

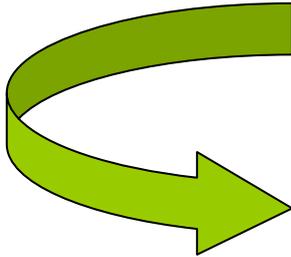
Il controllo della termodinamica sullo sviluppo delle reazioni chimiche

La termodinamica è basata su tre leggi fondamentali attraverso le quali si lega il calore ad altre forme di energia

Le relazioni non si dimostrano ma sono frutto dell'evidenza

Lo sviluppo della termodinamica su basi matematiche ha condotto ai concetti di entalpia, entropia, energia libera di Gibbs ed ha permesso di ottenere una **prova** della **Legge di Azione di Massa** per miscele di gas ideali

I risultati della termodinamica hanno grande rilevanza pratica in Geochimica



E' infatti possibile calcolare le **costanti di equilibrio** delle reazioni chimiche ad un temperatura qualsiasi, ferma restando la conoscenza dei parametri termodinamici necessari e la stabilità dei reagenti e dei prodotti

Si può esplorare il comportamento delle reazioni chimiche che avvengono sulla superficie della Terra ed usare i risultati per porre dei **limiti di stabilità** ai minerali che formano le rocce

Le reazioni che avvengono in natura sono riproducibili in laboratorio con estrema difficoltà a causa della loro lentezza



La termodinamica ci aiuta a fare **previsioni** sullo svolgimento delle reazioni, previsioni che possono poi essere confrontate con i risultati ottenuti sul campo

La legge di azione di massa

Una reazione rappresentata dall'espressione:

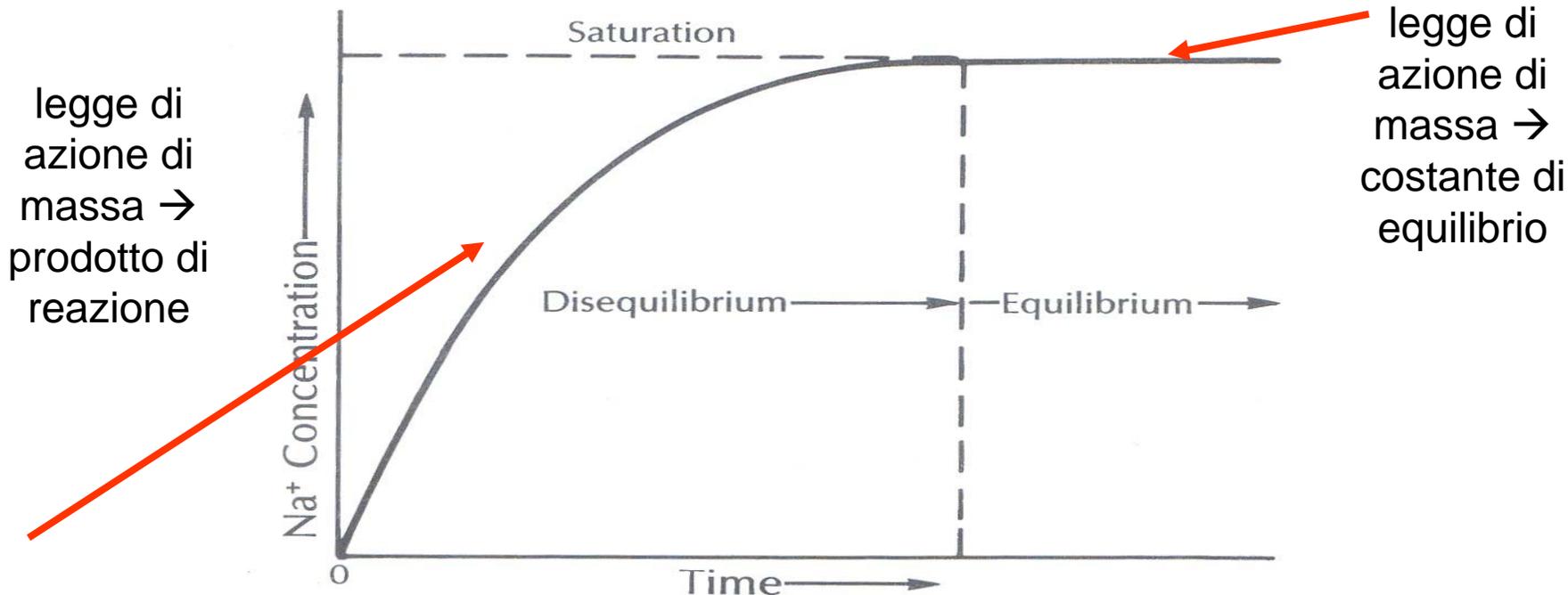


all'equilibrio prende la forma:


$$\frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = K$$

nota con il nome di **legge di Azione di Massa** (Guldberg & Waage, 1863) , dove a, b, c, d sono i coefficienti molari e le quantità in parentesi sono le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio

K è la costante di equilibrio della reazione



Increase of the concentration of Na⁺ with time after the addition of solid NaCl to pure water at 25°C. This experiment illustrates the point that chemical reactions progress toward a state of equilibrium in which the concentrations of reactants and products are invariant with time. In this illustration the reaction reaches equilibrium when the solution becomes saturated with respect to NaCl. While reactions are at disequilibrium they effectively convert reactants into products. When reactions reach equilibrium, the rate at which products are converted back to reactants equals the forward reaction rate and, as a result, the net change in the concentrations of reactants and products is zero.

Le reazioni chimiche hanno una tendenza naturale a raggiungere uno stato di equilibrio in cui i tassi di svolgimento delle reazioni *forward* and *backward* sono uguali

La conseguenza è che le quantità di reagenti e prodotti che coesistono all'equilibrio non variano con il tempo



Questa evidenza sperimentale fu usata per formulare la **Legge di Azione di Massa**, più tardi derivata anche per via termodinamica

Le reazioni chimiche nell'ambiente naturale difficilmente raggiungono uno stato di equilibrio perché i prodotti possono essere sottratti dal sito della reazione o perché i tassi di svolgimento sono estremamente lenti. Alcune reazioni inoltre possono essere irreversibili

Definizioni

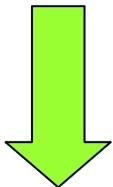
La **termodinamica** descrive il mondo in termini di proprietà misurabili come **volume**, **pressione**, **temperatura** e **composizione chimica**

