

Tirocinio formativo attivo (TFA)

Chimica Fisica

Dr. Sergio Brutti

The background features several sets of concentric circles in a lighter shade of teal, resembling ripples on water, scattered across the lower right portion of the slide.

Libri di testo/approfondimento/altro

- (Lib.testo) Paschetto/Patrone – Chimica Fisica (1-2-3 o volume unico) ed. Zanichelli
- (Approf.) Di Cocco/Manetti/Micchelli – Principi di Chimica Fisica Ed.EDISES
- Esperienze virtuali di laboratorio di chimica fisica:
www.chim.unipr.it/crocoite oppure
www.chim.unipr.it/crocoite/physvirtuallab/physvirtuallab.html
- AAVV Laboratorio virtuale di Fisica e Chimica Ed. Linx

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti

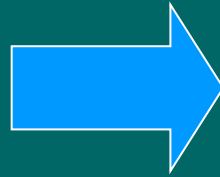
Primo principio. Legge di Hess. Entalpia. Secondo principio. Entropia. Energia libera. Terzo principio. Derivazione termodinamica della legge dell'equilibrio chimico. Le costanti di equilibrio.

SEQUENZA LOGICA DI SUCCESSIONE

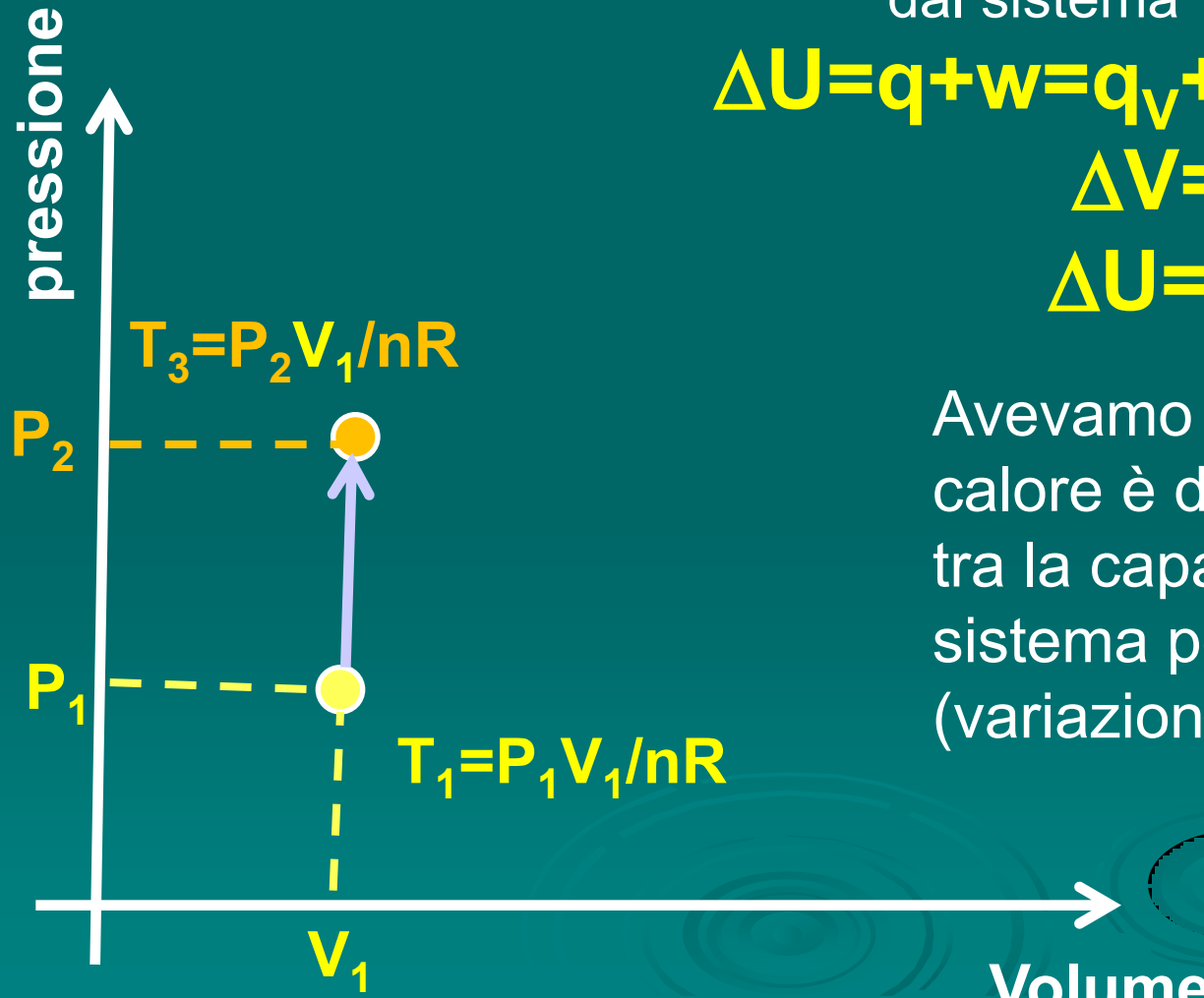


Percorso proposto: Termodinamica

Energia interna



In una trasformazione isocora la variazione di energia interna coincide con il calore scambiato dal sistema



$$\Delta U = q + w = q_v + p_{\text{ambiente}} \Delta V$$

$$\Delta V = 0$$

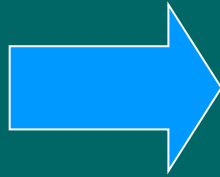
$$\Delta U = q_v$$

Avevamo discusso che un calore è dato dal prodotto tra la capacità termica del sistema per il salto termico (variazione di temperatura)

$$\Delta U = q_v = c_v \Delta T$$

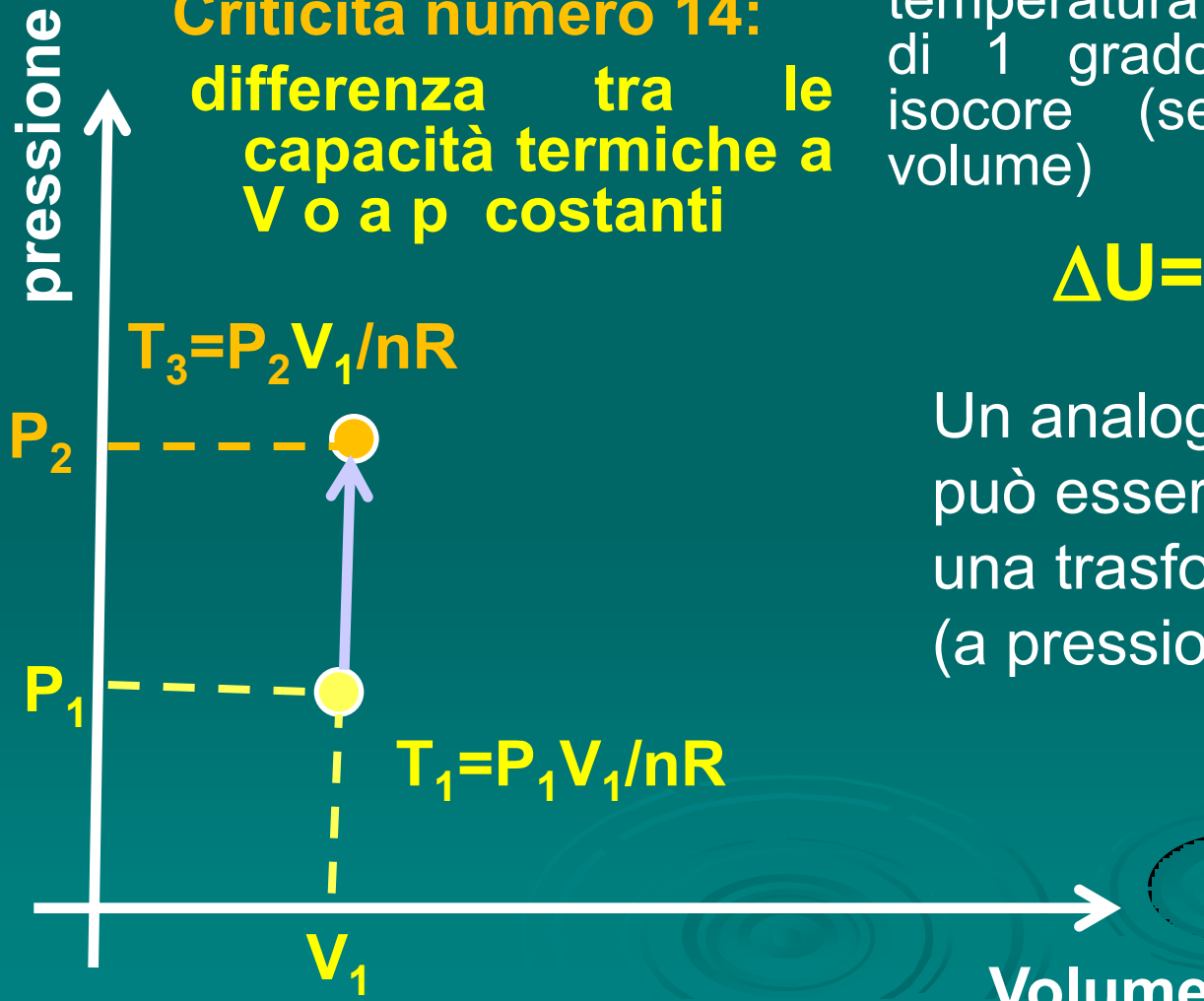
Percorso proposto: Termodinamica

Capacità termica a volume costante



Proprietà intrinseca di un sistema (sostanza). E' il calore necessario per aumentare la temperatura di un dato sistema di 1 grado in trasformazioni isocore (senza variazioni di volume)

