

Un problema di grande interesse è la possibilità di **prevedere** se due o più sostanze poste a contatto sono in grado di reagire.

Molte reazioni procedono in modo incompleto; è importante quindi determinare quali saranno le condizioni di equilibrio e da quali parametri (T, P, ecc.) tali condizioni dipendono, allo scopo pratico di aumentare l'efficienza del processo.

Dalle reazioni chimiche è possibile, se condotte in modo opportuno, ricavare lavoro, quindi è di primario interesse non solo prevedere se una certa reazione può avvenire ma quanto lavoro può eventualmente fornire.

Il fine è quello di individuare reazioni energeticamente convenienti

*Esempio: La benzina brucia in presenza di ossigeno trasformandosi in  $CO_2$  e  $H_2O$  dalla reazione si sviluppa energia solo sottoforma di calore.*

*Se la stessa reazione viene condotta in un motore*



*Parte dell'energia sviluppata viene trasformata in lavoro meccanico.*

# Termodinamica

Calore e lavoro sono modi diversi con cui l'energia si può manifestare durante una reazione chimica: **La Termodinamica studia le relazioni esistenti tra CALORE, LAVORO e ENERGIA in una qualsiasi trasformazione.**

Aspetto importante della termodinamica:

Qualunque reazione può essere studiata trascurando completamente il modo in cui essa evolve dai reagenti ai prodotti.

Limite della termodinamica:

Essa prescinde totalmente dalla velocità di reazione, parametro invece importantissimo connesso alla possibilità pratica di condurre un processo chimico.

## I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e stabilisce la relazione tra calore, lavoro e variazione di energia

Consente di impostare la termochimica su basi teoriche.

## II° principio della Termodinamica

Fissa la direzione (spontaneità) e l'entità (rendimento massimo) di una reazione

Stabilisce il limite massimo di lavoro utile ottenibile da una reazione chimica

# Sistema termodinamico e Ambiente

Le reazioni chimiche vengono solitamente condotte in un recipiente opportuno:  
**REATTORE**

## **Sistema termodinamico:**

è la parte di universo macroscopico su cui vengono condotte osservazioni e misure sperimentali.

Solitamente è la massa di reazione.

## **L'ambiente:**

è la parte di universo esterna al sistema.

Normalmente il reattore con le eventuali apparecchiature connesse e lo spazio circostante.

**Sistema aperto**

*Scambia sia energia che materia*

**Sistema chiuso**

*Scambia energia ma non materia*

**Sistema isolato**

*Non scambia né energia né materia*

I sistemi possono essere:

➤ **aperti**: **scambiano** con l'ambiente sia **materia** sia **energia**

*il corpo umano consuma cibo e produce energia; una pastiglia effervescente che si scioglie in acqua*



➤ **chiusi**: **scambiano** con l'ambiente soltanto **energia**, ma non **materia**

*una bottiglia di acqua minerale chiusa può raffreddarsi o riscaldarsi*



➤ **isolati**: non hanno alcun contatto con l'ambiente esterno e **non scambiano né energia né materia**

*il liquido contenuto in un thermos, che mantiene costante la sua temperatura*



## Variabili di stato

Sono i parametri necessari per descrivere esaurientemente un sistema termodinamico e renderlo riproducibile

Variabili termodinamiche intensive

*Indipendenti dalle dimensioni del sistema*

T temperatura

P pressione

Conc concentrazione

Variabili termodinamiche estensive

*Dipendenti dalle dimensioni del sistema*

V volume

N° mol moli

## Funzioni di stato

Sono grandezze associate ad ogni particolare stato del sistema:

Energia interna      Entalpia      Entropia      Energia interna

Una funzione di stato gode della seguente proprietà:

quando un sistema termodinamico subisce una qualsiasi trasformazione, la variazione subita da ciascuna singola funzione di stato dipende solo ed esclusivamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema

$$\Delta F = (F_2 - F_1)$$

# Tipi di trasformazioni

## Trasformazioni reversibili

Il sistema si trasforma attraverso un'infinita successione di stati di equilibrio.  
(si tratta di un processo ideale che richiede un tempo infinito)

