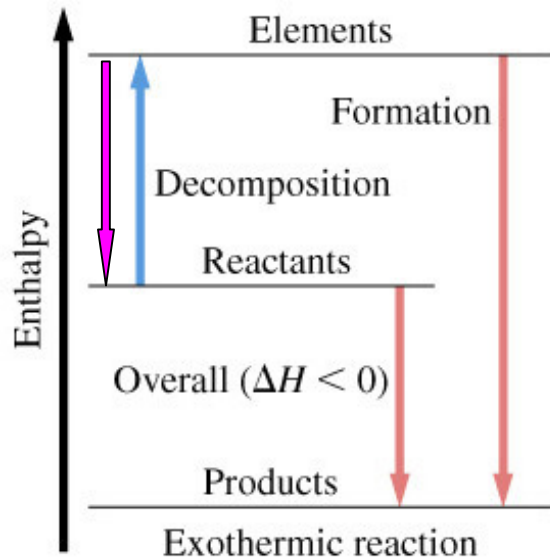


Entalpia di formazione dei reagenti

<

Entalpia di formazione dei prodotti

Entalpie di formazione Reazioni eso- e endotermiche



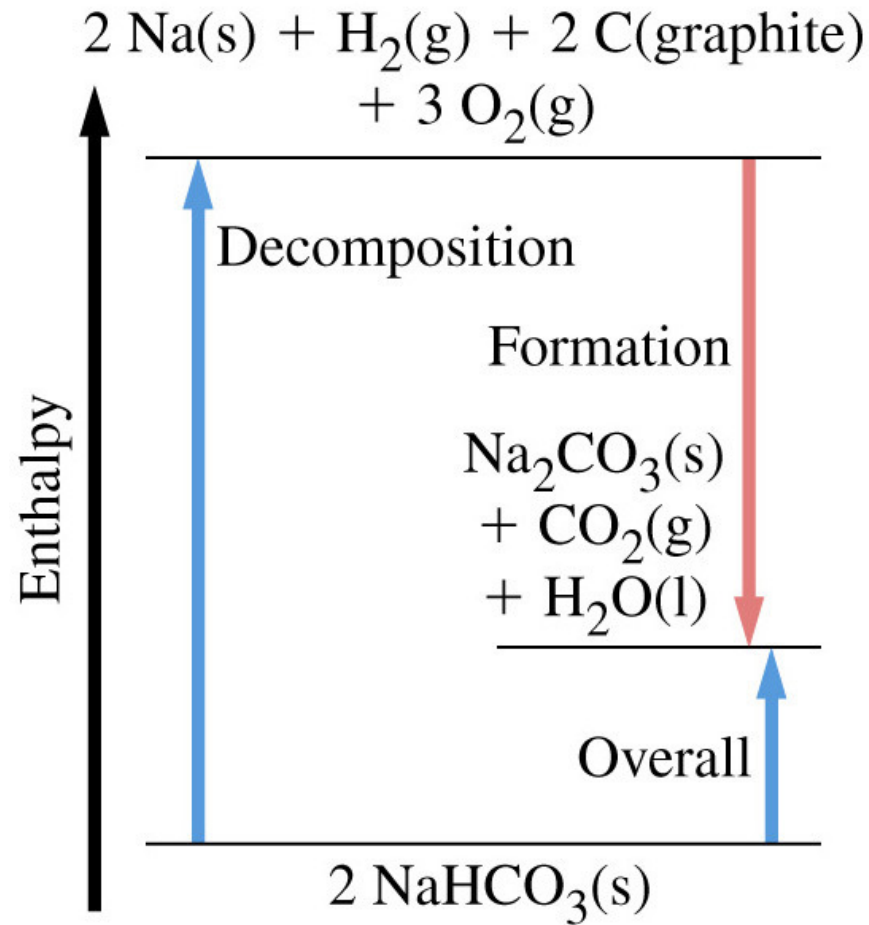
Entalpia di formazione dei reagenti

>

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.