Criticità numero 14:
differenza tra le
capacità termiche a
V o a p costanti



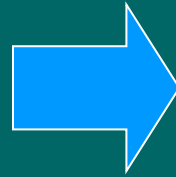
$$\Delta U = q_v = c_v \Delta T$$

Un analogo ragionamento può essere fatto nel caso di una trasformazione isobara (a pressione costante)

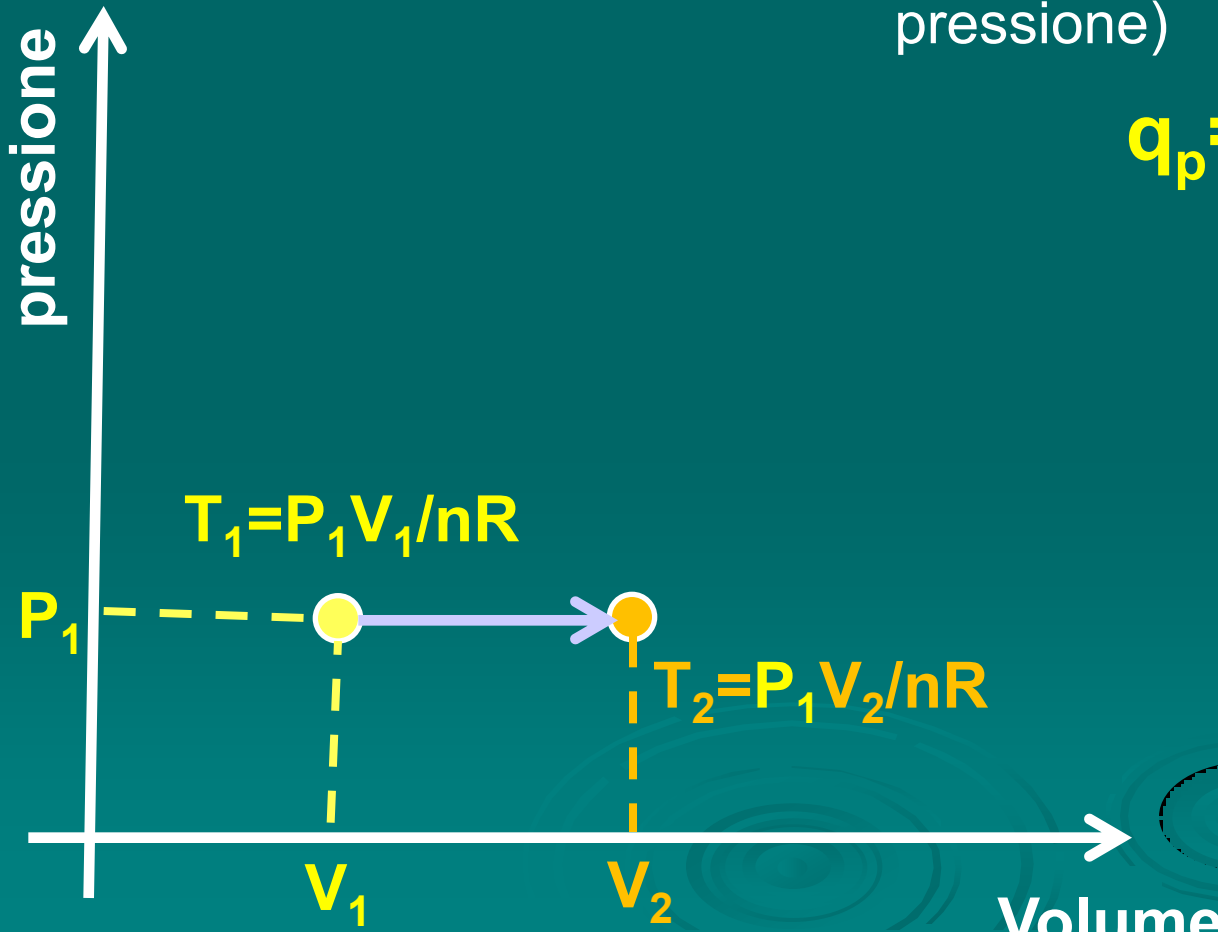
$$q_p = c_p \Delta T$$

Percorso proposto: Termodinamica

Capacità termica a pressione costante



Proprietà intrinseca di un sistema (sostanza). E' il calore necessario per aumentare la temperatura di un dato sistema di 1 grado in trasformazioni isobare (senza variazioni di pressione)



$$q_p = c_p \Delta T$$



$$\Delta H = q_p = c_p \Delta T$$

Questo calore coincide con la variazione di entalpia del sistema (nuova funzione di stato)

Percorso proposto: Termodinamica

ENTALPIA



Funzione di stato – coincide con il calore scambiato dal sistema in una trasformazione isobara

**Criticità numero 15:
Concetto di Entalpia**

$$\Delta H = q_p = c_p \Delta T$$

E' una funzione di stato del sistema che dipende solo da p e T.

E' una quantità legata all'energia interna del sistema.

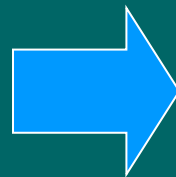
Esiste infatti per i gas perfetti una relazione matematica che lega C_p e C_v .

$$C_p - C_v = nR$$

L'entalpia è una funzione di stato più "utile" dell'energia interna perché le trasformazioni chimiche reali avvengono quasi esclusivamente a pressione costante

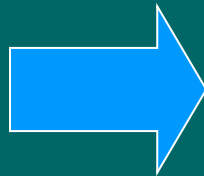
Percorso proposto: Termodinamica

VARIAZIONI DI ENTALPIA



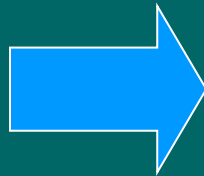
Nelle reazioni chimiche che hanno luogo a pressione costante le variazioni di calore coincidono con le variazioni di entalpia

