

La capacità di calore

Quando ad un solido, liquido o gas viene ceduto calore, la temperatura della sostanza cresce:

$$dq = CdT$$

Incremento di calore

Incremento della temperatura (K)

costante nota con il nome di **capacità di calore**

La capacità di calore è una **proprietà** caratteristica degli elementi chimici e dei loro composti e viene misurata sperimentalmente

La capacità di calore varia con la T; si deve inoltre tener conto se il calore è ceduto a pressione costante o volume costante

Nelle condizioni della superficie terrestre la pressione è costante

La capacità di calore C_p è quindi relativa a misure effettuate a pressione costante

$$dq_p = C_p dT$$

Se teniamo conto che il calore ceduto ad un sistema chiuso durante un cambiamento reversibile del suo stato è uguale all'incremento di entalpia del sistema...

$$dq_p = dH$$

$$dH = C_p dT$$

$$dH = C_p dT \longrightarrow$$

Si può integrare tra definiti valori di temperatura in modo da estrapolare le entalpie di formazione dei composti dalla temperatura standard (T°) a qualsiasi altra T maggiore o minore di questa

$$\int_{T^0}^T dH = C_p \int_{T^0}^T dT$$

$$H_T - H_0 = C_p (T - T_0)$$

L'equazione permette di calcolare l'entalpia di formazione di un composto a temperatura T se si conosce l'entalpia standard e la capacità di calore (si trascura la dipendenza di C_p dalla T)

Problemi...

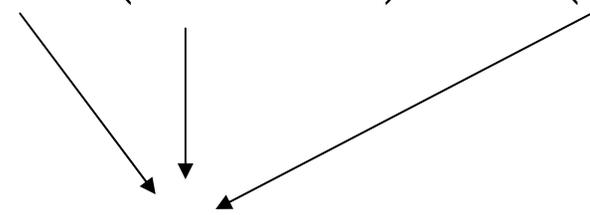
L'equazione in realtà è di uso limitato per l'estrapolazione delle entalpie perché la capacità di calore **dipende** dalla temperatura

Inoltre l'intervallo di temperatura nel quale avviene l'integrazione non deve includere trasformazioni di fase che causano una discontinuità nei valori di C_p

Le restrizioni non sono severe se si analizzano condizioni ambientali tra 0° e 100° ed 1 atm di pressione

Quindi la procedura usuale è quella di **ricalcolare** le entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti alla T desiderata (tra 0° e 100°) e poi la variazione di entalpia a quella T

Altre formulazioni...

$$C_p = a + (b \times 10^{-3})T + (c \times 10^{-6})T^2$$


Costanti derivate da
procedure di **fitting** di dati
sperimentali in un
diagramma C_p -T

$$\int_{T^0}^T dH = a \int_{T^0}^T dT + b \times 10^{-3} \int_{T^0}^T T dT + c \times 10^{-6} \int_{T^0}^T T^2 dT$$

$$H_T - H_{T^\circ} = a(T - T^\circ) + \frac{b \times 10^{-3}}{2} (T^2 - (T^\circ)^2) + \frac{c \times 10^{-6}}{3} (T^3 - (T^\circ)^3)$$

L'equazione può essere applicata ai reagenti ed ai prodotti di una reazione chimica in modo analogo all'espressione già usata

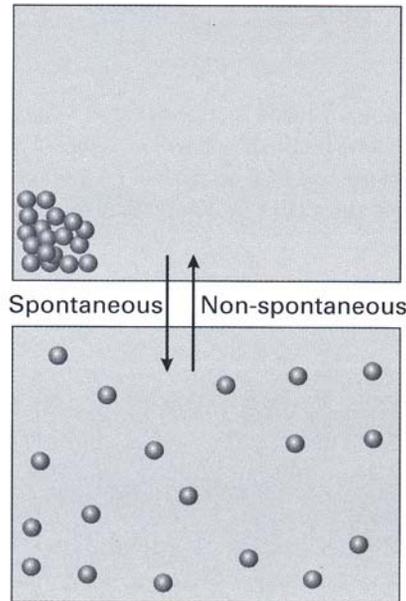


$$\Delta H_R = \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{prodotti}) - \sum_i n_i H_{f_i}^0 (\text{reagenti})$$

Δa , Δb , Δc devono essere calcolati per ogni reazione per poi valutare il cambiamento di entalpia della reazione a temperatura T ($\Delta H_{R,T}$)

$$\Delta H_{R,T} - \Delta H_R^\circ = \Delta a(T - T^\circ) + \frac{\Delta b \times 10^{-3}}{2} (T^2 - (T^\circ)^2) + \frac{\Delta c \times 10^{-6}}{3} (T^3 - (T^\circ)^3)$$