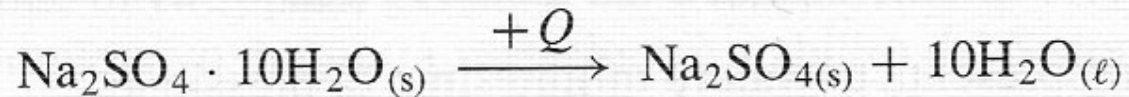
Una relazione fondamentale

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

Entalpie di reazione

La casa solare



$$T > 32,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

composto	ΔH_f° (kJ/mol)	Peso Molecolare
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-4324,2	322
$\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$	-1384,5	142
$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	-285,8	18

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{prodotti})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reagenti})}^\circ = \\ &= \Delta H_{f(\text{Na}_2\text{SO}_4)}^\circ + 10 \cdot \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^\circ - \Delta H_{f(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}^\circ = \\ &= -1384,5 - 10 \cdot 285,8 + 4324,2 = +81,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

322 kg di solfato di sodio decaidrato
1000 moli

Calore equivalente a 2,5 Kg
antracite

Entropia

Il problema della dispersione dell'energia

- L'entropia è una grandezza che mette in relazione calore e temperatura:

-

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

L'entropia rappresenta la relazione fra l'effetto caotico del calore (q) e la misura (T) del caos preesistente

- Si consideri il diverso effetto entropico della stessa quantità di calore q_{rev} fornita ad un sistema quando il sistema si trovi a due diverse T , con $T_1 \gg T_2$
- Un sistema ad alta temperatura varia di poco la sua entropia per una quantità di calore che a temperature molto più basse può generare un cambiamento di stato, con un forte aumento di entropia

Entropia e seconda legge della termodinamica

- Dato un qualsiasi sistema la variazione totale di entropia ΔS_{tot} per un processo che avvenga all'interno del sistema è data dalla somma della variazione di entropia all'interno del sistema ΔS_{sis} più la variazione di entropia ΔS_{amb} nell'ambiente in cui è collocato il sistema:

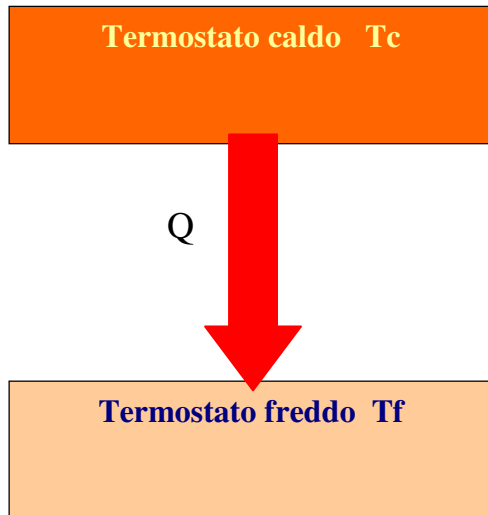
$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

- La seconda legge della termodinamica impone che in ogni processo spontaneo sia:

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

Variazione d'entropia in un processo spontaneo

Il passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo è un processo spontaneo irreversibile in cui si verifica un aumento dell'entropia totale



$$T_c = 576 \text{ K} \quad T_f = 305 \text{ K}$$
$$Q = Q_C = Q_F = 1050 \text{ J}$$

Variazione d'entropia del termostato caldo

$$\Delta S_C = \frac{Q_C}{T_C} = \frac{-1050}{576} = -1,82 \text{ J/K}$$

Variazione d'entropia del termostato freddo

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} = \frac{1050}{305} = +3,44 \text{ J/K}$$

Variazione d'entropia totale

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_C + \Delta S_F = 3,44 + (-1,82) = 1,62 \text{ J K}^{-1} > 0$$

L'entropia totale è aumentata

Entropia e cambiamenti di stato

- I cambiamenti di stato sono processi reversibili

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

-

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

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

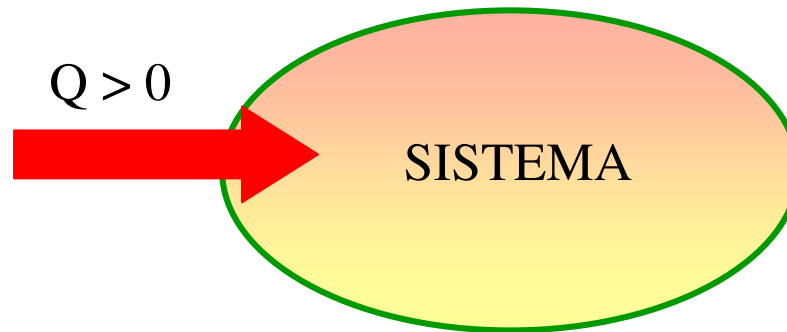
-

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

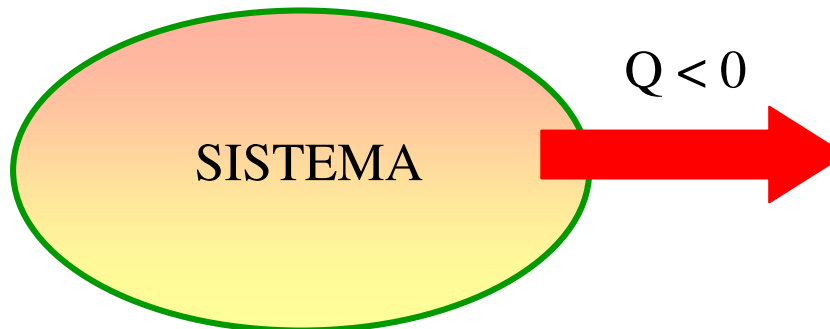
$$\Delta S_{\text{fus}} > 0$$

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 $\Delta S_{\text{sist}} > 0$.