Reazione esotermica



Reazione chimica durante la quale fluisce calore dal sistema all'ambiente

Reazione endotermica



Reazione chimica durante la quale fluisce calore dall'ambiente al sistema

Reazione esotermica

$$Q_p = \Delta H < 0$$

Sistema

Flusso di calore

Reazione endotermica

$$Q_p = \Delta H > 0$$

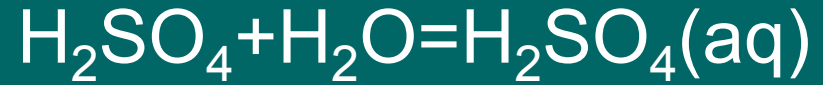
Ambiente



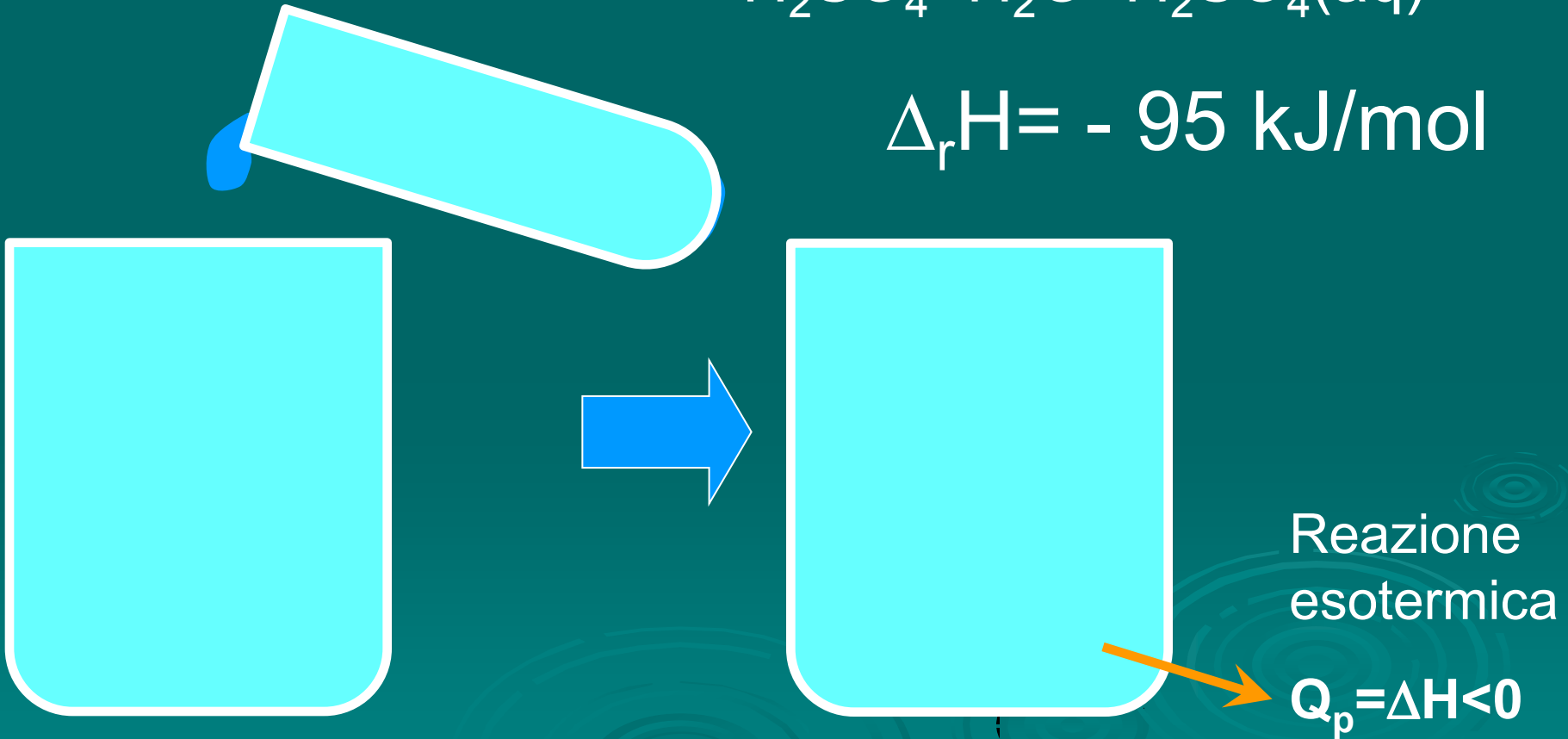
Percorso proposto: Termodinamica

REAZIONE CHIMICA ESOTERMICA

Reazione chimica durante la quale
fluisce calore dal sistema
all'ambiente

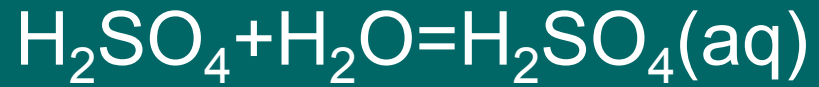


$$\Delta_r H = -95 \text{ kJ/mol}$$



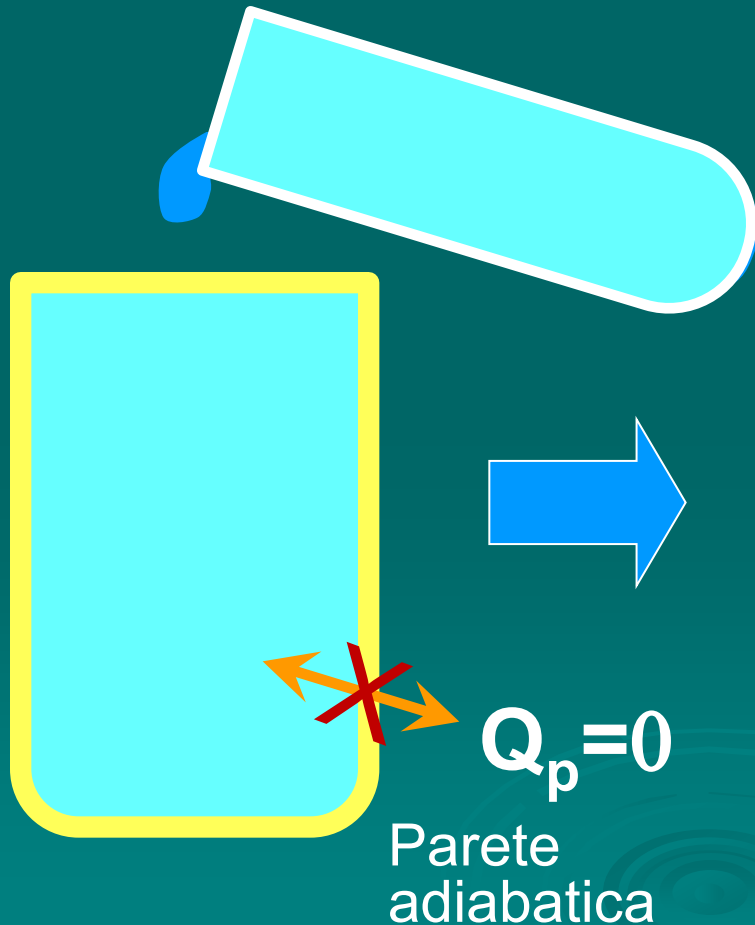
Percorso proposto: Termodinamica

**REAZIONE CHIMICA
ESOTERMICA
in un contenitore
adiabatico**



$$\Delta_r H = -95 \text{ kJ/mol}$$

Il calore che non può essere trasferito all'ambiente viene conservato nel sistema.



$$Q_p = 0$$

Parete
adiabatica

La temperatura del sistema aumenta!

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T$$

$$T_{\text{fin}} = T_{\text{in}} - \Delta H / C_p$$

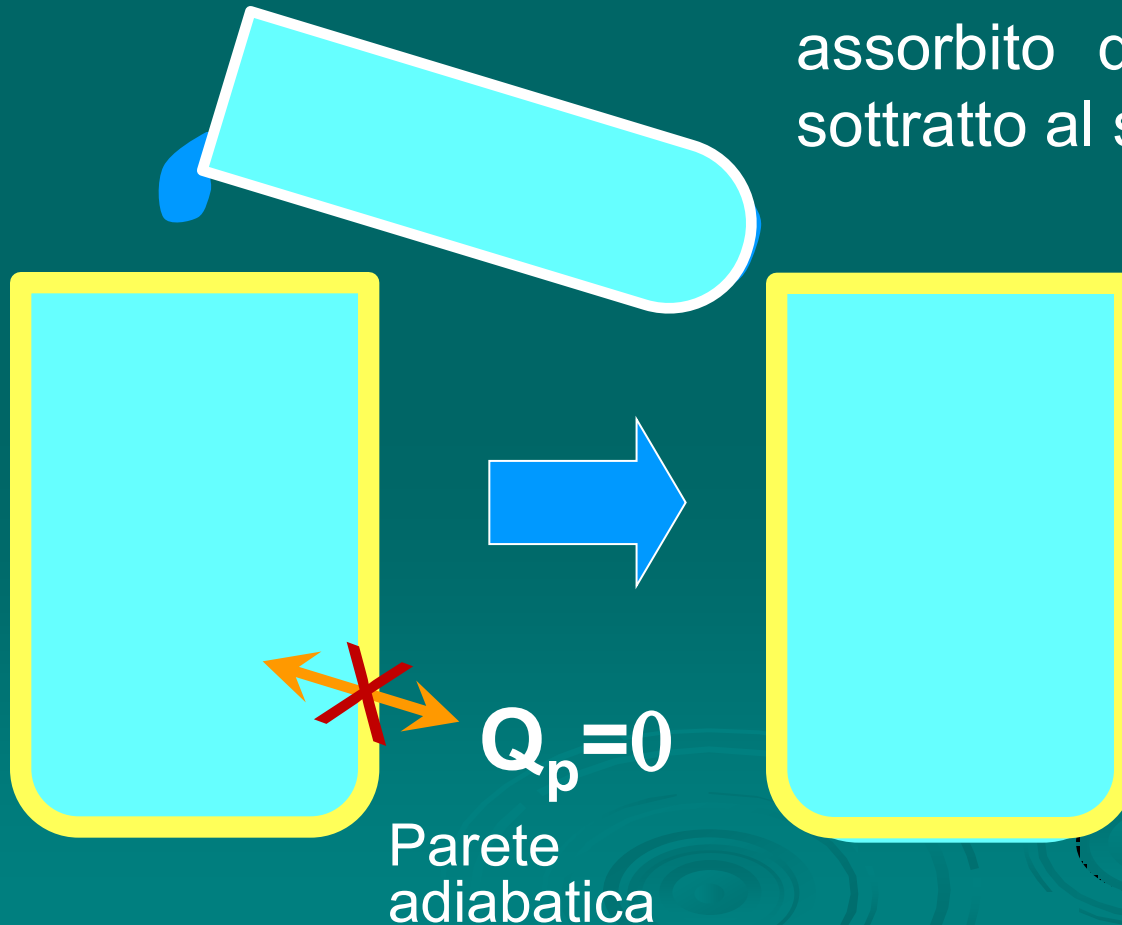
Percorso proposto: Termodinamica

**REAZIONE CHIMICA
ESOTERMICA
in un contenitore
adiabatico**



$$\Delta_r H = +26 \text{ kJ/mol}$$

Il calore non può essere assorbito dall'ambiente e viene sottratto al sistema



La temperatura del sistema diminuisce!

$$\Delta H = C_p * \Delta T$$

$$T_{\text{fin}} = T_{\text{in}} - \Delta H / C_p$$

Percorso proposto: Termodinamica

ENTALPIA DI REAZIONE

Variazione di entalpia che ha luogo durante una reazione chimica

$$\Delta_r H / \text{kJ/mol}$$

**Criticità numero 16:
astrazione chimica**

Essendo una funzione di stato è una proprietà additiva:



Percorso proposto: Termodinamica

ENTALPIA DI FORMAZIONE

Variazione di entalpia che ha luogo durante la reazione “formale” di formazione di ogni sostanza complessa (composto non elementare - elemento puro)

Criticità numero 17:
astrazione chimica

$$\Delta_f H / \text{kJ/mol}$$

POSTULATO: ogni elemento puro nel suo stato standard ha entalpia di formazione nulla a qualunque temperatura



L'entalpia di formazione delle molecole gassose di azoto e idrogeno sono nulle.

Percorso proposto: Termodinamica

ENTALPIA DI FORMAZIONE

Variazione di entalpia che ha luogo durante la reazione “formale” di formazione di ogni sostanza complessa (composto non elementare - elemento puro)



L'entalpia di formazione dell'ammoniaca coincide con la variazione entalpica della reazione stechiometrica tra azoto e idrogeno gassosi secondo quanto riportato.