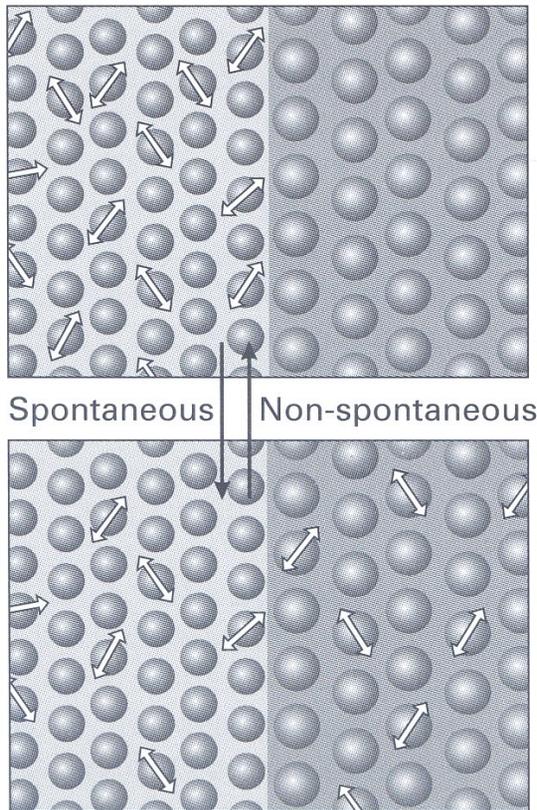
Entropia: la direzione dei cambiamenti spontanei



La forza motrice del cambiamento spontaneo è la tendenza al **disordine** dell'energia e della materia

Un tipo fondamentale di processo spontaneo è la **dispersione caotica** di materia. Un esempio è dato dalla tendenza spontanea di un gas a diffondersi nel contenitore che lo contiene. Sarà improbabile che tutte le particelle si addensino in una piccola regione del contenitore. (numero di particelle dell'ordine di 10^{23}).

Un altro tipo fondamentale di processo spontaneo è la **dispersione caotica di energia**, rappresentata nel diagramma dalle frecce nere.

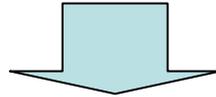


Nel diagramma le sfere piccole rappresentano il sistema e quelle grandi l'ambiente circostante. Le doppie frecce rappresentano il moto termico degli atomi.

La seconda legge

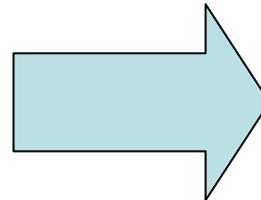
Tutti i sistemi possiedono una proprietà chiamata **entropia**

(R. Clausius, 1822-1888)



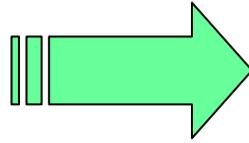
Una certa frazione dell'entalpia di un sistema non è convertibile in lavoro perché consumata , producendo un aumento dell'entropia

Ogni sistema la cui evoluzione è lasciata a se stessa, in media avrà un cambiamento che conduce ad una condizione di **massima casualità**



L'entropia di un sistema cresce spontaneamente ed energia deve essere spesa per invertire questa tendenza

$$dS = \frac{dq}{T}$$



Processo reversibile: la variazione di entropia è uguale al calore ricevuto dal sistema diviso per la temperatura assoluta

$$dS > \frac{dq}{T}$$



Processi irreversibili spontanei

L'entropia, come l'energia interna e l'entalpia è una proprietà la cui ampiezza dipende dallo stato del sistema

Il valore assoluto dell'entropia di un sistema può essere determinato in virtù della terza legge della termodinamica

La terza legge

Le misure sperimentali indicano che le capacità di calore dei materiali cristallini puri diminuiscono al diminuire della T , tendendo a zero allo zero assoluto

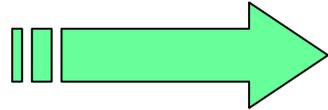
$$dS = C \left(\frac{dT}{T} \right) \begin{array}{l} \nearrow dq = CdT \\ \searrow dS = \frac{dq}{T} \end{array}$$

La capacità di calore di sostanze cristalline pure allo zero assoluto è uguale a zero

Se la capacità di calore allo zero assoluto è uguale a zero, allora
 $dS = 0$

Quindi quando un sistema composto da sostanze cristalline pure subisce un cambiamento di stato reversibile allo zero assoluto, la variazione di entropia è pari a $\Delta S = 0$