Qualsiasi altra trasformazione viene definita **irreversibile**

---

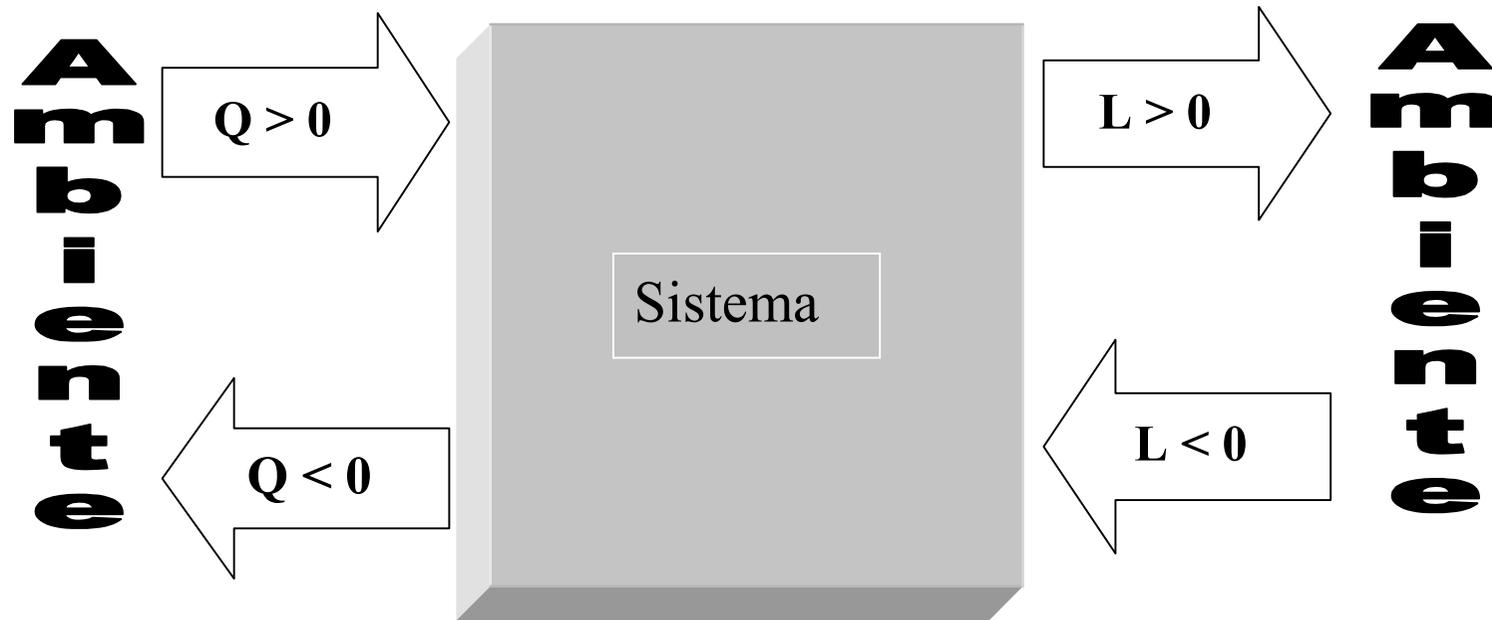
Trasformazione isoterma *La temperatura viene mantenuta costante*

Trasformazione isobara *La pressione del sistema viene mantenuta costante*

Trasformazione isocora *Il volume del sistema viene mantenuto costante*

Trasformazione adiabatica *Il sistema viene mantenuto isolato*

## Convenzione sui segni



Equivalenze tra le unità di misura:

	<b>Joule (J)</b>	<b>Caloria (cal)</b>	<b>Litro*atm</b>
<b>Joule (J)</b>		0.239	$9.87 \cdot 10^{-3}$
<b>Caloria (cal)</b>	4.184		$4.13 \cdot 10^{-2}$
<b>Litro*atm</b>	101.3	24.2	



## I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e con la convenzione sui segni che abbiamo fatto viene scritto:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - L$$

Risultano importanti le seguenti considerazioni:

- 1)  $\Delta U$  è una funzione di stato
- 2) Se il sistema è isolato  $Q = 0$  ed  $L = 0$  l'energia del sistema rimane costante
- 3)  $Q$  ed  $L$  generalmente non sono funzioni di stato ma possono diventarlo in condizioni opportune
- 4) Benché non siano noti i valori assoluti di  $U_i$  e  $U_f$  è possibile calcolare e determinare sperimentalmente la variazione  $\Delta U$

## Misura sperimentale del calore scambiato

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = f(Q, C_{sp}, M)$$

Q = Quantità di calore scambiata

$C_{sp}$  = Calore specifico (quantità di calore necessaria per elevare di 1 °C o 1 K la temperatura di 1 grammo di sostanza a pressione costante)

$$C_{sp} = \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \quad C_{sp} = \frac{J}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$$

M = massa del corpo

$$Q = M \cdot C_{sp} \cdot \Delta T$$

Figura 1 - Espansione isoterma di un gas ( $P_2 < P_1$ ).

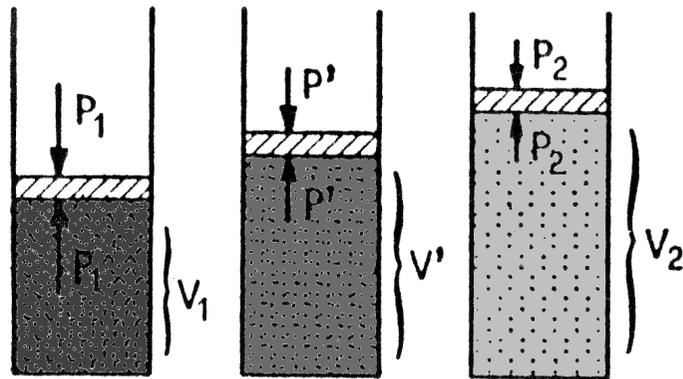
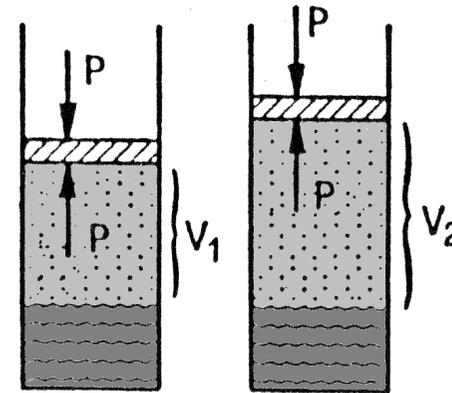


Figura 2 - Espansione isoterma e isobara di un vapore saturo



**1° caso:** espansione isoterma reversibile del gas ideale contro una pressione esterna variabile.

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ed anche per la legge di Boile:  $L_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

**2° caso:** espansione isoterma reversibile a pressione costante.

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = P_e (V_2 - V_1) = P_e \Delta V$$

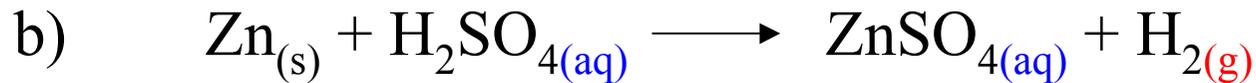
Il lavoro di espansione è  $L = P \Delta V$  e il primo principio viene scritto:

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

Esempi di reazioni chimiche:



*Il sistema subisce un lavoro di compressione*



*Il sistema compie un lavoro di espansione*



*il sistema non scambia lavoro con l'ambiente*

Esercizio 1      Noto il calore specifico di H<sub>2</sub>O liquida ( $C_{sp} = 1.00 \text{ cal g}^{-1}\text{°C}^{-1}$ ), calcolare:

a) Il calore specifico molare di H<sub>2</sub>O liquida

b) La quantità di calore (in cal e J) necessaria per portare 20.0 mol di H<sub>2</sub>O dalla temperatura di 20.0 °C a 80.0 °C

c) La variazione di energia interna del sistema.