REAZIONE STECHIOMETRICA

Reazione chimica che ha luogo secondo rapporti in moli definiti dai coefficienti stechiometrici della reazione minima (ovvero che porta alla formazione di 1 mole di prodotti)

Percorso proposto: Termodinamica

ENTALPIA DI FORMAZIONE

Le entalpie di formazione di tutte le sostanze complesse sono state misurate e sono raccolte in tabelle termodinamiche

I valori noti delle entalpie di formazione delle sostanze complesse consentono di calcolare tutte le entalpie di reazione per qualunque processo chimico

Combustione del metano CH_4



Percorso proposto: Termodinamica

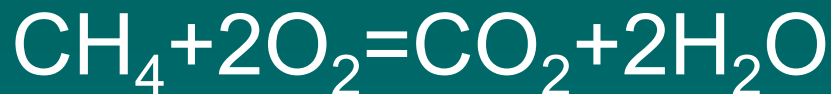
Combustione del metano CH_4



Ricordandoci che l'entalpia di formazione di O_2 è nulla (sostanza elementare pura) è possibile ricavare **l'entalpia di reazione** della combustione del metano sommando opportunamente le precedenti reazioni.

Percorso proposto: Termodinamica

Combustione del metano CH_4



$$\Delta_r H = -\Delta_f H (\text{CH}_4) + \Delta_f H (\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H (\text{H}_2\text{O})$$

Percorso proposto: Termodinamica

LEGGE DI HESS

**Criticità numero 18:
Consolidamento con
esercizi**

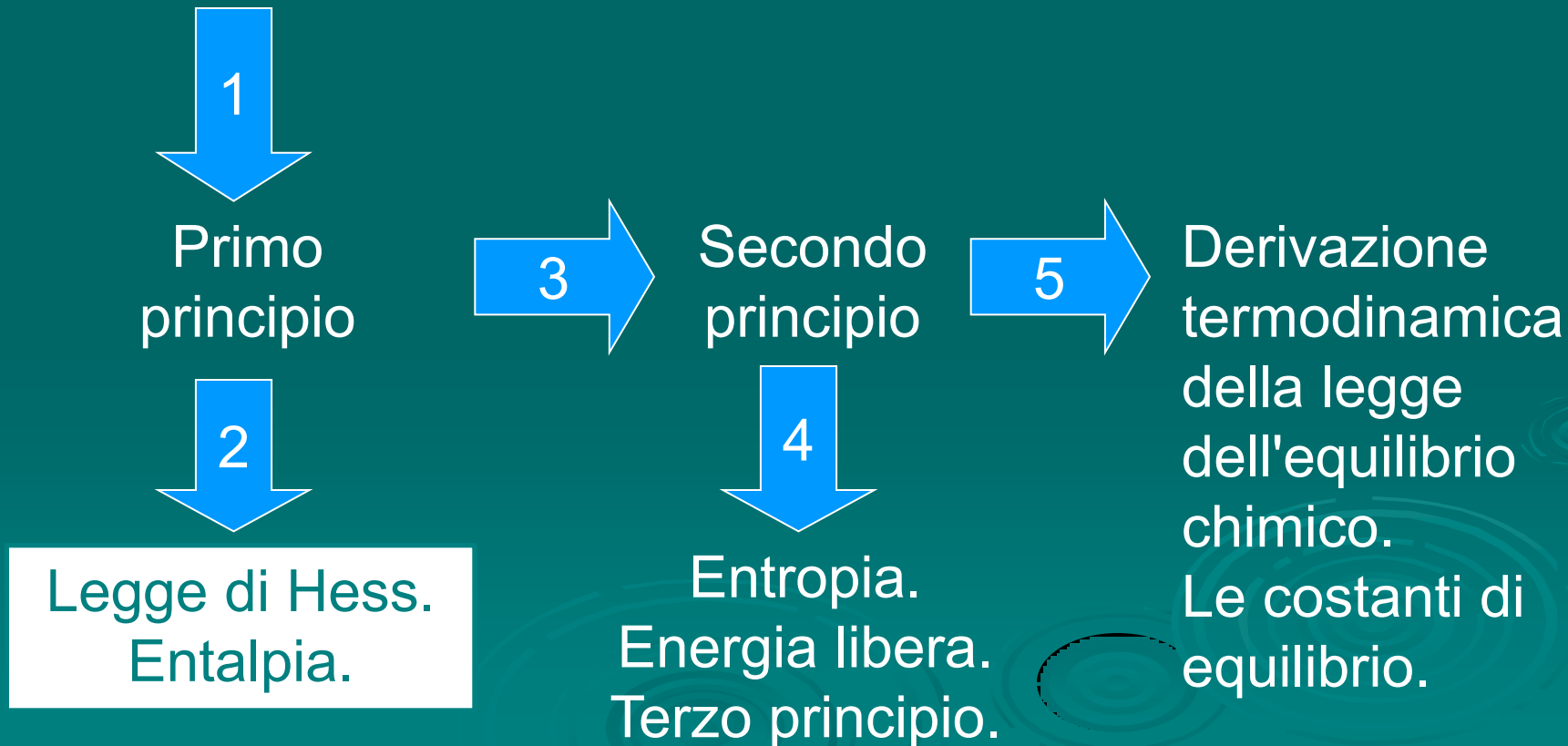
L'entalpia standard di una reazione chimica coincide con la somma delle entalpie standard di formazione dei prodotti di reazione (ciascuna moltiplicata per il corrispondente coefficiente stechiometrico) a cui si sottrae la somma delle entalpie standard di formazione dei reagenti (ciascuna moltiplicata per il corrispondente coefficiente stechiometrico).

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti

Primo principio. Legge di Hess. Entalpia. Secondo principio. Entropia. Energia libera. Terzo principio. Derivazione termodinamica della legge dell'equilibrio chimico. Le costanti di equilibrio.

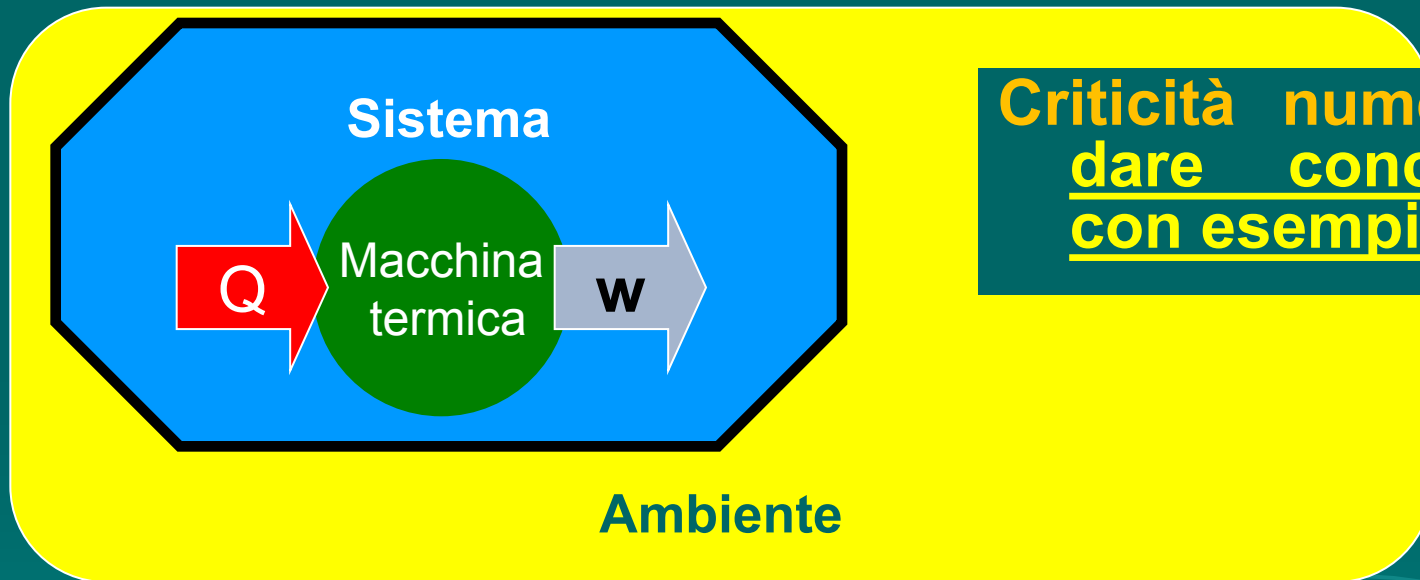
SEQUENZA LOGICA DI SUCCESSIONE



Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti – Secondo principio

Non è possibile alcun processo il cui solo risultato sia quello di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo interamente in lavoro.