W. H. Nerst
(1864-1941)



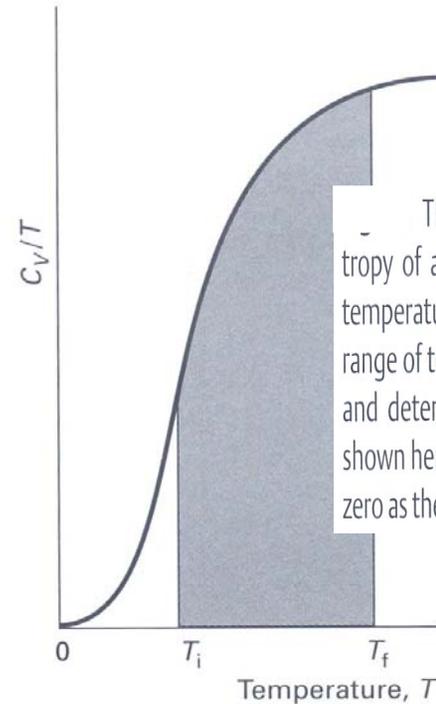
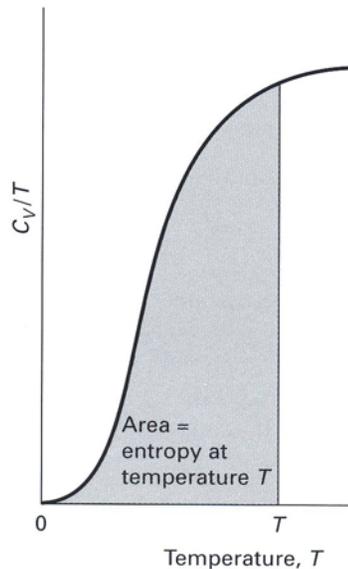
Allo zero assoluto le entropie molari dei solidi cristallini puri sono uguali a zero

La terza legge può essere usata per calcolare le entropie mediante integrazione (dallo zero assoluto ad una temperatura T) della relazione:


$$dS = C \left(\frac{dT}{T} \right)$$

$$\int_0^T dS = \int_0^T C \left(\frac{dT}{T} \right)$$

La capacità di calore deve essere determinata sperimentalmente



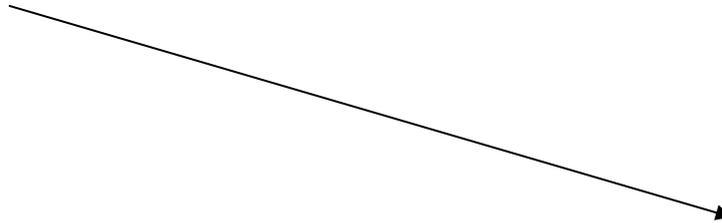
The experimental determination of the change in entropy of a sample that has a heat capacity that varies with temperature involves measuring the heat capacity over the range of temperatures of interest, then plotting C_v/T against T and determining the area under the curve (the tinted area shown here). The heat capacity of all solids decreases towards zero as the temperature is reduced.

Le entropie delle sostanze cristalline sono le stesse a $T=0$. L'entropia assoluta di una sostanza alla temperatura T si calcola estendendo la misura della capacità di calore della sostanza dalla temperatura T allo zero assoluto (calcolo dell'area sottesa dalla curva)

Le entropie molari standard di molti elementi e composti sono state determinate ed incluse in appositi Handbook (Weast et al., 1986)

Quando per una reazione sono note le entropie molari standard dei reagenti e dei prodotti, la variazione di entropia (ΔS°_R) può essere determinata:

$$\Delta S^\circ_R = \sum n_i S_i^\circ(\textit{prodotti}) - \sum n_i S_i^\circ(\textit{reagenti})$$



$\Delta S^\circ_R > 0$, l'entropia di un sistema cresce come risultato del cambiamento di stato

$\Delta S^\circ_R < 0$, l'entropia di un sistema diminuisce come risultato del cambiamento di stato

Esempi di applicazione

Consideriamo l'evaporazione dell'acqua liquida (formazione di vapore) nello stato standard:



$$\Delta S_R^\circ = 45.10 - 16.71 = +28.39 \text{ cal/deg}$$



Le molecole nella fase gassosa sono distribuite in modo più casuale della fase liquida

Quando NaCl si dissocia, formando gli ioni Na⁺ e Cl⁻...



$$\Delta S_R^\circ = 14.0 + 13.5 - 17.2 = +10.3 \text{ cal/deg}$$

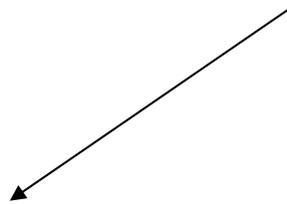


L'entropia cresce perché gli ioni passano da posizioni fisse di un lattice cristallino alla mobilità di una soluzione