In questo contesto la materia è vista come continua ed indivisibile

sistema

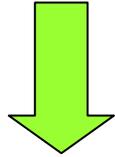


È la parte dell'universo le cui proprietà sono oggetto di investigazione



È delimitato mediante dei confini dall'ambiente esterno

sistema

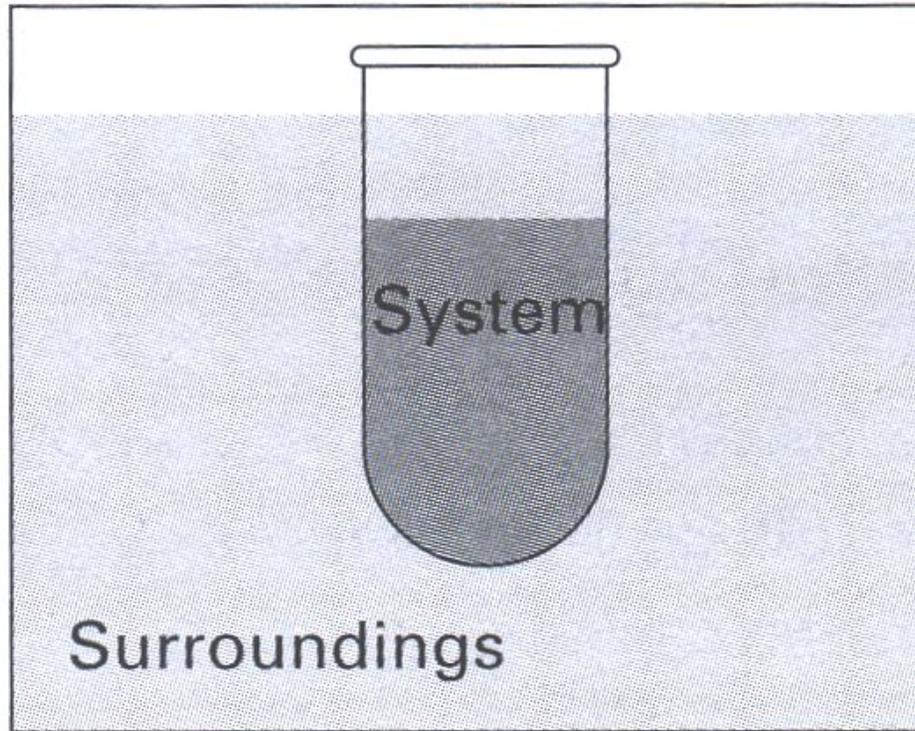


aperto, quando la materia è scambiata con l'ambiente circostante

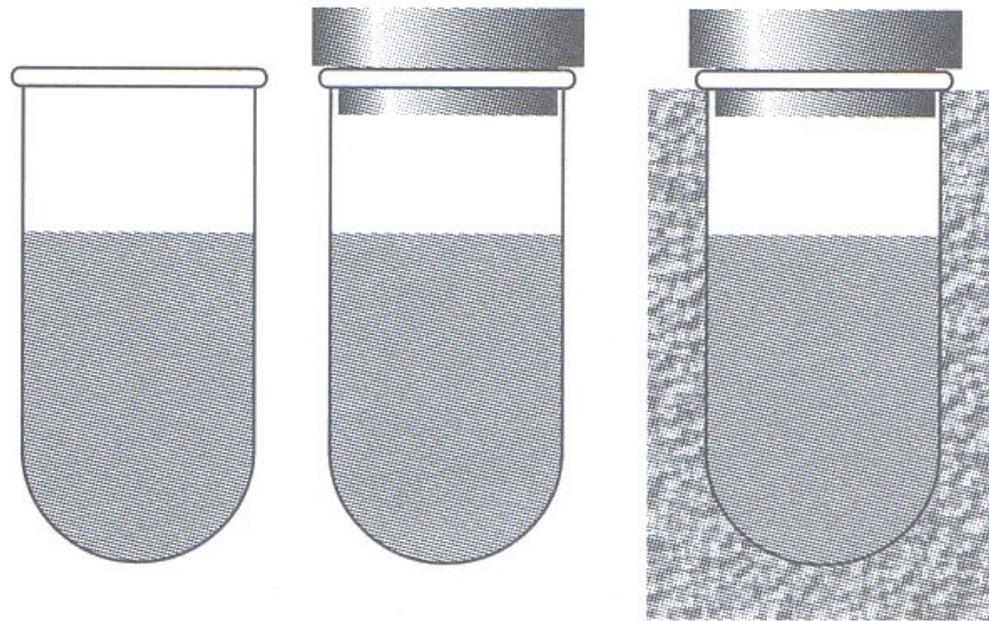
chiuso, quando i trasferimenti di materia non sono possibili

I confini del sistema possono impedire o permettere anche il trasferimento di calore o di altre forme di energia. Un sistema può essere isolato dall'ambiente esterno

Un ricercatore deve per prima cosa identificare il sistema da analizzare e specificare le proprietà dei suoi confini



The sample is the system of interest; the rest of the world is its surroundings. The surroundings are where observations are made on the system. They can often be modelled, as here, by a large water bath.

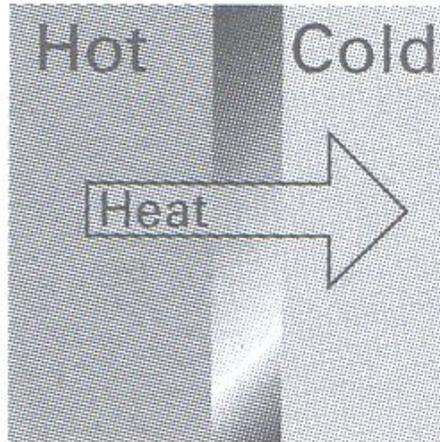


Open

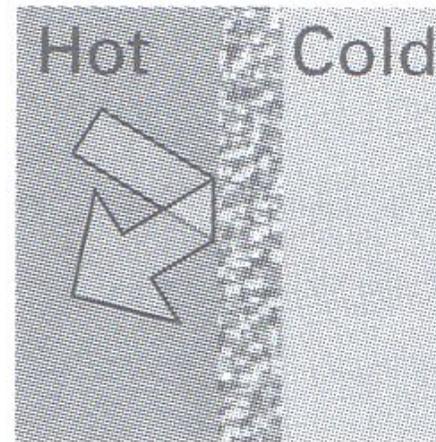
Closed

Isolated

A system is *open* if it can exchange energy and matter with its surroundings, *closed* if it can exchange energy but not matter, and *isolated* if it can exchange neither energy nor matter.



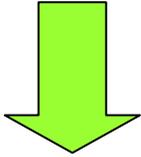
(a) Diathermic



(b) Adiabatic

(a) A diathermic wall permits the passage of energy as heat; (b) an adiabatic wall does not, even if there is a temperature difference across the wall.

Proprietà di un sistema



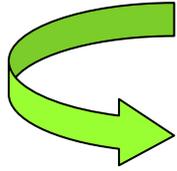
proprietà **estensive**,
come **volume** e **massa**,
dipendenti dalla
quantità di materia
presente



proprietà **intensive** come
temperatura, **pressione** e
densità, indipendenti dalla
quantità di materia presente

Quando le proprietà di un sistema
variano quello che è accaduto è un
cambiamento di stato

La composizione chimica dei sistemi termodinamici è espressa in termini di **componenti** e **fasi**



Una **fase** è un porzione del sistema omogenea, fisicamente distinta e meccanicamente separabile



Quando il sistema è una roccia, i minerali di cui la roccia è composta sono le fasi