Criticità numero 19:
dare concretezza
con esempi

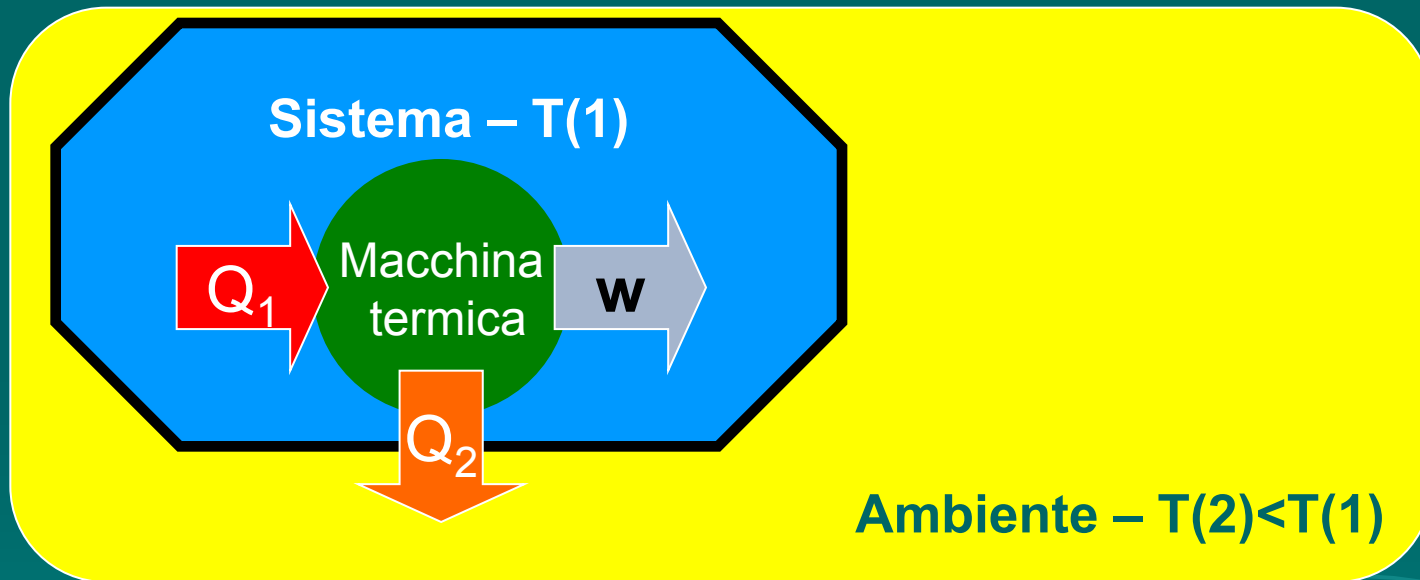
**Macchina
termica**

strumento tecnologico che consente di assorbire calore e trasformarlo in lavoro (parzialmente) (es. Motore a scoppio)

Percorso proposto: Termodinamica

Ad esempio – Motore a scoppio

Il motore a scoppio brucia la benzina (combustione) e converte il calore prodotto in lavoro (pistoni). Il calore viene parzialmente dissipato scaldando il motore/l'ambiente.

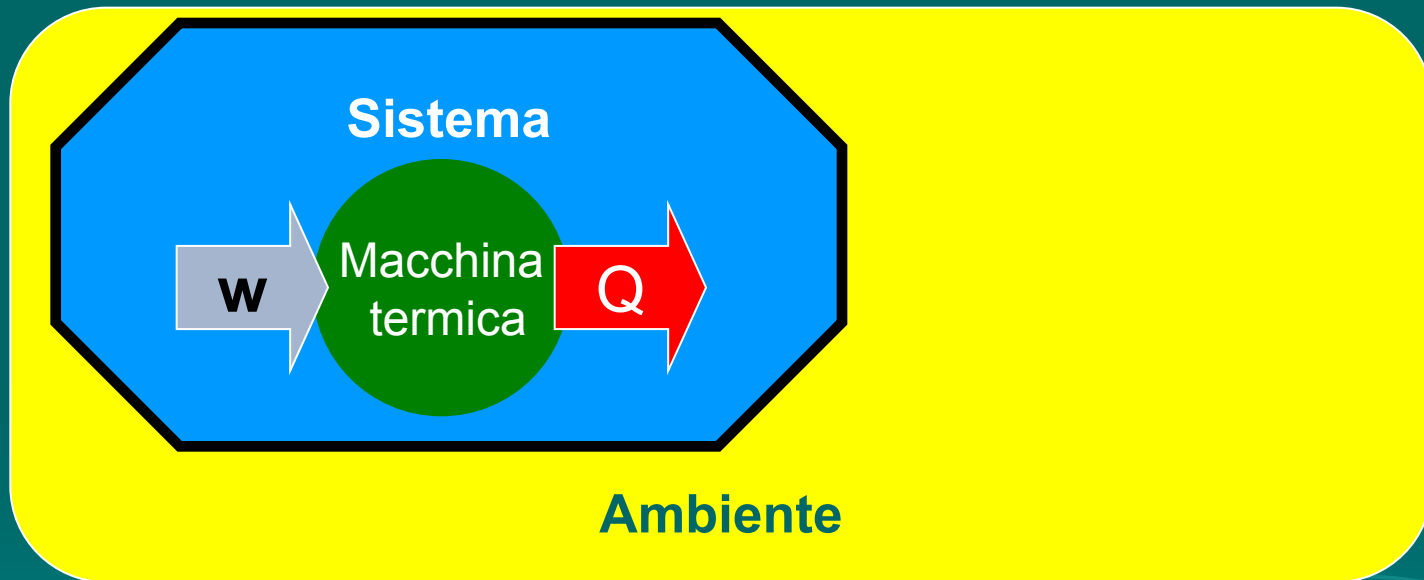


E' sempre possibile assorbire calore da una sorgente a $T(1)$ e convertirlo parzialmente in lavoro mentre il calore residuo è dissipato in una sorgente a $T(2) < T(1)$

Percorso proposto: Termodinamica

Al contrario

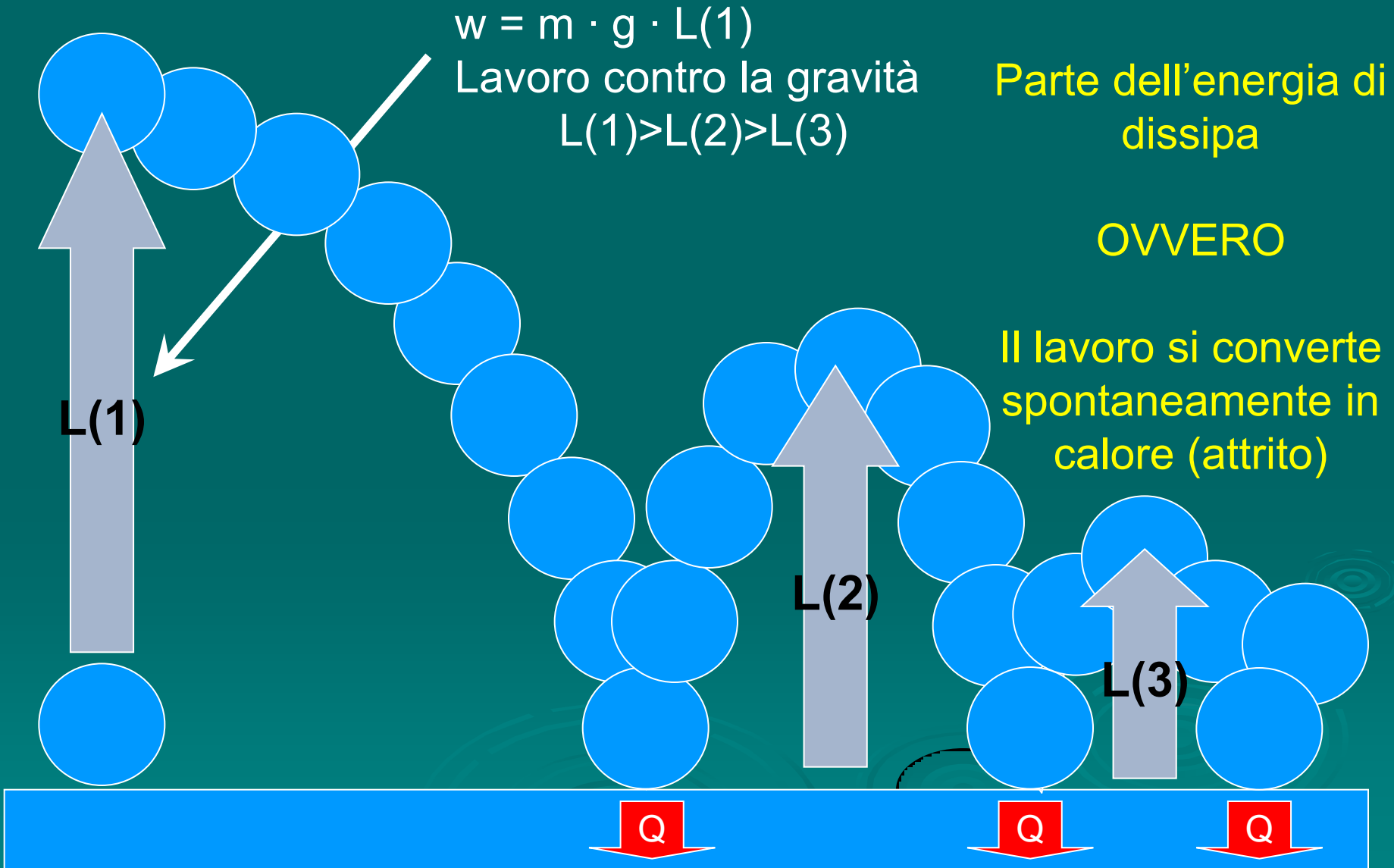
E' sempre possibile realizzare un processo il cui solo risultato sia quello di assorbire lavoro e trasformarlo interamente in calore.