L'energia libera di Gibbs

J. W. Gibbs
(1839-1903)

$$G = H - TS$$



si tratta di una nuova
forma di energia

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

Si tratta di una funzione di stato di un sistema (chilocalorie per mole) ed è quindi soggetta alle stesse convenzioni dell'entalpia sullo stato standard

L'energia libera di Gibbs standard di formazione di un composto (G_f°)



variazione nell'energia libera per una reazione dalla quale il composto si forma a partire dagli elementi nei loro stati standard

valori tabulati

Il valore di ΔG_R° per una reazione è calcolato sommando i valori di G_f° dei prodotti (ognuno moltiplicato per il suo coefficiente molare) e sottraendo da questa quantità la somma dei valori di G_f° dei reagenti

$$\Delta G_R^\circ = \sum_i n_i G_{f_i}^0 (\textit{prodotti}) - \sum_i n_i G_{f_i}^0 (\textit{reagenti})$$

$$\Delta G_R^\circ = \sum_i n_i G_{f_i}^0 (\text{prodotti}) - \sum_i n_i G_{f_i}^0 (\text{reagenti})$$

Il segno e l'entità dipendono dai
valori di ΔH_R° e ΔS_R°

$\Delta G_R^\circ < 0$ la
reazione verso
destra dispone di
un eccesso di
energia quando
si trova nello
stato standard

$\Delta G_R^\circ > 0$ la reazione
verso destra ha un
deficit di energia
quando si trova nello
stato standard ed è
favorita la reazione in
senso contrario

Il valore di ΔG_R° è una misura della forza motrice di una reazione chimica:



Se $\Delta G_R^\circ < 0$ la reazione nello stato standard procede da sinistra verso destra

All'equilibrio i prodotti sono più abbondanti dei reagenti e la costante di equilibrio avrà un valore elevato

$$\frac{(A_2B_3)}{(A)^2 (B)^3} = K$$



Se invece $\Delta G_R^\circ > 0$ la reazione procederà in senso inverso e la costante di equilibrio avrà un valore piccolo (i reagenti sono più abbondanti dei prodotti)



Conseguenze → il segno e l'ampiezza di ΔG_R° possono essere utilizzati per prevedere la direzione di svolgimento di una reazione nello stato standard e la dimensione della costante di equilibrio

Esempio di applicazione



calcite

$$\Delta G_R^\circ = [(-132.3) + (-126.17)] - [(-269.9)] = + 11.43 \text{ kcal}$$



Nello stato standard la reazione procede da destra verso sinistra e calcite precipita

La **costante di equilibrio** della reazione sarà un numero piccolo

Energia libera di Gibbs e legge di azione di massa

$$G = H - TS$$
$$H = E + PV$$
$$G = E + PV - TS$$

Se si considera un cambiamento di stato infinitesimo a temperatura costante, $dT = 0$ e quindi...

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS$$

$$dE = dq - PdV$$

$$dG = dq - PdV + PdV + VdP - TdS$$

$$dq = TdS$$

$$dS = dq/T$$

$$dG = VdP$$

L'equazione è utilizzata per calcolare la variazione nella energia libera di Gibbs di una mole di un gas ideale come funzione della P a T = costante

Il volume dei gas varia con la pressione..

$$dG = V dP$$

Legge gas ideali  $V = RT / P$

R è la costante dei gas

$$dG = RT \left(\frac{dP}{P} \right)$$

$$\int_{P^\circ}^P dG = RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P} = G_p - G^\circ = RT (\ln P - \ln P^\circ)$$

pressione standard
($P^\circ = 1 \text{ atm}$, $\ln P^\circ = 0$)

L'espressione precedente si semplifica e prende la forma

$$G_p - G^\circ = RT(\ln P)$$

Energia libera molare del
gas ideale a pressione P

Energia libera molare
nello stato standard, T
temperatura dello stato
standard (K)

L'energia libera molare è nota anche con il nome di
potenziale chimico μ

$$\mu = \mu_\circ + RT(\ln P)$$

Se consideriamo l'energia libera di n moli di un gas ideale si ottiene:

$$nG_p - nG^\circ = nRT(\ln P)$$

In accordo alla **legge di Dalton**, la pressione totale di una miscela di gas ideali è data dalla somma delle pressioni parziali esercitate da ogni singolo gas nella miscela...