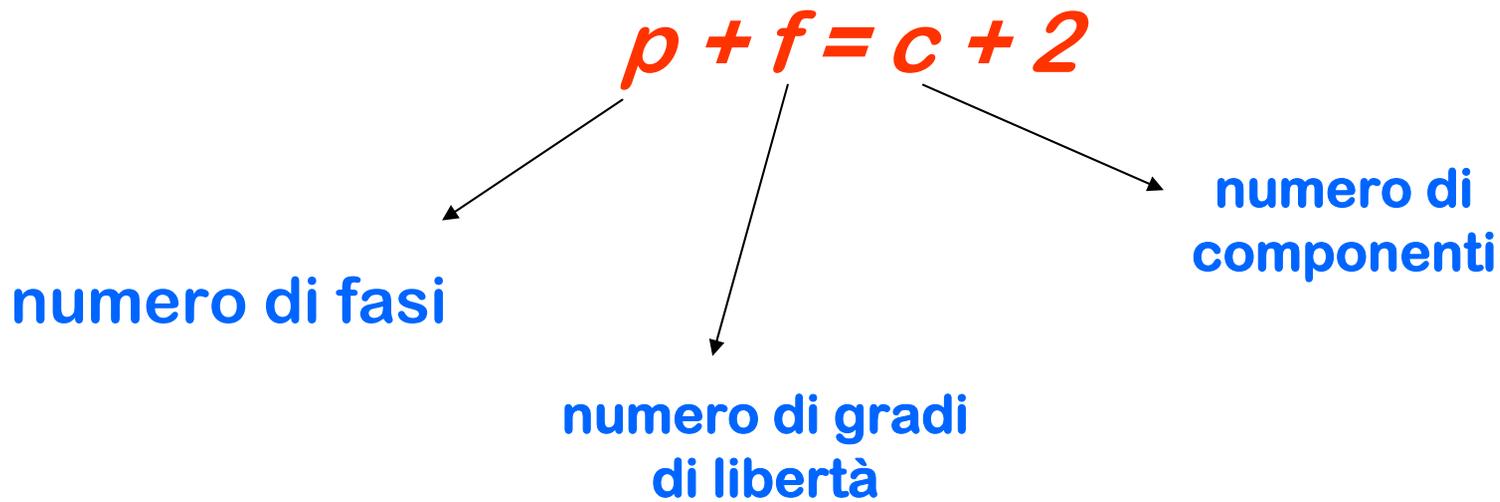


le fasi possono essere solide, liquide o gassose

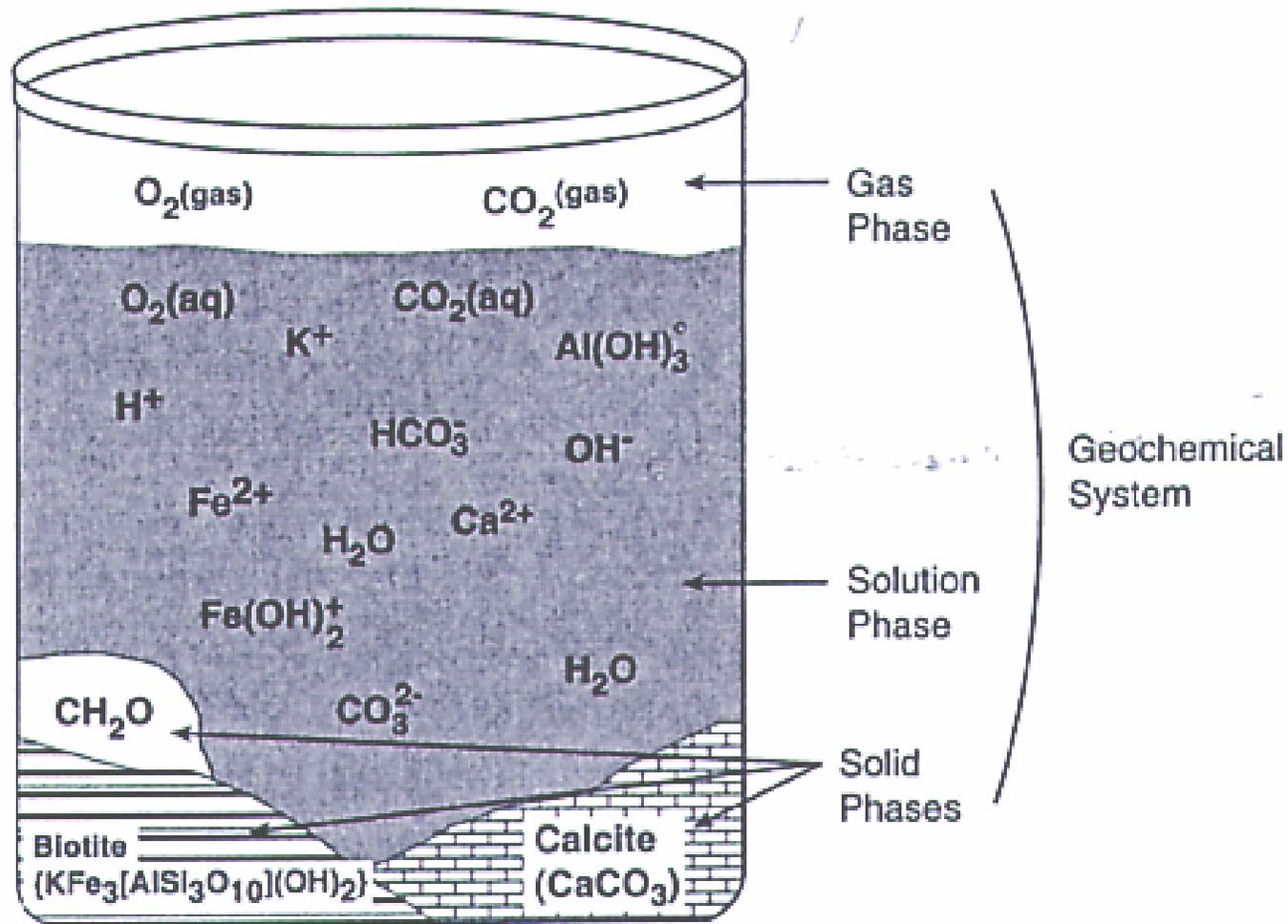
I **componenti** di un sistema sono i costituenti chimici mediante i quali la composizione chimica delle fasi può essere descritta in modo completo

La **scelta** dei componenti è arbitraria (la composizione chimica di una roccia può essere espressa in termini di ossidi o di elementi chimici)

Tuttavia, il numero dei **componenti** richiesto per descrivere la composizione delle fasi presenti in un sistema all'equilibrio è vincolata dalla **regola delle fasi di Gibbs** (Nordstrom and Munoz, 1986)



Sistemi in cui il numero di fasi è uguale al numero di componenti hanno due gradi di libertà. In tal caso pressione e temperatura devono essere specificati in modo da definire completamente lo stato del sistema

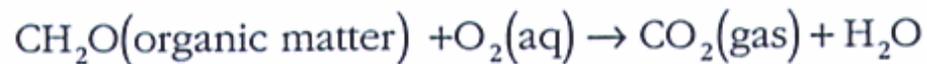
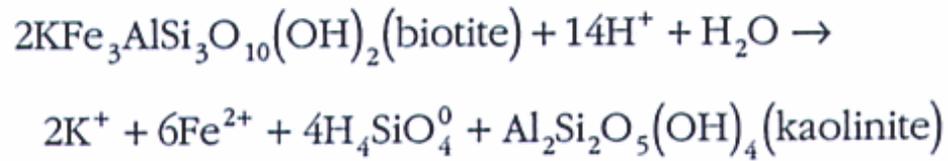
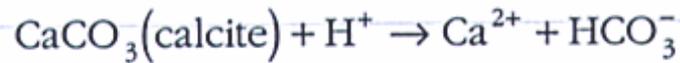
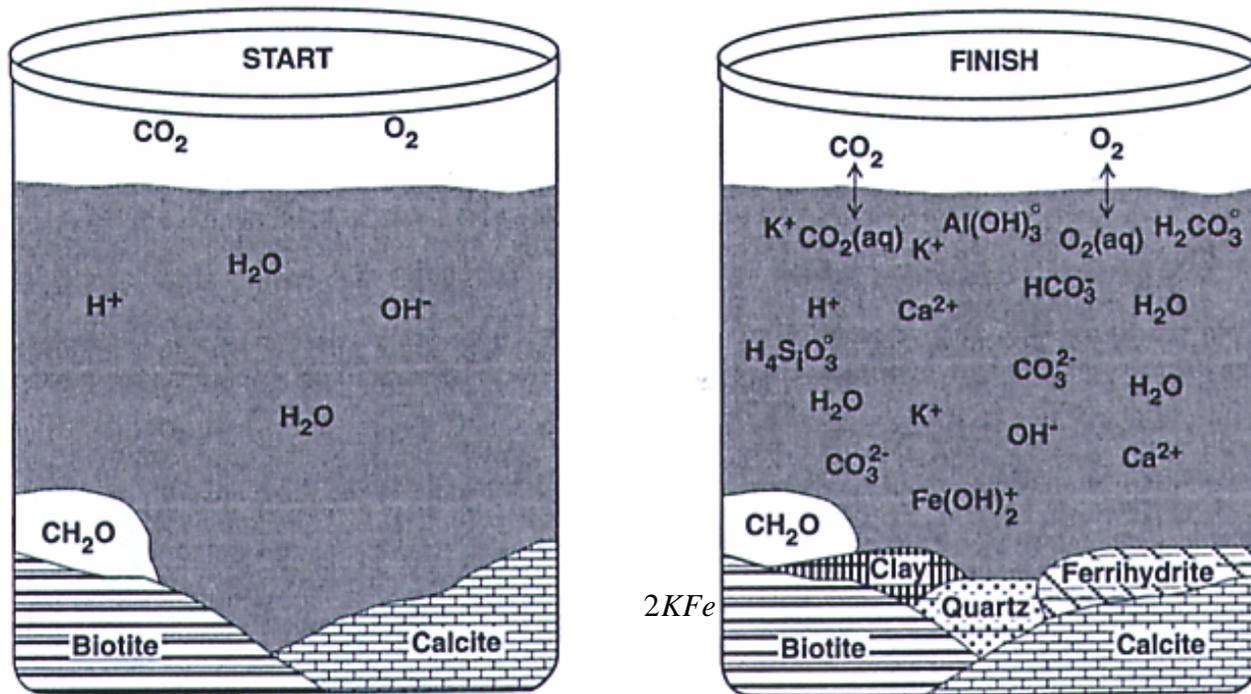


Le **5 fasi** che caratterizzano questo sistema sono la **soluzione acquosa**, **una fase gassosa** e **tre fasi solide** (materia organica (CH_2O), biotite e calcite)

In un sistema geochimico naturale un'acqua può avere inizialmente pochi costituenti disciolti e **cambiare la sua composizione chimica** via via che si sviluppano reazioni chimiche con le fasi gassosa e solide che incontra

Le reazioni chimiche avvengono perché la fase liquida **non è in equilibrio termodinamico** con le fasi solide e gassose con cui viene in contatto; è il **disequilibrio** che guida le reazioni e che governa il cambiamento della composizione chimica

Questa situazione può essere meglio descritta con un **modello a 2 beakers**, uno che rappresenta una situazione iniziale, dato da H_2O in contatto con fasi solide e gassose, l'altro che rappresenta un stadio finale, dopo che alcune reazioni hanno preso luogo...



Quindi i soluti disciolti nell'acqua derivano dalla dissoluzione o *leaching* delle fasi solide e dalla dissoluzione dei gas dell'aria o dalla produzione di gas attraverso reazioni chimiche (ad es. CO_2 derivata da ossidazione di materia organica)

Le reazioni continuano ad avvenire finché permane la condizione di **disequilibrio tra le fasi in contatto**

Ad esempio se calcite (CaCO_3) è aggiunta ad H_2O pura questa si scioglierà finché la concentrazione dei suoi componenti (calcio e carbonato) nella soluzione non avrà raggiunto un **livello in equilibrio termodinamico** con il minerale solido

Se le condizioni del sistema non cambiano (non ci sono perturbazioni) allora le concentrazioni di Ca e carbonato in soluzione acquosa saranno fissate a valori che sono **in equilibrio** con l'esistenza di calcite solida

La prima legge

Ogni sistema il cui stato è stato definito specificando i valori numerici delle sue proprietà contiene una certa quantità di **energia**

L'energia deriva dal contenuto di calore del sistema e da altre fonti interne legate a fenomeni nucleari, gravitazionali, elettrici, magnetici, atomici,...