Criticità numero 20: dare concretezza con esempi

Percorso proposto: Termodinamica

PROCESSO SPONTANEO



Percorso proposto: Termodinamica

PROCESSO NON SPONTANEO

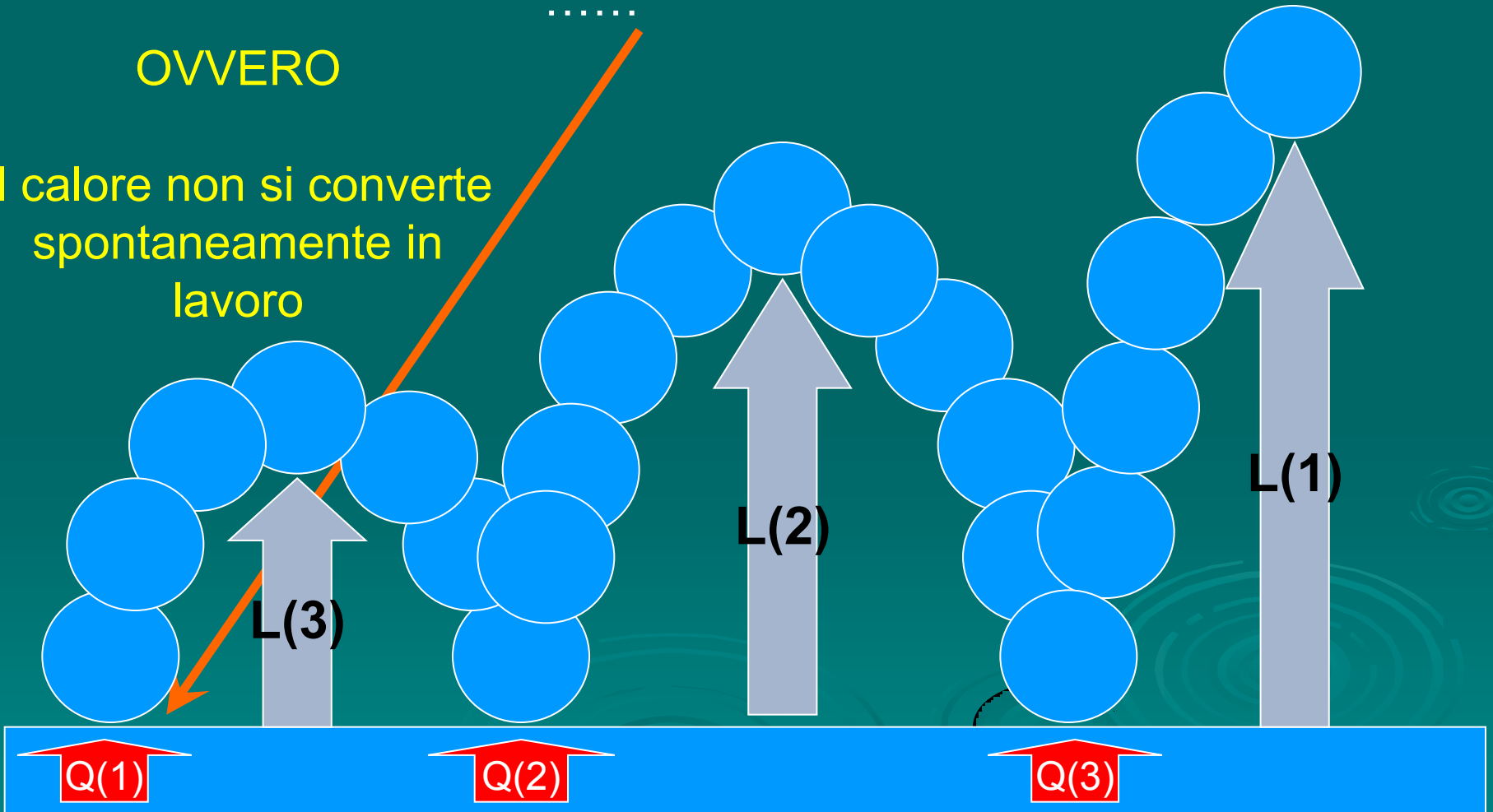
Trasformazione
impossibile

$$Q(1) = m \cdot g \cdot L(3)$$

$$Q(1) + Q(2) = m \cdot g \cdot L(2)$$

OVVERO

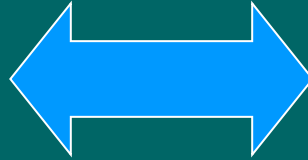
Il calore non si converte
spontaneamente in
lavoro



Percorso proposto: Termodinamica

CALORE

Forma di energia
“DISORDINATA”



LAVORO

Forma di energia
“ORDINATA”

Calore e lavoro sono forme di energia in qualche modo differenti: questo è vero nonostante il primo principio (conservazione dell'energia totale) sia sempre vero



Le mutue trasformazioni di calore in lavoro non sono simmetriche
- il lavoro può essere convertito in calore con il 100% di rendimento mentre il calore può essere solo parzialmente convertito in lavoro (rendimento $< 100\%$).



Queste limitazioni hanno a che fare con la spontaneità di una data trasformazione chimico-fisica ovvero il suo verso autonomo di evoluzione

Percorso proposto: Termodinamica

OSSERVAZIONE TRATTA DALLA REALTÀ

Le trasformazioni spontanee si accompagnano sempre alla dispersione dell'energia in forme più disordinate



Secondo principio

Non è possibile alcun processo il cui solo risultato sia quello di assorbire calore (energia disordinata) da una sorgente e trasformarlo interamente in lavoro (energia ordinata).



Criticità numero 21: il secondo principio di termodinamica si fonda sulla non contraddizione della realtà

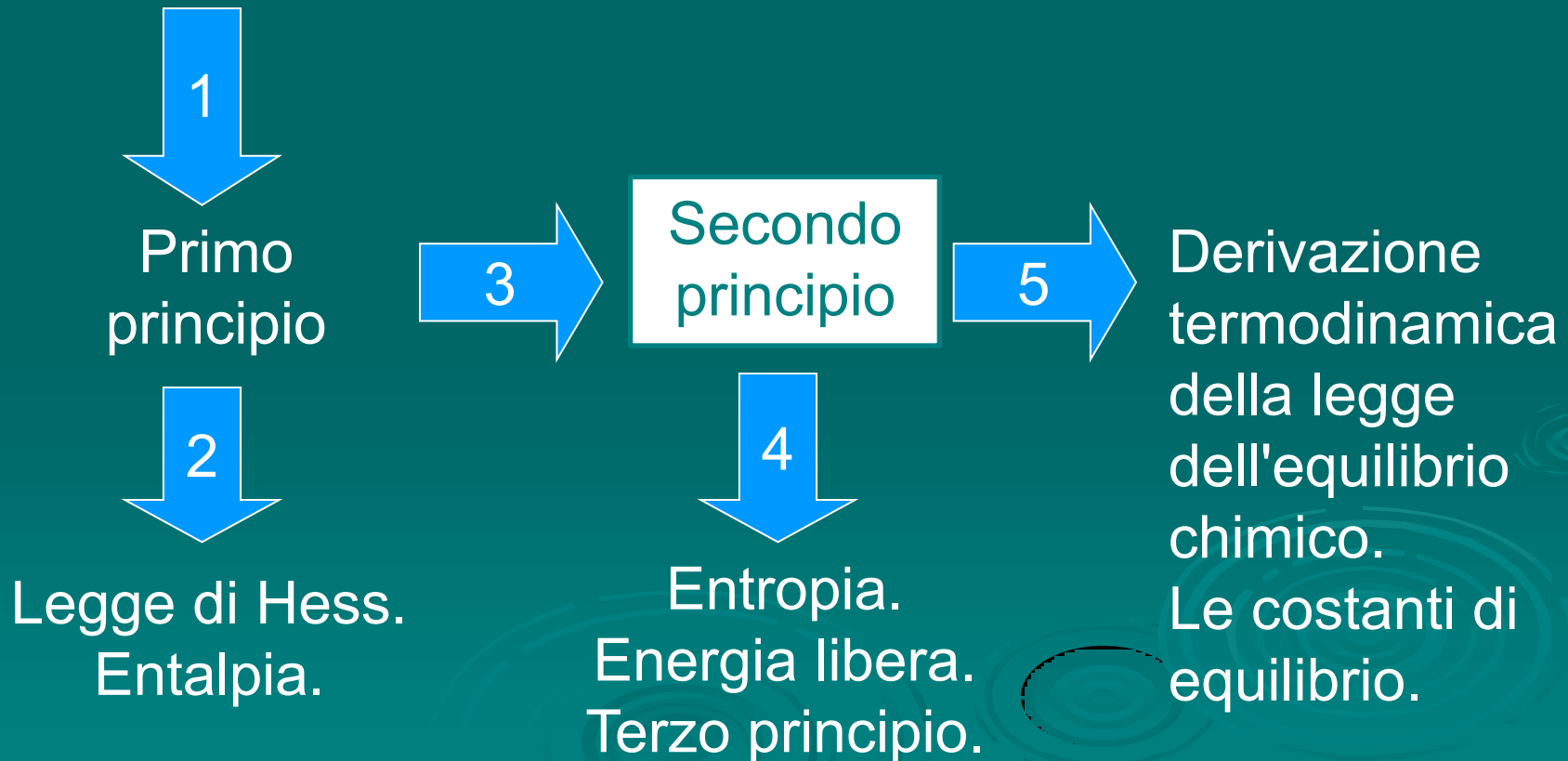
E' tuttavia possibile convertire parzialmente il calore in lavoro: perché? Non è in contraddizione con l'osservazione della realtà discussa?