Quindi, per una miscela di i gas ideali...

$$\sum n_i G_i - \sum n_i G_i^\circ = RT \sum n_i \ln P_i$$



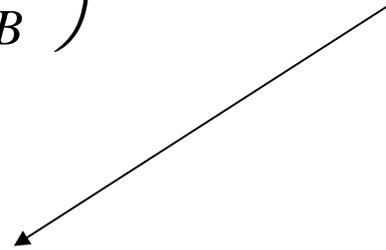
$$\Sigma n_i G_i \rightarrow \Sigma n_i G_i(\text{prodotti}) - \Sigma n_i G_i(\text{reagenti}) = \Delta G_R$$

$$\Sigma n_i G_i^\circ \rightarrow \Sigma n_i G_i^\circ(\text{prodotti}) - \Sigma n_i G_i^\circ(\text{reagenti}) = \Delta G_R^\circ$$

$$RT \Sigma n_i \ln P_i$$


$$RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B) = RT(\ln P_C^c P_D^d - \ln P_A^a P_B^b)$$

$$RT \sum n_i \ln P_i = RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) = RT \ln Q$$



quoziente di reazione

$$\Delta G_R - \Delta G_R^\circ = RT \ln Q$$

Q varia continuamente al procedere della reazione fino al raggiungimento dell'equilibrio. In tal caso le pressioni dei reagenti e dei prodotti si uguagliano e la reazione procede nei due sensi con lo stesso tasso

All'equilibrio il quoziente di reazione è costante ed è noto come **costante di equilibrio**

ΔG_R è la forza motrice di una reazione chimica

La variazione di energia libera di una reazione chimica all'equilibrio è uguale a zero

- $\Delta G_R^\circ \neq 0$ perché è la variazione nell'energia libera di Gibbs quando la reazione prende luogo nello stato standard
- ΔG_R° è una costante mentre ΔG_R varia con il procedere della reazione verso l'equilibrio
- Quando si è raggiunto l'equilibrio, $\Delta G_R \rightarrow 0$ ma ΔG_R° rimane lo stesso

$$\Delta G_R - \Delta G_R^\circ = RT \ln Q$$

In una miscela di gas ideali all'equilibrio $\Delta G_R = 0$
e quindi:

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$$

←
costante per una reazione che
avviene nello stato standard

←
costante di equilibrio a
temperatura standard

L'equazione permette di calcolare il valore numerico delle costanti di equilibrio a 25 °C per tutte le reazioni chimiche per le quali ΔG_R° può essere calcolato (conoscenza delle misure delle energie libere standard di formazione)

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$$

cambio
base ($\rightarrow 10$)

$T = 298.15 \text{ K}$

$1.987 \text{ cal/deg} \times \text{mol}$

$$\Delta G_R^\circ = -\frac{2.3025 \times 1.987 \times 298.15}{1000} \log K = -1.364 \log K$$

R è espresso in calorie,
 ΔG_R° in chilocalorie

$$K = 10^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{1.364}}$$

Relazione tra **K** e ΔG_R° in reazioni tra gas ideali

Cosa accade per ioni e molecole in soluzione acquosa????

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$$

$$K = 10^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{1.364}}$$

per applicare le equazioni a gas reali si deve introdurre il concetto di fugacità

È la pressione parziale che un gas reale dovrebbe avere se fosse ideale

Le equazioni possono poi essere applicate a soluzioni reali introducendo il concetto di attività (a) di un soluto

Le attività sono introdotte nei calcoli termodinamici in modo da permettere l'estensione della **Legge di Azione di Massa** da miscele di gas ideali a reazioni chimiche tra molecole e ioni in soluzioni acquose non ideali

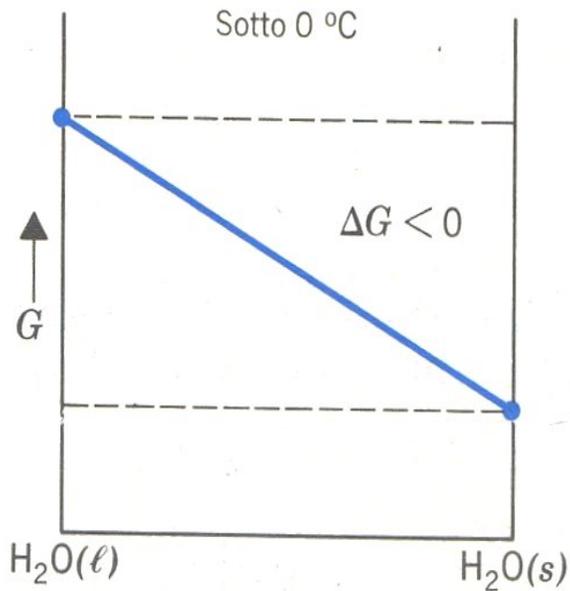
I **coefficienti di attività** convertono le concentrazioni molali di ioni e molecole in **attività**