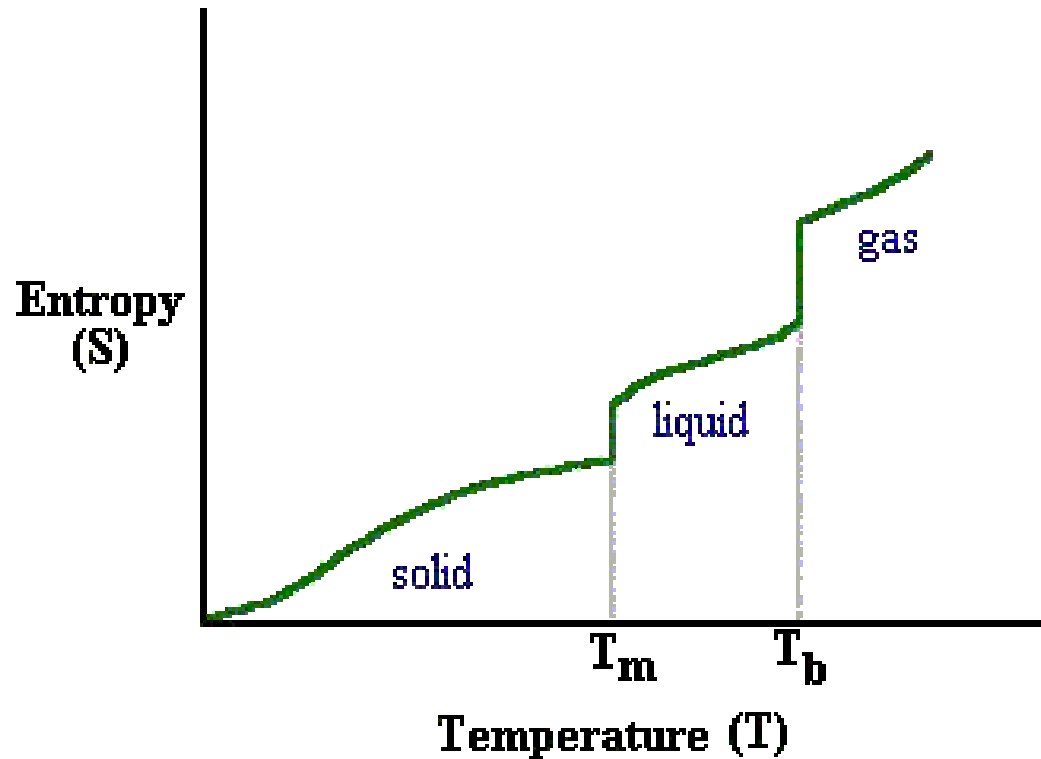
Se il calore viene sottratto al sistema $Q < 0$ l'entropia del sistema diminuisce $\Delta S_{\text{sist}} < 0$.



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	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Substance	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
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	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	
KCl	82.8	Substance	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Mg	32.6	H ₂ O	188.7
Ag	42.7	NO ₂	239.9
I ₂	116.1	H ₂ S	205.7
MgH ₂	31.1	CO ₂	213.6
AgN ₃	99.2	SO ₂	248.1
Liquids		N ₂ O	219.7
$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		O ₃	238.9
Substance	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Polyatomic Gases	
Hg	76.0	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	
Br ₂	152.2	Substance	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H ₂ O	69.9	CH ₄	187.9
H ₂ O ₂	109.6	C ₂ H ₆	229.5
CH ₃ OH	126.8	C ₃ H ₈	269.9
C ₂ H ₅ OH	160.7	C ₄ H ₁₀	310.1
C ₆ H ₆	124.5	C ₅ H ₁₂	348.9
BCl ₃	206.3	C ₂ H ₄	219.5
Monatomic Gases		N ₂ O ₄	304.2
$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$		B ₂ H ₆	232.0
Substance	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	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^\ominus , l'entropia assoluta di una sostanza, e ΔS^\ominus , 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 $\Delta S_r^\circ < 0$