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti

Primo principio. Legge di Hess. Entalpia. Secondo principio. Entropia. Energia libera. Terzo principio. Derivazione termodinamica della legge dell'equilibrio chimico. Le costanti di equilibrio.

SEQUENZA LOGICA DI SUCCESSIONE



Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti – Secondo principio

Non è possibile alcun processo il cui solo risultato sia quello di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo interamente in lavoro.

Ricapitolazione degli argomenti – Secondo principio (nuovo enunciato)

L'entropia di un sistema isolato ($\underline{S}_{\text{tot}}$) aumenta nel corso di una trasformazione spontanea

$$\underline{\Delta S}_{\text{tot}} > 0$$

Criticità numero 22:
introduzione al
concetto di entropia

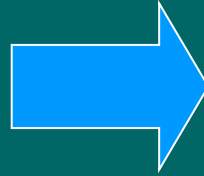
Entropia



Funzione di stato

Percorso proposto: Termodinamica

Entropia



Funzione di stato. Essa coincide con il rapporto tra il calore scambiato reversibilmente da un dato sistema/ambiente e la temperatura al quale avviene questo scambio.

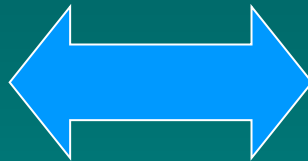
Criticità numero 22:
definizione matematica di entropia



$$\underline{\Delta S_{\text{tot}}} = \underline{Q_{\text{rev}}/T}$$



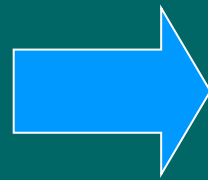
**Processo
irreversibile**



**Processo
reversibile**

Percorso proposto: Termodinamica

**Processo
irreversibile**



Trasformazione
spontanea
invertire.

chimico
che
è

fisica
impossibile

Rallentamento di una palla che rotola su un piano dovuto all'attrito.

Combustione della benzina con produzione di calore



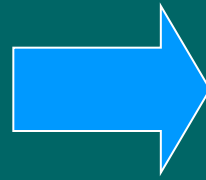
I processi irreversibili sono spontanei e si accompagnano ad un aumento dell'entropia.

I processi irreversibili generano entropia

Criticità numero 23: concetto di irreversibilità di una trasformazione

Percorso proposto: Termodinamica

**Processo
reversibile**



Trasformazione chimico fisica che è costantemente reversibile nel suo aver luogo

Fusione del ghiaccio



I processi reversibili sono trasformazioni in cui il sistema è costantemente in equilibrio con l'ambiente (si dice che è microscopicamente reversibile) e non si accompagnano ad un aumento dell'entropia.

I processi reversibili trasferiscono entropia da/verso il sistema verso/da l'ambiente

Criticità numero 24:
concetto di reversibilità di una trasformazione

Percorso proposto: Termodinamica

E per una reazione chimica?

Esiste l'equivalente dell'entalpia di reazione per l'entropia?

L'entalpia di reazione è legata agli effetti termici ovvero al carattere esotermico o endotermico del processo chimico

L'entropia di una trasformazione generica è legata all'aumento di disordine del sistema ovvero alla sua spontaneità nel caso di processi irreversibili.

**Entropia di
reazione**



Funzione di stato - Variazione di entropia che ha luogo durante una reazione chimica

Percorso proposto: Termodinamica

ENTROPIA DI REAZIONE

Variazione di entropia che ha luogo durante una reazione chimica

$$\Delta_r S / \text{kJ}/(\text{mol K})$$

**Criticità numero 25:
astrazione chimica**

Essendo una funzione di stato è una proprietà additiva:



Percorso proposto: Termodinamica

ENTROPIA DI FORMAZIONE

Variazione di entropia che ha luogo durante la reazione "formale" di formazione di ogni sostanza complessa (composto non elementare - elemento puro)

Criticità numero 26:
astrazione chimica

$$\Delta_f S / \text{kJ}/(\text{mol K})$$

POSTULATO: ogni elemento puro nel suo stato standard ha entropia di formazione nulla a qualunque temperatura

$$\text{N}_2 \quad \Delta_f S (\text{N}_2)=0$$

$$\text{H}_2 \quad \Delta_f S (\text{H}_2)=0$$

L'entropia di formazione delle molecole gassose di azoto e idrogeno sono nulle.

Percorso proposto: Termodinamica

ENTROPIA DI FORMAZIONE

Le entropie di formazione di tutte le sostanze complesse sono state misurate e sono raccolte in tabelle termodinamiche

I valori noti delle entropie di formazione delle sostanze complesse consentono di calcolare tutte le entropie di reazione per qualunque processo chimico

Combustione del metano CH_4



Percorso proposto: Termodinamica

Combustione del metano CH_4



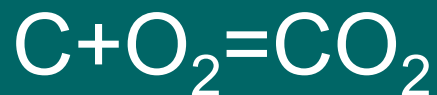
Ricordandoci che l'entropia di formazione di O_2 è nulla (sostanza elementare pura) è possibile ricavare **l'entropia di reazione** della combustione del metano sommando opportunamente le precedenti reazioni.

Percorso proposto: Termodinamica

Combustione del metano CH_4



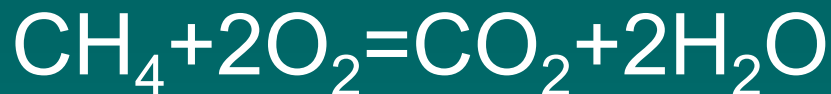
$$-\Delta_f S (\text{CH}_4)$$



$$\Delta_f S (\text{CO}_2)$$



$$2 \Delta_f S (\text{H}_2\text{O})$$



$$\Delta_r S = -\Delta_f S (\text{CH}_4) + \Delta_f S (\text{CO}_2) + 2 \Delta_f S (\text{H}_2\text{O})$$

Percorso proposto: Termodinamica

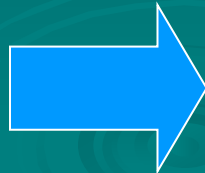
L'entropia di reazione mi indica la tendenza di una reazione chimica ad aver luogo secondo il verso in cui è scritta? **NO**

Esiste una interrelazione tra entalpia ed entropia di reazione ed evoluzione di un generico processo?

L'**entalpia** è legata agli effetti termici di una trasformazione ovvero al carattere esotermico o endotermico del processo

L'**entropia** di una trasformazione generica è legata all'aumento di disordine del sistema ovvero alla sua spontaneità nel caso di processi irreversibili.

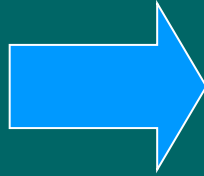
**ENERGIA
LIBERA**



Funzione di stato

Percorso proposto: Termodinamica

Energia libera



Funzione di stato. Ha una precisa definizione matematica. Essa è la combinazione lineare delle variazioni di entalpia ed entropia di un dato processo in cui quest'ultima è moltiplicata per la temperatura a cui il processo ha luogo.

Criticità numero 27:
definizione matematica
di energia libera



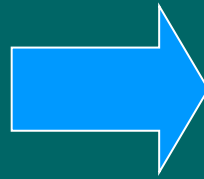
$$\underline{\Delta G = \Delta H - T \Delta S}$$



L'energia libera è una funzione di stato che consente di valutare il verso l'evoluzione di un dato processo termodinamico. Ovvero di comprendere se un dato processo è favorito in un dato verso o nel suo opposto.