I coefficienti di attività sono privi di dimensioni (fattori di conversione) e quindi le attività hanno le stesse unità delle concentrazioni

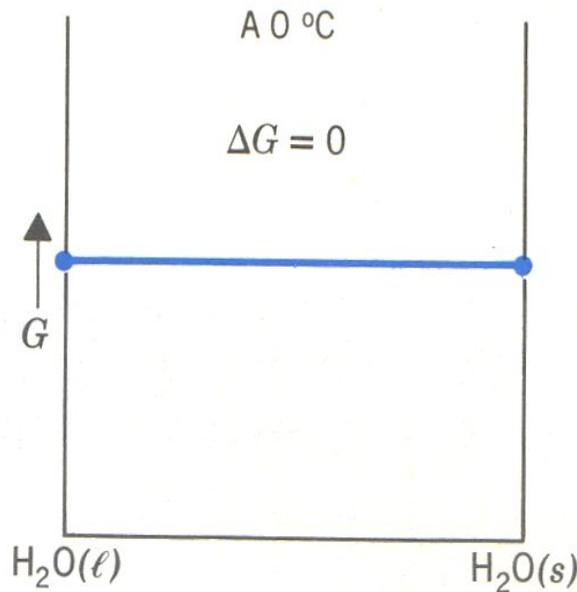
Quindi ricapitolando:

$$\Delta G_R^\circ$$

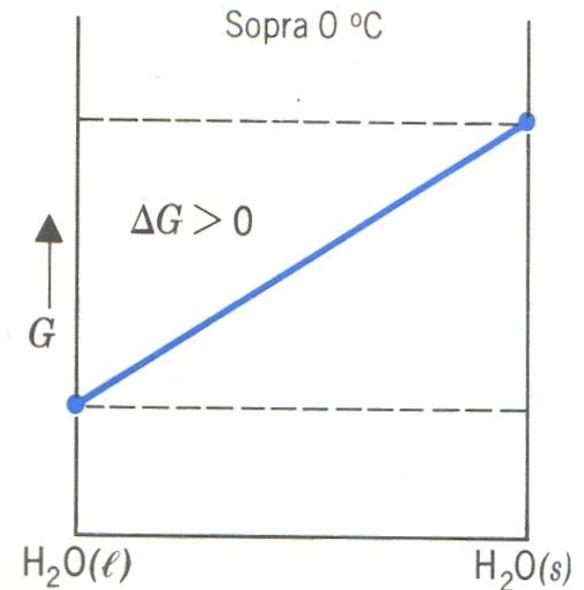
indica la direzione di svolgimento delle reazioni chimiche



L'energia libera diminuisce fino a quando tutta l'acqua non è diventata ghiaccio.



L'equilibrio ghiaccio-liquido può esistere solo per un dato rapporto tra solido e liquido.



Per il congelamento $\Delta G > 0$.
La fusione è spontanea e avverrà fino a quando tutta l'acqua non esiste come liquido.