---

$$(a) \quad C_{sp} = 1.00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{°C}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 18 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{°C}}$$

$$(b) \quad \boxed{Q = m C_{sp} \Delta T} \quad (20 \cancel{\text{mol}} \cdot 18 \frac{\cancel{\text{g}}}{\cancel{\text{mol}}}) \cdot (1.00 \frac{\text{cal}}{\cancel{\text{g}} \cdot \cancel{\text{°C}}}) \cdot (60 \cancel{\text{°C}}) = 21.6 * 10^3 \text{ cal}$$
$$(21.6 * 10^3 \text{ cal}) * (4.184 \text{ J/cal}) = 90.4 * 10^3 \text{ J}$$

(c) La reazione avviene senza apprezzabile variazione di volume     $L = P \Delta V = 0$

$$\Delta U = Q - L = Q$$

L'energia interna del sistema aumenta quindi di     $\Delta U = 90.4 \text{ kJ}$

Esercizio 2 Una stessa quantità di calore pari a 10.0 cal viene fornita a:

4.00g di H<sub>2</sub>O, 4.00g di Cu e 4.00g di Ag tutti inizialmente alla temperatura di 20 °C.

Calcolare la temperatura finale dei tre sistemi.

Calcolare inoltre la variazione di energia interna di ciascun sistema.

**Dati:**  $C_{sp}(H_2O) = 1.0 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ;  $C_{sp}(Cu) = 0.0921 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ;  $C_{sp}(Ag) = 0.0558 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

---

$$Q = m C_{sp} (T_f - T_i) \longrightarrow T_f = T_i + \frac{Q}{m C_{sp}}$$

Per 4.00g di H<sub>2</sub>O  $T_f = 22.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Per 4.00g di Cu  $T_f = 47.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Per 4.00g di Ag  $T_f = 64.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Per ciascuno dei tre sistemi essendo  $L = P \Delta V = 0$   $\Delta U = Q - L = Q = 10.0 \text{ cal}$

*L'energia fornita va esclusivamente ad aumentare la temperatura dei tre sistemi, cioè per H<sub>2</sub>O l'energia cinetica delle particelle per Cu e Ag l'energia vibrazionale degli atomi nella struttura solida*

### Esercizio 3      Come si determinano i calori specifici dei metalli

Un pezzo di Fe di massa di 30.0 g viene posto in un recipiente contenente acqua mantenuta a 100 °C (P = 1atm). Dopo che l'equilibrio termico si è stabilito, il pezzo di Fe viene rapidamente trasferito in un secondo recipiente contenente 100 ml di acqua. La temperatura dell'acqua passa da 20.00 a 22.64 °C. Calcolare il calore specifico del Fe, noto che il  $C_{sp}(H_2O) = 1.00 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

---

L' H<sub>2</sub>O del secondo recipiente (100 ml = 100 g) subisce un variazione di temperatura di 2.64°C

Il calore che questo sistema acquista è       $Q = m C_{sp} \Delta T$

$$Q = 100 \text{ g } 1.00 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} 2.64 \text{ }^\circ\text{C} = +264 \text{ cal}$$