L'energia interna (E oppure U) di un sistema è difficile da determinare ma quando si ha un cambiamento di stato reversibile, allora:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

dove E_1 ed E_2 sono le energie interne del sistema nello stato 1 e 2

In questo caso non è importante come si arriva dallo stato 1 allo stato 2, l'importante è che il processo sia **reversibile** → il sistema non è lontano dall'equilibrio

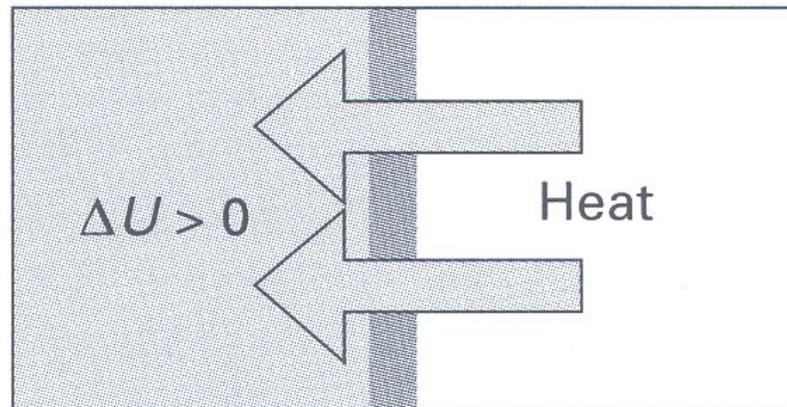
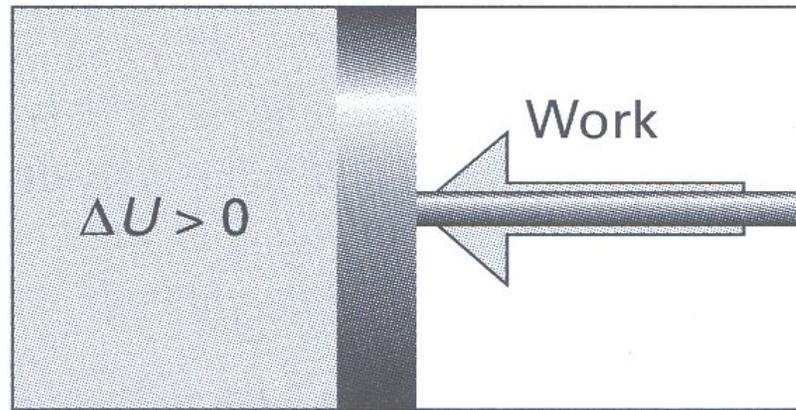
Secondo la **prima legge della termodinamica** la variazione di energia interna di un sistema è data da:

$$\Delta E = q - w$$



**flusso di calore che
dall'esterno attraversa
i confini del sistema**

**lavoro
effettuato dal
sistema**



When work is done on a system, its internal energy rises. The internal energy also rises when energy is transferred into the system as heat.

Se consideriamo variazioni di energia infinitesime...

$$dE = dq - dw$$



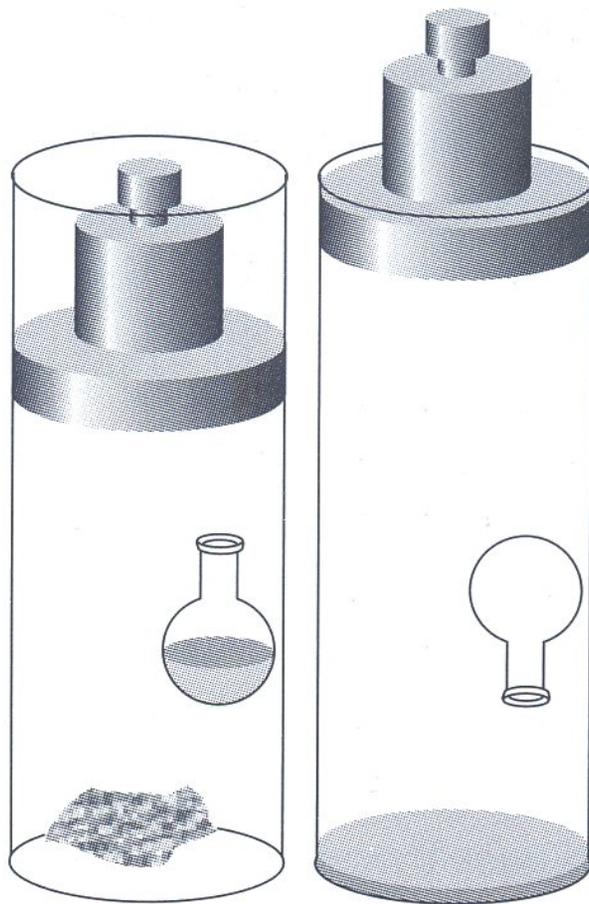
$$dw = PdV$$

Forma di lavoro comune di un sistema che durante un cambiamento di stato si espande nei confronti della pressione costante dell'ambiente circostante