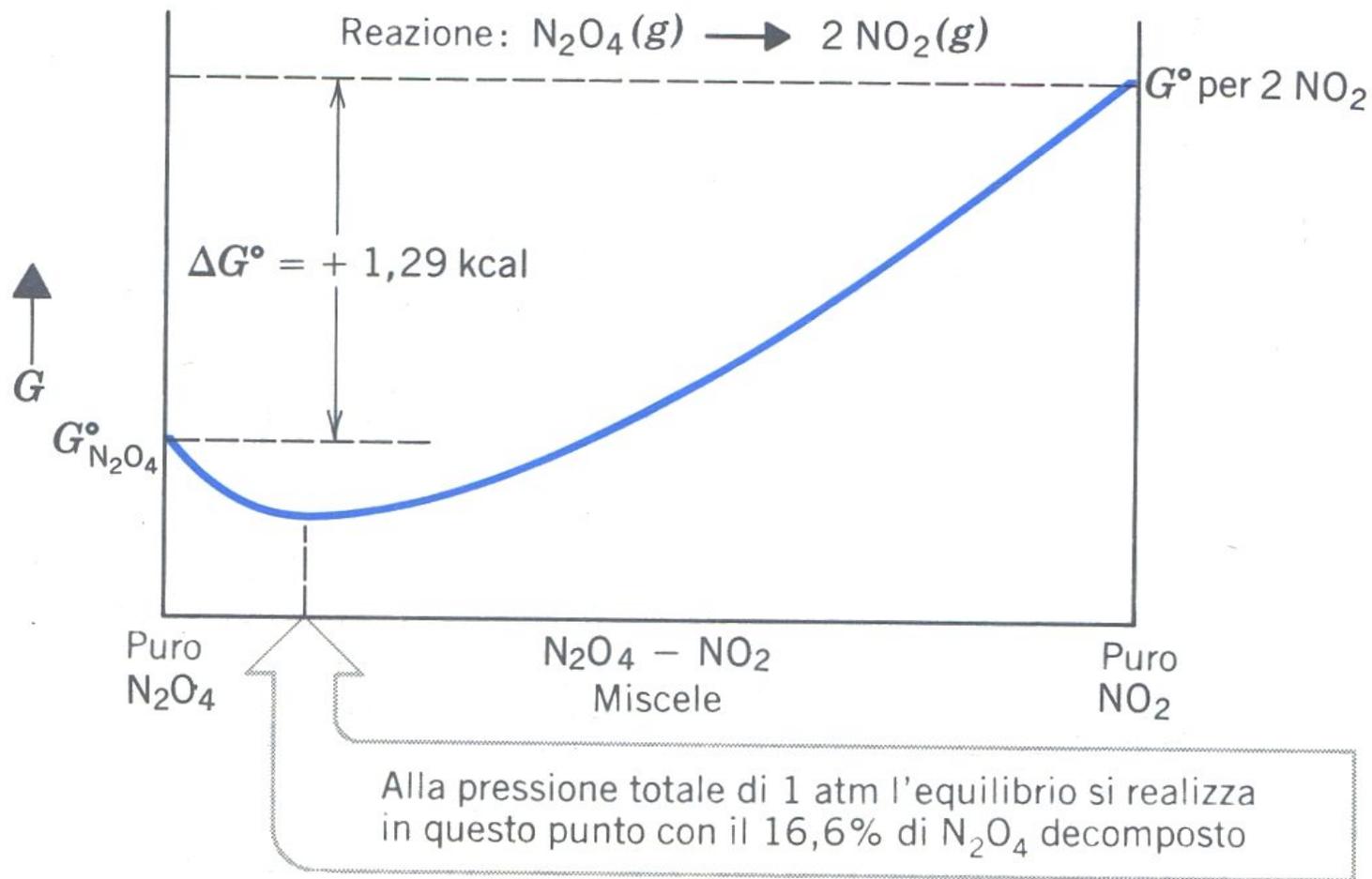
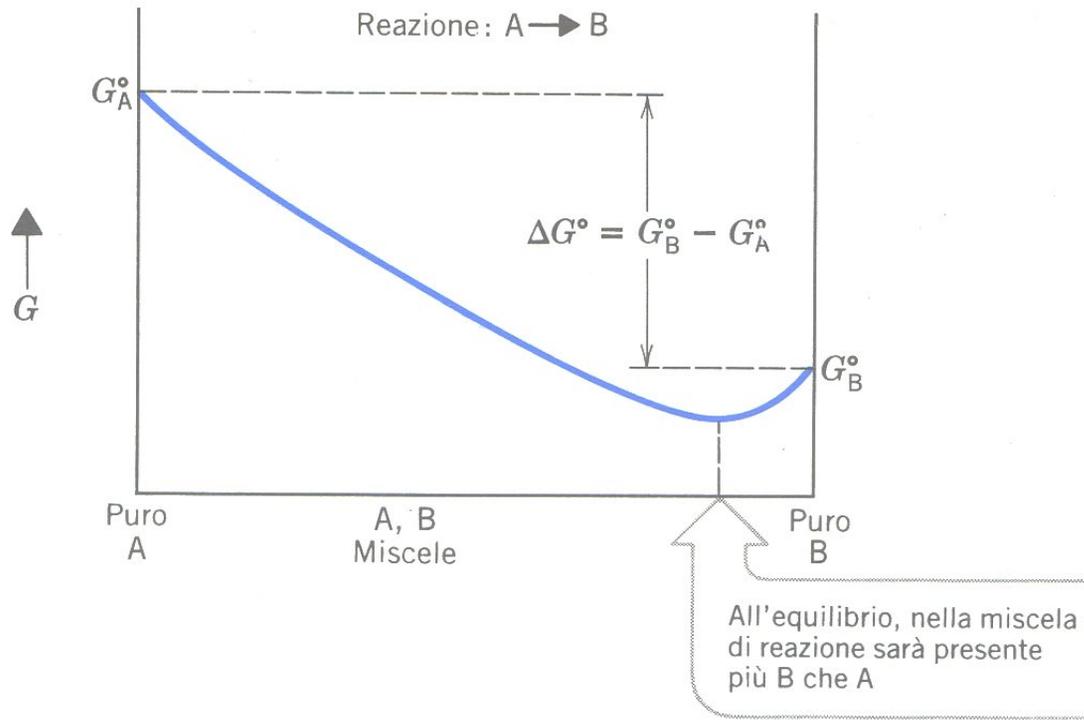


Diagramma per l'energia libera relativo alla decomposizione di $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Il minimo sulla curva indica la composizione della miscela di reazione all'equilibrio.