Questo calore che è stato acquistato dall'acqua è ceduto dal Fe

Il segno + indica che l'acqua ha acquistato 264 calorie

$$-264 = 30.0 \text{ g } C_{sp} (22.64 - 100) \\ (-77.36)$$

$$C_{sp} = 0.114 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

## Esercizio 4

Un gas, contenuto in un cilindro di 10.0 cm di raggio munito di un pistone ideale (senza peso e attrito) alla pressione di 1.0 atm, viene riscaldato. La pressione esterna è di 1.0 atm. Per effetto del riscaldamento il pistone si solleva di 10.0 cm. Calcolare la quantità di calore fornita al sistema (espressa in litri\*atm, cal, e J) che viene convertita in lavoro di espansione.

$$L = P * \Delta V$$

$$\Delta V = \pi r^2 * h = 3.14 * 100\text{cm}^2 * 10\text{cm} = 3140\text{cm}^3 \equiv 3.14 \text{ litri}$$

$$P = 1.0 \text{ atm}$$

$$L = 3.14 \text{ l atm}$$

Equivalenza tra *cal* e *l atm* ;  $1.0 \text{ cal} = 4.13 * 10^{-2} \text{ l atm}$  quindi:

$$1 \text{ cal} : 4.13 * 10^{-2} \text{ l atm} = x : 3.14 \text{ l atm} \longrightarrow x = 76.0 \text{ cal}$$

Equivalenza tra *J* e *l atm* ;  $1.0 \text{ J} = 9.87 * 10^{-3} \text{ l atm}$  quindi:

$$1 \text{ J} : 9.87 * 10^{-3} \text{ l atm} = y : 3.14 \text{ l atm} \longrightarrow y = 318.1 \text{ J}$$

## Esercizio 5

Se il pistone dell'esercizio precedente ha una massa di  $10.0 \text{ kg}$ , quanto deve essere la quantità di calore convertita in lavoro per compiere la stessa espansione?

L'accelerazione gravitazionale è  $9.8 \text{ m s}^{-2}$

---

In questo caso il sistema compie:

- Il lavoro di espansione contro la pressione esterna di  $1 \text{ atm}$ .
- Il lavoro per sollevare di  $10.0 \text{ cm}$  la massa di  $10 \text{ kg}$

Dall'esercizio precedente  $L = P \Delta V = 3.14 \text{ l atm} \equiv 76 \text{ cal} \equiv 318 \text{ J}$

Per quanto riguarda il lavoro per sollevare il pistone è:  $L = F_{\text{gravitazionale}} * \text{spostamento}$

$$F = M * a_{\text{gravitaz.}} = 10 \text{ kg} * 9.8 \text{ ms}^{-2} = 98 \text{ N}$$

$$\text{Spostamento } 10.0 \text{ cm} \equiv 0.1 \text{ m}$$

$$L = 98 \text{ N} * 0.1 \text{ m} = 9.8 \text{ J}$$

$$L_{\text{totale}} = L_{\text{contro la pressione esterna}} + L_{\text{sollevamento pistone}}$$

$$L_{\text{tot}} = 318 + 9.8 = 327.8 \text{ J} \quad \text{oppure} \quad L_{\text{tot.}} = 76 + 9.8/4.184 = 78.4 \text{ cal}$$

## Esercizio 6

Grammi 35.0 di Zn vengono fatti reagire con un eccesso di HCl acquoso. Avviene la seguente reazione:



Calcolare il lavoro di espansione fatto dal sistema in *cal* e *kJ* se la reazione è condotta a 1 atm e 20 °C (sono note le Masse Atomiche Relative (MAR) dei vari atomi)

---

**L = P \* ΔV** L'espansione è dovuta alla produzione di gas e siccome P e T sono costanti, per la legge generale dei gas si ha:

$$P \Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = [n^{\circ}_{\text{gas finale}} - n^{\circ}_{\text{gas iniz.}}] = 0.535 \text{ mol}$$

$$\frac{35.0 \text{ g}}{65.4 \text{ g/mol}} = 0.535 \text{ mol}$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$T = 293.15 \text{ K}$$

$$L = P * \Delta V = \Delta n RT = 0.535 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} = 1304 \text{ J}$$