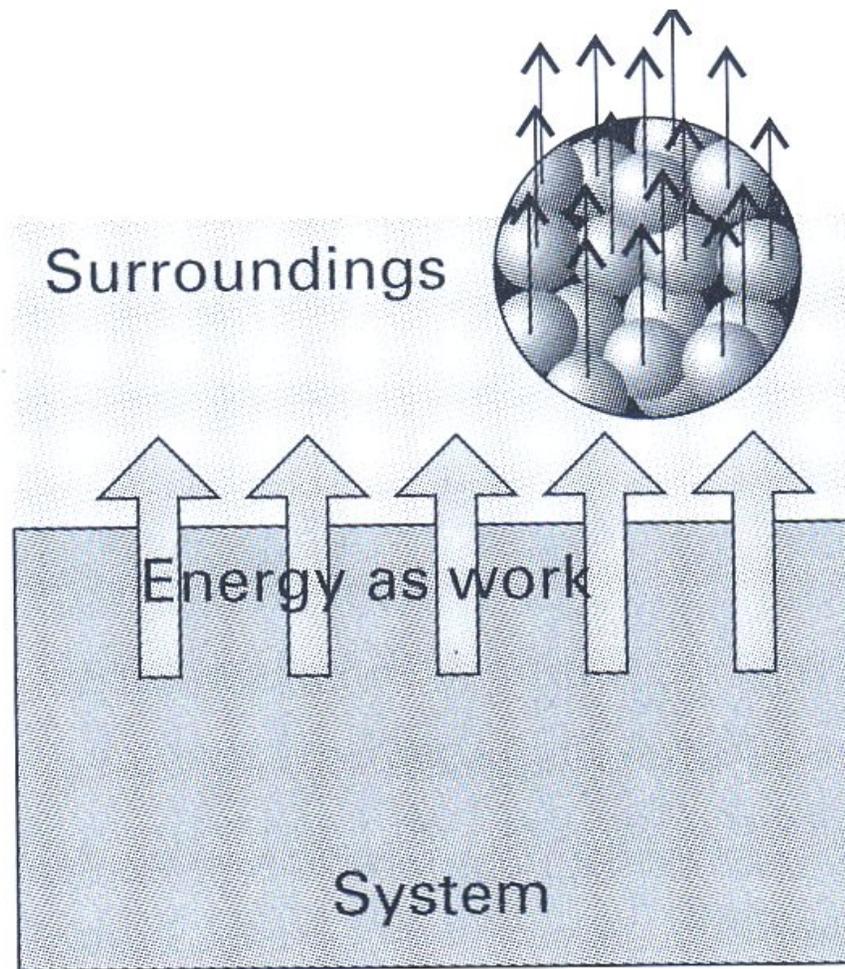
pressione esterna

variazione di volume

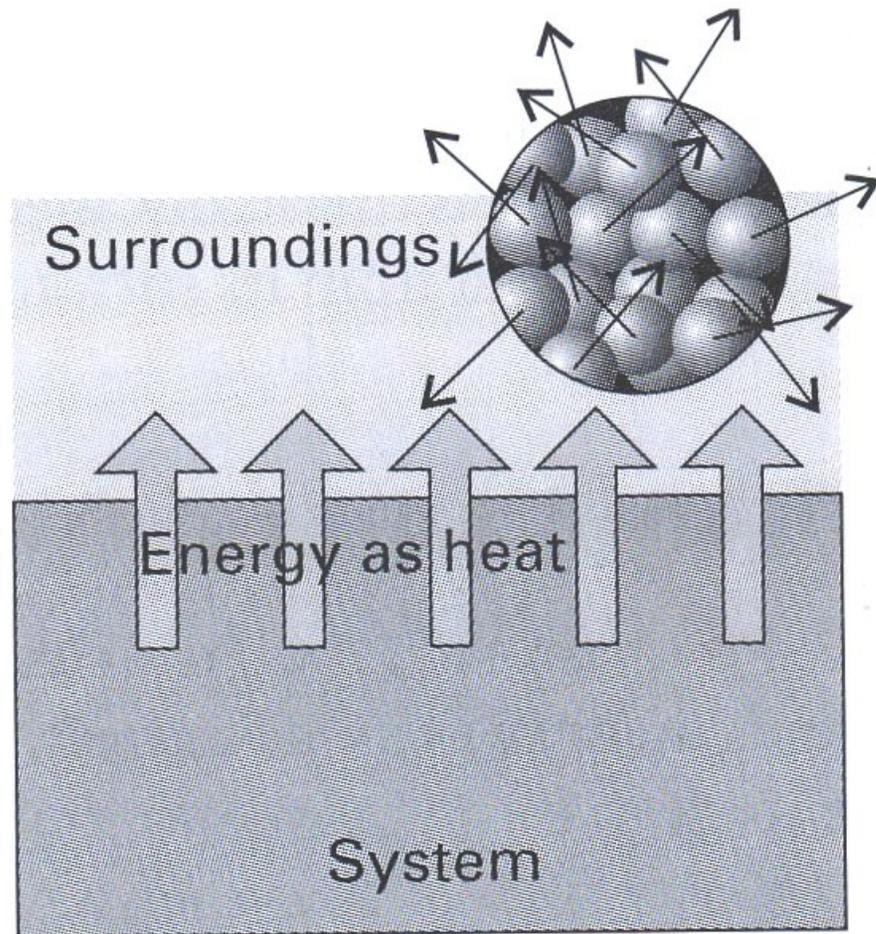
$$pdV = \frac{\text{forza} \times (\text{distanza})^3}{(\text{distanza})^2} = \text{forza} \times \text{distanza}$$



When hydrochloric acid reacts with zinc, the hydrogen gas produced must push back the surrounding atmosphere (represented by the weight resting on the piston), and hence must do work on its surroundings. This is an example of energy leaving a system as work.



Work is transfer of energy that causes or utilizes uniform motion of atoms in the surroundings. For example, when a weight is raised, all the atoms of the weight (shown magnified) move in unison in the same direction.



Heat is the transfer of energy that causes or utilizes chaotic motion in the surroundings. When energy leaves the system (the shaded region), it generates chaotic motion in the surroundings (shown magnified).

L'entalpia

La **prima legge della termodinamica** ci dice quindi che la variazione di energia interna di un sistema è uguale **al calore assorbito dall'ambiente circostante** meno il **lavoro fatto dal sistema** (espansione contro la pressione esercitata dall'esterno)

$$dE = dq - PdV$$

$$\int_1^2 dE = \int_1^2 dq - P \int_1^2 dV$$



$$E_2 - E_1 = \underbrace{(q_2 - q_1)}_{q_p} - P(V_2 - V_1)$$

$$q_p$$

calore a pressione
costante

Facendo un po' di conti si ottiene:

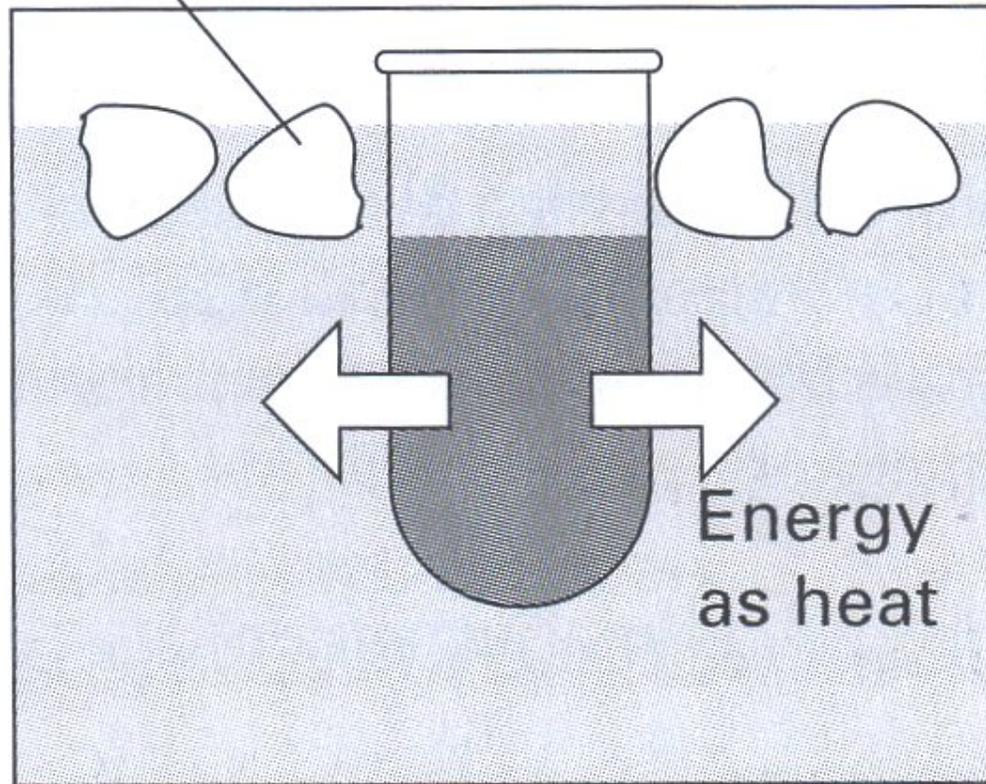
$$E_2 - E_1 = q_p - PV_2 + PV_1$$
$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_p$$

definendo una nuova quantità $H = E + PV$, chiamata **entalpia** si può scrivere:

$$H_2 - H_1 = q_p = \Delta H$$

La **variazione di entalpia** di un sistema durante un cambiamento di stato **reversibile** a pressione costante è uguale al calore assorbito dal sistema...

Melting
ice



The loss of energy into the surroundings can be detected by noting whether ice melts as the process proceeds.

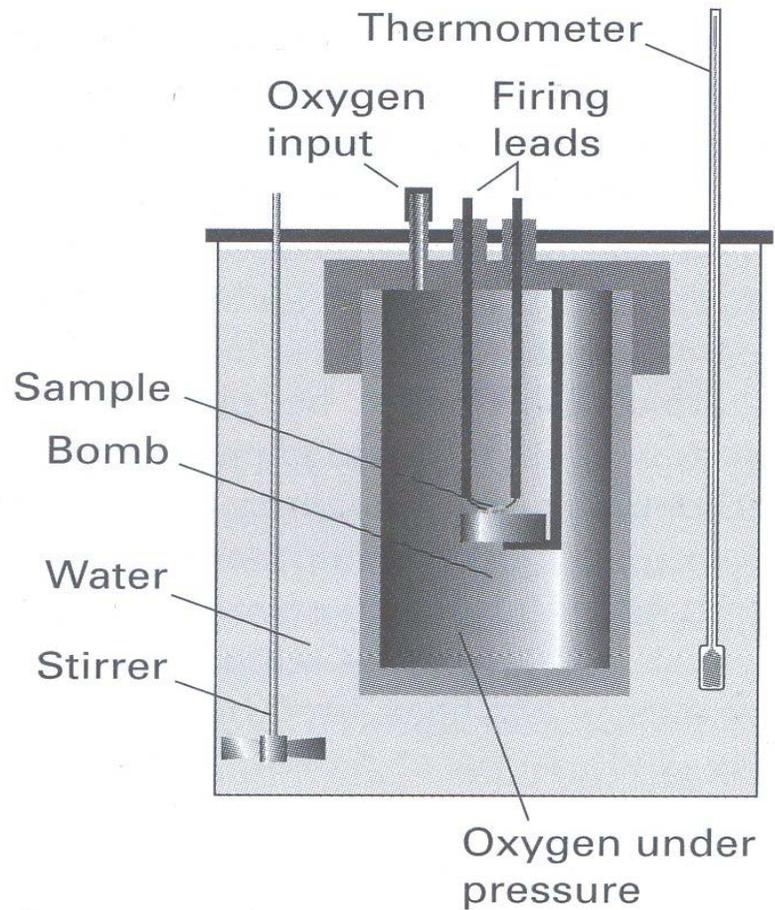
q_p è una quantità misurabile!

Ad esempio se una reazione chimica è fatta svolgere in un calorimetro il calore assorbito o ceduto viene registrato tenendo conto delle variazioni di temperatura

Quindi la relazione permette di misurare la variazione in entalpia di un sistema come risultato di una reazione chimica

Però ancora non conosciamo la **quantità di entalpia** che il sistema contiene...