Curva dell'energia libera per una reazione avente ΔG° negativo.

Dato che $G_B^0 < G_A^0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$

L'equazione di van't Hoff

La termodinamica permette di calcolare le costanti di equilibrio delle reazioni chimiche a 25 °C

E' tuttavia possibile adottare una procedura mediante la quale estrapolare tali risultati a temperature tra 0° e 100 °C

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}$$

L'equazione può essere differenziata rispetto a T:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\left(\frac{1}{R}\right) d\left(\frac{\frac{\Delta G_R^\circ}{T}}{dT}\right)$$

Poiché:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

si ottiene:

$$\frac{\Delta G_R^\circ}{T} = \frac{\Delta H_R^\circ}{T} - \Delta S_R^\circ$$

$$d \frac{\Delta G_R^\circ / T}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{T^2} - 0$$

sostituendo nella

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\left(\frac{1}{R}\right) d \left(\frac{\Delta G_R^\circ}{T} \right)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \left(-\frac{1}{R}\right) \left(-\frac{\Delta H_R^\circ}{T^2}\right) = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

moltiplicando per
dT si ottiene:

$$d \ln K = \left(\frac{\Delta H_R^\circ}{R}\right) \left(\frac{dT}{T^2}\right)$$

L'equazione:

$$d \ln K = \left(\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \right) \left(\frac{dT}{T^2} \right)$$

**viene integrata dalla
temperatura standard T° ad
una altra temperatura T ,
maggiore o minore di T°**

$$\int_{T^\circ}^T d \ln K = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \int_{T^\circ}^T \left(\frac{dT}{T^2} \right)$$

Il risultato dell'integrazione è dato dalla espressione:

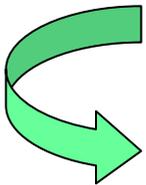
$$\ln K_T - \ln K_{T^\circ} = \left(-\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$\ln K_T - \ln K_{T^\circ} = \left(-\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

si tratta dell'equazione di van't Hoff esprimibile anche in termini logaritmici in base 10 come:

$$\log K_T = \log K_{T^\circ} - \frac{\Delta H_R^\circ}{2.3025} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

Si calcola il valore di K per qualsiasi temperatura tra 0 e 100 °C se si conosce il valore di K alla temperatura standard



Se non si conosce K alla temperatura standard allora ΔH_R deve essere valutato alla T richiesta utilizzando le conoscenze sulla capacità di calore

Esempio di applicazione: la solubilità della silice amorfa tra 0 e 100 °C

La silice amorfa reagisce con l'acqua per formare acido silicico:



La variazione nella energia libera di Gibbs della reazione nello stato standard è data da:

$$\Delta G_R^\circ = [(-312.66)] - [(-203.33) + 2(-56.687)] = +4.044 \text{ kcal}$$

mentre la costante di equilibrio $K(T^\circ)$ è data da:

$$K_{(T^\circ)} = 10^{-(4.044/1.364)} = 10^{-2.96}$$

Il cambiamento di entalpia nello stato standard è dato da:

$$\Delta H_R^\circ = -349.1 - [-215.94 + 2(-68.315)] = + 3.47 \text{ kcal}$$

La reazione è **endotermica** e quindi la sua costante di equilibrio tende a crescere con la temperatura

Applicando l'equazione di van't Hoff si ottiene:

$$\log K_T = -2.96 - \frac{3.47 \times 10^3}{2.3025 \times 1.987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$\log K_T = -2.96 - \frac{3.47 \times 10^3}{2.3025 \times 1.987} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

R = 1.987 cal/deg per mole. Convertendo ΔH_R° a calorie in modo da avere compatibilità con R si ottiene:

$$\log K_T = -2.96 - 758.4 \left(\frac{1}{T} - 0.00335 \right)$$

Quando $T > 298.15$ K allora la quantità $(1/T - 0.00335) < 0$ ed il segno algebrico del secondo termine dell'equazione cambia a positivo

T = 273.15 K (0 °C) porta a $K_T = 10^{-3.20}$ mentre se T = 373.15 K (100 °C) allora $K_T = 10^{-2.45}$

La costante di equilibrio della reazione cresce al crescere della temperatura

Solubilità della silice amorfa come funzione della T e dei valori del pH

La concentrazione di SiO_2 (mg/L) in soluzioni sature di silice amorfa in acqua cresce al crescere della T e dei valori del pH