Per stabilire una scala dei valori di entalpia è necessario definire uno **stato di riferimento** per elementi chimici e loro composti



A constant-volume bomb calorimeter. The 'bomb' is the central, sturdy vessel, which is strong enough to withstand moderately high pressures. The calorimeter is the entire assembly shown here. To ensure that no heat escapes into the surroundings, the calorimeter may be immersed in a water bath with a temperature that is continuously adjusted to that of the calorimeter at each stage of the combustion.

Lo stato di riferimento

Lo stato di riferimento è definito in termini di alcune proprietà standard che definiscono in modo chiaro cosa si intende per **stato standard**

La **temperatura** dello stato standard è uguale a **25 °C** (298.15 K)

La **pressione** dello stato standard è **1 atm** (recentemente ridefinita come 1 bar, uguale a 10^6 dyne/cm², o 0.987 atm, 29.53 in. Hg)

Poi abbiamo da definire la **concentrazione** (quantità di materia)!

In soluzioni acquose le concentrazioni molari di ioni e molecole sono sostituite con le **attività**

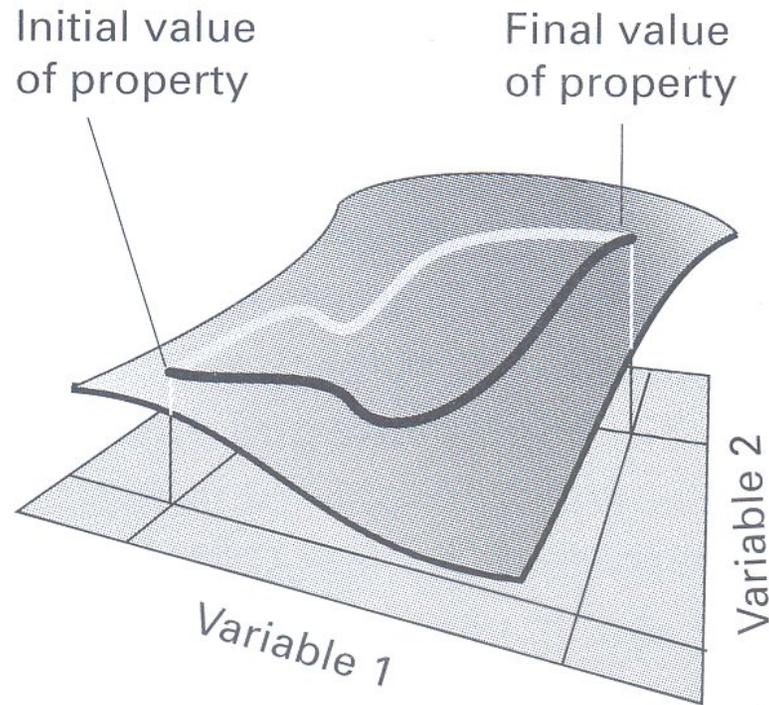
L'attività ***a*** di uno ione in soluzione è legata alla sua concentrazione molare ***c*** attraverso il coefficiente di attività **γ** (**$a = \gamma c$**)

Perché le attività?

I **coefficienti di attività** correggono la concentrazione molare degli ioni per le interferenze che nelle soluzioni reali sono da attribuire alla presenza di altri ioni

In molti casi i valori dei coefficienti di attività sono < 1 indicando che la concentrazione (o attività) degli ioni è minore della concentrazione reale

I valori numerici dei coefficienti di attività possono essere calcolati nell'ambito della **teoria di Debye-Huckel** di cui ci occuperemo quando analizzeremo le reazioni in soluzioni acquose



The curved sheet shows how a property (for example, the altitude) changes as two variables (for example, latitude and longitude) are changed. The altitude is a state function, because it depends only on the current state of the system. The change in the value of a state function is independent of the path between the two states. For example, the difference in altitude between the initial and final states shown in the diagram is the same whatever path (as depicted by the dark and light lines) is used to travel between them.

Ricordiamo anche che...

La **mole** è l'unità base per la massa degli elementi o composti in chimica

La ragione della sua importanza risiede nel fatto che **1 mole** di un elemento o composto contiene sempre un **numero fissato** di atomi o molecole

Si tratta del numero di Avogadro $N_A = 6.022045 \times 10^{23}$ (permette di passare dai grammi di un composto al corrispondente numero di atomi o molecole)

Amadeo Avogadro (1811): volumi uguali di gas alla stessa pressione e temperatura contengono uguali numeri di atomi e molecole

Definizione formale: la mole è la quantità di un sistema che contiene tante unità elementari quanti atomi sono presenti in 0.012 kg di C-12

Inoltre si specifica che le entalpie degli **elementi puri** nei loro stato di aggregazione stabile nello stato standard sono uguali a **zero**

L'entalpia di formazione di composti e dei loro ioni e molecole in soluzione acquosa è il calore assorbito o ceduto durante reazioni chimiche nelle quali composti, ioni e molecole si formano dagli elementi nei loro stati standard

$$\text{Entalpia di formazione} = H_f^0$$

0 = stato standard

f = formazione

Le **entalpie standard di formazione** ed altre costanti termodinamiche di molti composti, ioni e molecole sono state misurate per via sperimentale e sono tabulate (es. Handbook of Chemistry and Physics)

da ricordare...

Le **entalpie standard di formazione** e le altre costanti termodinamiche sono misure e sono quindi soggette ad **errori sperimentali**

Quindi i valori riportati da diversi autori possono variare conducendo a differenze nei risultati dei calcoli termodinamici...

Calore di reazione e entalpia

Quando due composti o elementi A e B reagiscono per formare un prodotto A_2B_3 mediante la reazione



Una certa quantità di calore q_p viene assorbita o ceduta

Tale quantità può essere calcolata dalla **variazione di entalpia** del sistema quando la reazione avviene nello stato standard

In altre parole si tratta la reazione come un **cambiamento di stato** e si calcola la differenza nell'entalpia (ΔH_R^0) tra lo stato finale (A_2B_3) e lo stato iniziale ($2A + 3B$)

Perciò il cambiamento nella entalpia di una reazione nello stato standard è data da:

$$\Delta H_R^0 = H_f^0(A_2B_3) - (2H_f^0(A) + 3H_f^0(B))$$

calore di reazione
nello stato standard

Entalpia
standard di
formazione di
 A_2B_3, A, B

La variazione di calore si ha quando la reazione si svolge e **NON** quando la reazione è all'equilibrio perché in tal caso $\Delta H_R=0$

Per qualsiasi reazione si effettua la sottrazione tra la somma delle entalpie standard dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta H_R = \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{prodotti}) - \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{reagenti})$$

Identifica i composti o ioni che partecipano alla reazione

Coefficiente molare di ogni reagente o prodotto relativo ad una reazione bilanciata

Le entalpie standard sono espresse in kcal/mol

La **caloria** è definita come la quantità di calore richiesta per innalzare la temperatura di 1 g di H₂O da 14.5 a 15.5 °C (1 kcal/mol = 4.1840 kJ/mol)

Il segno di ΔH_R

$$\Delta H_R = \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{prodotti}) - \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{reagenti})$$

ΔH_R positivo \rightarrow reazione endotermica



la reazione consuma calore!

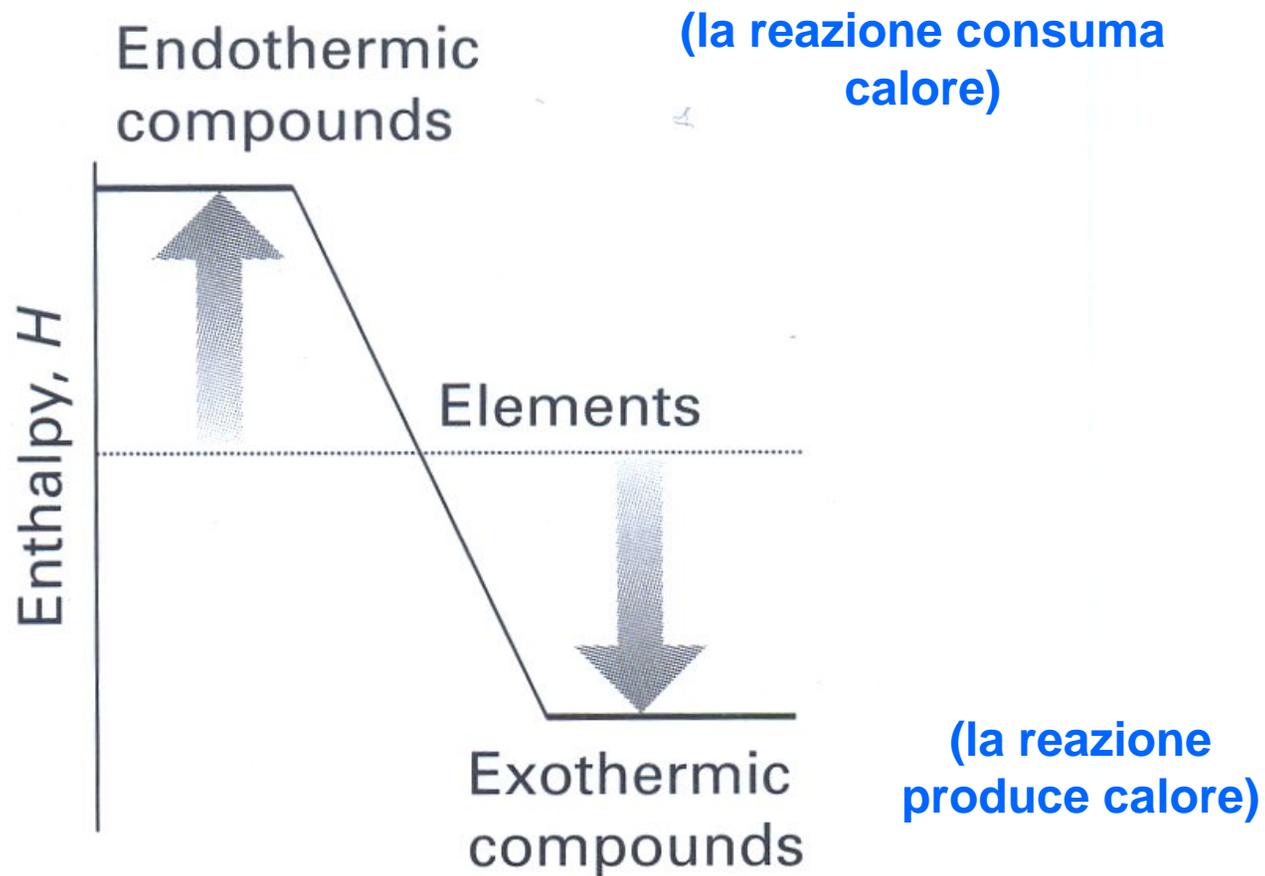
Il calore fluisce dall'ambiente circostante verso il sistema

ΔH_R negativo \rightarrow reazione esotermica



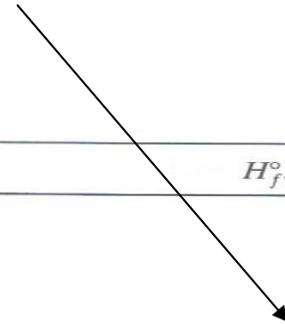
la reazione produce calore!

Il calore fluisce dal sistema verso l'ambiente circostante



The enthalpy of formation acts as a kind of thermochemical 'altitude' of a compound with respect to the 'sea level' defined by the elements from which it is made. Endothermic compounds have positive enthalpies of formation; exothermic compounds have negative energies of formation.

elementi puri nei loro stato di
 aggregazione stabile nello
 stato standard H_f^0 è zero



<i>Compound or species</i>	<i>Mineral name</i>	<i>H_f^o, kcal/mol</i>
Ca (calcium)		
Ca(c)		0.00
Ca ²⁺		-129.74 ^(1,2)
CaHCO ₃ ⁺		
CaCO ₃ ⁰		-291.58 ⁽²⁾
CaCO ₃	aragonite	-288.51 ⁽²⁾
CaCO ₃	calcite	-288.6 ⁽¹⁾
CaCO ₃	vaterite (hexag.)	-288.46 ⁽²⁾
CaCO ₃ · H ₂ O(c)		-288.6 ⁽¹⁾
CaMg(CO ₃) ₂	dolomite	-258.1 ⁽¹⁾
CaMg ₃ (CO ₃) ₄	huntite	-556.0 ⁽²⁾
CaBa(CO ₃) ₂	alstonite	-553.2 to -557.5 ⁽¹⁾
CaBa(CO ₃) ₂	barytocalcite	-1082.6 ⁽¹⁾

**la reazione
 produce calore!
 Il calore fluisce
 dal sistema
 verso l'ambiente
 circostante**

Esempio di applicazione: la reazione tra idrogeno ed ossigeno per formare H_2O allo stato gassoso (g)



La quantità di calore assorbito o ceduto dalla reazione ad 1 atm e 25 °C e data da:

$$\Delta H_R^0 = 2H_f^0(H_2O_{(g)}) - (2H_f^0(H_{2(g)}) + H_f^0(O_{2(g)}))$$

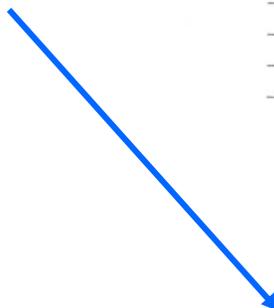
Poiché l'entalpie standard di H_2 e O_2 sono entrambe uguali a zero per definizione si può scrivere:

$$\Delta H_R^0 = 2H_f^0(H_2O_{(g)})$$

<i>Compound or species</i>	<i>Mineral name</i>	<i>H_f^o, kcal/mol</i>
H (hydrogen)		
H ₂ (g)		0.00
H ₂ ⁰		-1.0 ^(1,2)
H ⁺		0.00
OH ⁻		-54.970 ⁽²⁾
H ₂ O(l)		-54.971 ⁽¹⁾
H ₂ O(g)		-68.315 ⁽²⁾
H ₂ O ₂ ⁰		-68.307 ⁽¹⁾
H ₂ O ₂ (l)		-57.791 ^(1,2)
		-45.7 ⁽¹⁾
		-44.9 ⁽¹⁾
O (oxygen)		
O ₂ (g)		0.00
O ₂ ⁰ (aqueous)		-2.80 ⁽¹⁾
O ₂ ⁻		
O ₃ (g)	ozone	

l'entalpie standard di H₂
e O₂ sono entrambe
uguali a zero per
definizione

entalpia
standard di
formazione
del vapor
acqueo



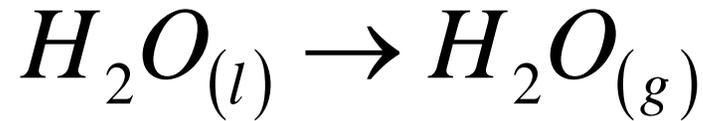
L'entalpia standard di formazione del vapor acqueo è -57.80 kcal/mol (ricavato dalle tabelle già compilate); perciò:

$$\Delta H_R^0 = 2(-57.80) = -115.6 \text{ kcal}$$



La reazione è fortemente esotermica ed è infatti comunemente usata per dimostrare la natura esplosiva di alcune reazioni chimiche. La reazione è endotermica se viene invertita

Variazioni di calore si possono avere quando si ha dissociazione dei sali negli ioni costituenti, con le trasformazioni di fase e con il mixing o la diluizione delle soluzioni



evaporazione dell'acqua per formare vapor
acqueo (evaporazione nello stato standard)

$$\Delta H_R^0 = H_f^0(H_2O_{(g)}) - H_f^0(H_2O_{(l)})$$

$$\Delta H_R^0 = (-57.80) - (-68.32) = +10.52 \text{ kcal}$$

L'evaporazione dell'acqua a 25 °C e 1 atm è un processo **endotermico** che rimuove calore dall'ambiente circostante e quindi causa una diminuzione di temperatura

Il calore richiesto per evaporare una mole di un liquido è chiamato **calore latente di evaporazione**. Quando il vapore condensa per formare un liquido il calore ceduto è chiamato **calore latente di condensazione**



La risposta di una reazione all'equilibrio ad una variazione di temperatura può essere prevista in base al **principio di Le Chatelier**

Se la reazione verso destra è **esotermica**, un incremento della temperatura favorisce la reazione verso sinistra perché consuma calore e quindi contrasta la crescita della temperatura

L'equilibrio si sposterà a sinistra e sarà caratterizzato da una costante di equilibrio dai valori piccoli

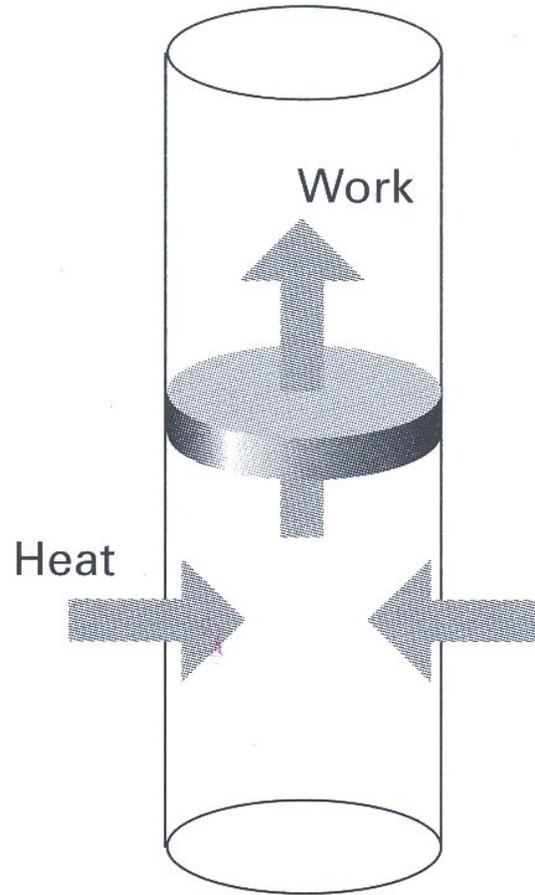
In modo simile una diminuzione di temperatura applicata ad una reazione all'equilibrio in cui la reazione verso destra è esotermica, causerà uno spostamento dell'equilibrio verso destra, incrementando il valore della costante di equilibrio

Conseguenza interessante: il cambiamento di entalpia di una reazione chimica è legato al modo in cui il valore della costante di equilibrio di una reazione varia con la temperatura

Le **reazioni esotermiche** tendono ad avvenire in modo spontaneo perché non richiedono calore dall'ambiente circostante

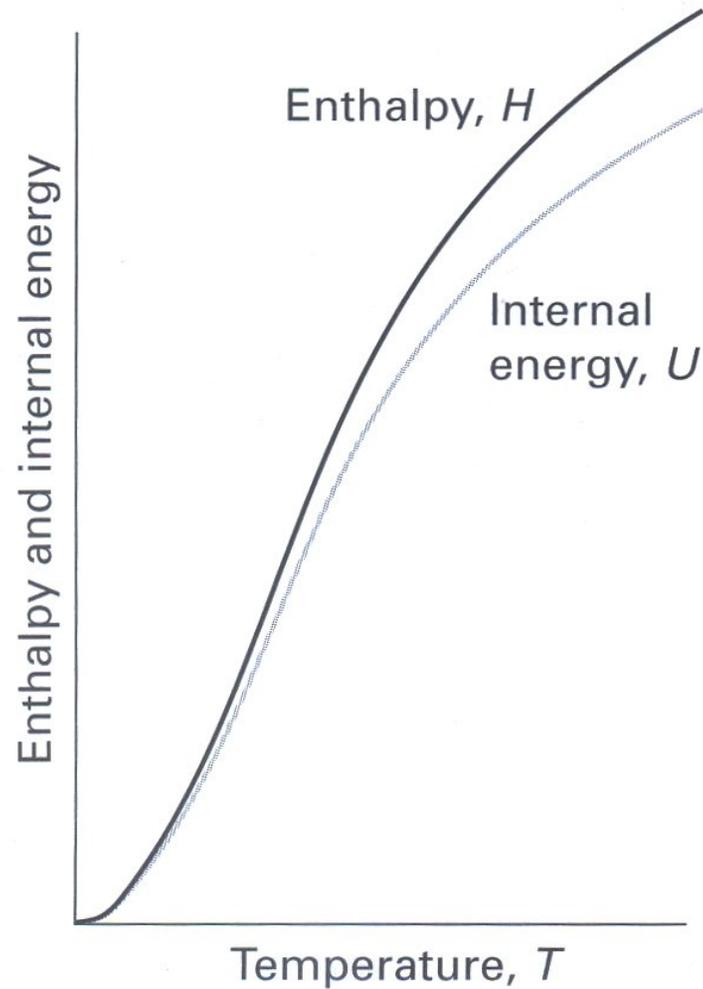
Tuttavia questo non è il solo parametro mediante il quale capire se una reazione in una certa direzione è spontanea o meno

E infatti necessario come vedremo introdurre anche il concetto di **entropia**

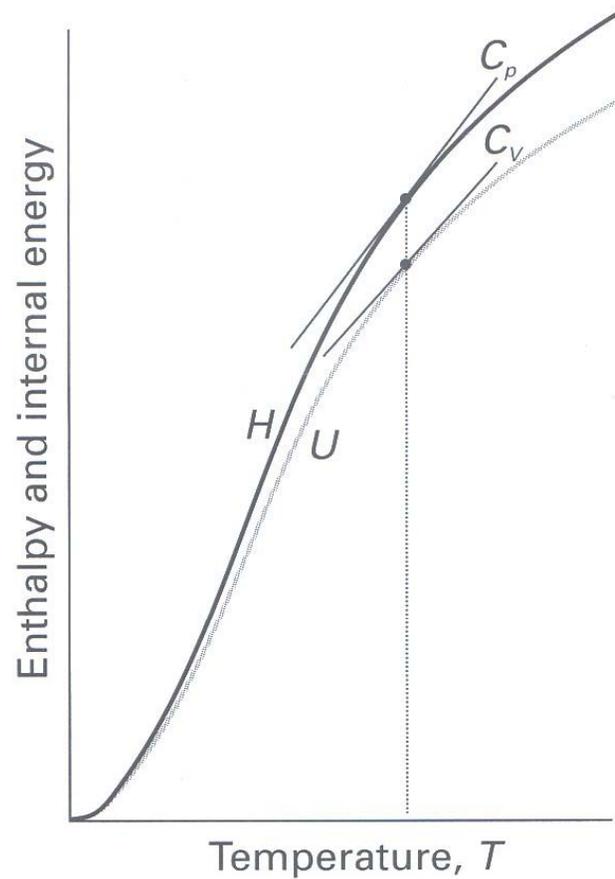


The change in internal energy of a system that is free to expand or contract is not equal to the energy supplied as heat because some energy may escape back into the surroundings as work. However, the change in enthalpy of the system under these conditions *is* equal to the energy supplied as heat.



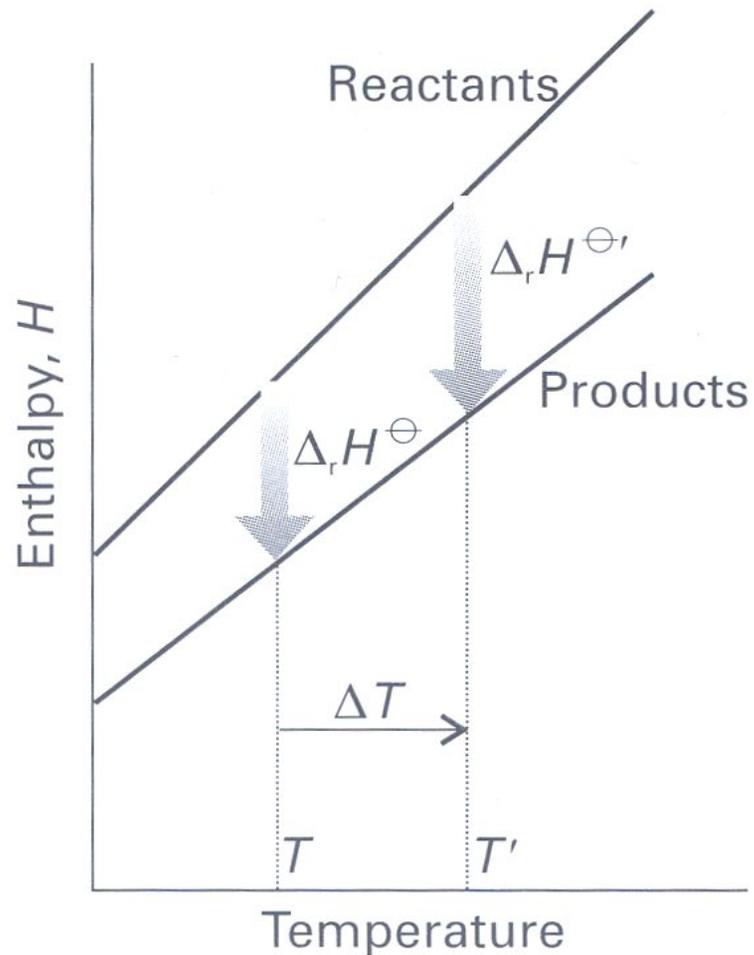


The enthalpy of a system increases as its temperature is raised. Note that the enthalpy is always greater than the internal energy of the system, and that the difference increases with temperature.



The heat capacity at constant pressure is the slope of the curve showing how the enthalpy varies with temperature; the heat capacity at constant volume is the corresponding slope of the internal energy curve. Note that the heat capacity varies with temperature (in general), and that C_p is greater than C_v .

Relazione tra entalpia e temperatura



The enthalpy of a substance increases with temperature. Therefore, if the total enthalpy of the reactants increases by a different amount from that of the products, the reaction enthalpy will change with temperature. The change in reaction enthalpy depends on the relative slopes of the two lines and hence on the heat capacities of the substances.