Percorso proposto: Termodinamica

**Evoluzione di un
processo
chimico**



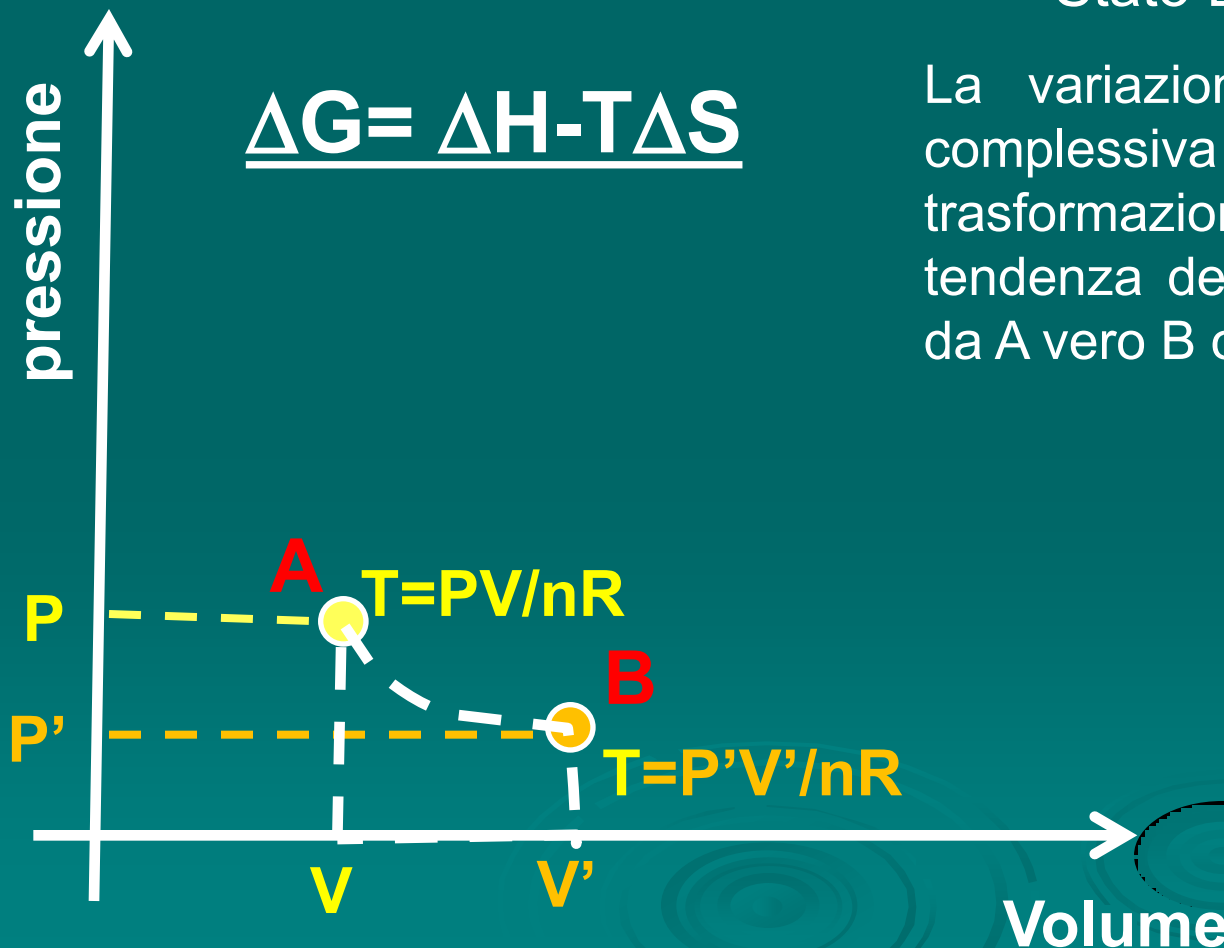
Stato A (p, V, mol)



T costante

Stato B (p', V', mol)

La variazione di energia libera complessiva di questa trasformazione mi indica la tendenza del sistema ad evolvere da A verso B o viceversa



$\Delta G < 0$

A si trasforma in B
(processo diretto)

$\Delta G > 0$

B si trasforma in A
(processo inverso)

Percorso proposto: Termodinamica

E per una reazione chimica?

Esiste l'equivalente dell'entalpia/entropia di reazione per l'energia libera?

L'entalpia di reazione è legata agli effetti termici ovvero al carattere esotermico o endotermico del processo chimico

L'entropia di una reazione generica è legata all'aumento di disordine durante il corso del processo chimico.

**Energia libera di
reazione**



Funzione di stato - Variazione di energia libera che ha luogo durante una reazione chimica

Percorso proposto: Termodinamica

**ENERGIA LIBERA DI
REAZIONE**

Variazione di ENERGIA LIBERA che ha
luogo durante una reazione chimica

**Criticità numero 28:
astrazione chimica**

$$\Delta_r G / \text{kJ}/(\text{mol})$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \Delta_r S$$

Essendo una funzione di stato è una proprietà
additiva:



Percorso proposto: Termodinamica

Energia libera DI FORMAZIONE

Variazione di entropia che ha luogo durante la reazione "formale" di formazione di ogni sostanza complessa (composto non elementare - elemento puro)

**Criticità numero 29:
astrazione chimica**

$$\Delta_f G / \text{kJ}/(\text{mol K})$$

$$\Delta_f G = \Delta_f H + T \Delta_r S$$

POSTULATO: ogni elemento puro nel suo stato standard ha energia libera di formazione nulla a qualunque temperatura



L'energia libera di formazione delle molecole gassose di azoto e idrogeno sono nulle.

Percorso proposto: Termodinamica

Energia libera DI FORMAZIONE

Le energie libere di formazione di tutte le sostanze complesse sono state misurate e sono raccolte in tabelle termodinamiche

I valori noti delle energie libere di formazione delle sostanze complesse consentono di calcolare tutte le energie libere di reazione per qualunque processo chimico

Combustione del metano CH_4



Percorso proposto: Termodinamica

Combustione del metano CH_4



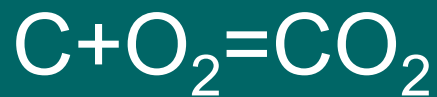
Ricordandoci che l'energia libera di formazione di O_2 è nulla (sostanza elementare pura) è possibile ricavare **l'energia libera di reazione** della combustione del metano sommando opportunamente le precedenti reazioni.

Percorso proposto: Termodinamica

Combustione del metano CH_4



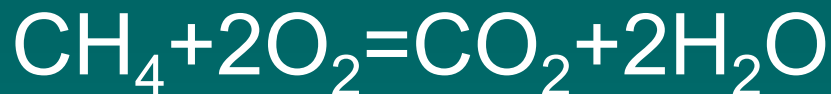
$$-\Delta_f G (\text{CH}_4)$$



$$\Delta_f G (\text{CO}_2)$$



$$2 \Delta_f G (\text{H}_2\text{O})$$

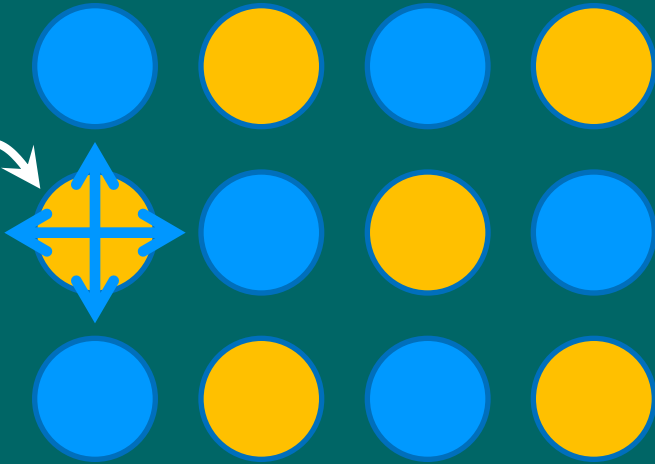


$$\Delta_r G = -\Delta_f G (\text{CH}_4) + \Delta_f G (\text{CO}_2) + 2 \Delta_f G (\text{H}_2\text{O})$$

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti – introduzione al **Terzo principio**

$T > 0$



Ogni atomo ha una sua spontanea agitazione termica dovuta alla temperatura

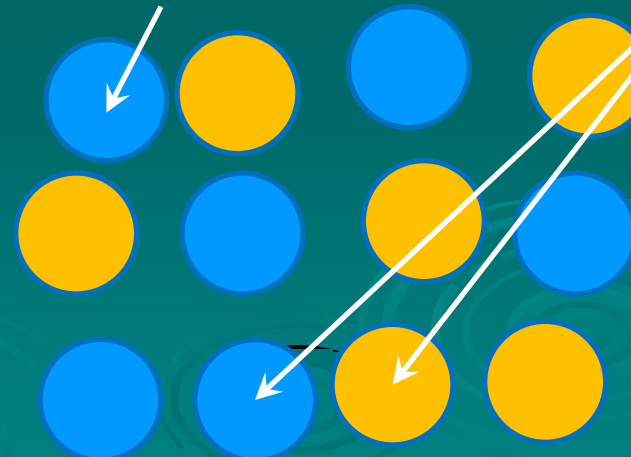


Disposizione regolare di 2 tipi di atomi

A temperatura $> 0K$ il movimento spontaneo degli atomi in un cristallo induce lo spostamento degli stessi dalle loro posizioni regolari (displacement) e a volte l'inversione di posizione tra atomi diversi (sostituzioni)

displacement

sostituzioni



DISORDINE STRUTTURALE



Entropia > 0 a $T > 0$

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti – introduzione al Terzo principio

Teorema del calore di Nernst:

La variazione di entropia che accompagna qualsiasi trasformazione fisica o chimica tende a zero al tendere a zero della temperatura.



Criticità numero 30:
zero assoluto

A $T=0$ K ogni agitazione termica è estinta e in un cristallo perfetto tutte le particelle si trovano disposte secondo un assetto regolare e uniforme.

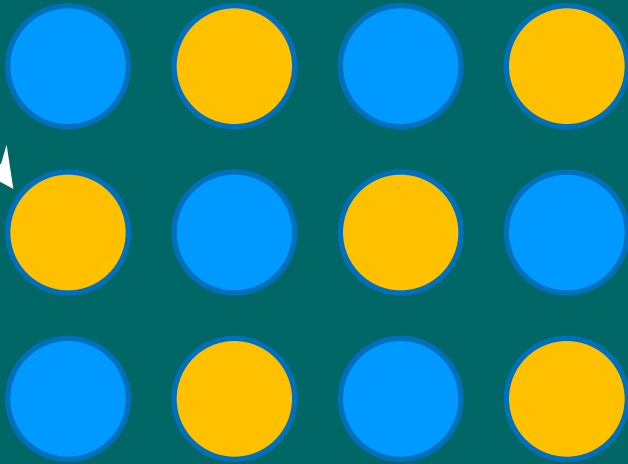
**Cristalli ordinati
a 0K**

L'assenza di agitazione termica suggerisce che a 0K un cristallo perfetto
NON HA DISORDINE STRUTTURALE

Percorso proposto: Termodinamica

Disposizione regolare di 2 tipi di atomi

T=0

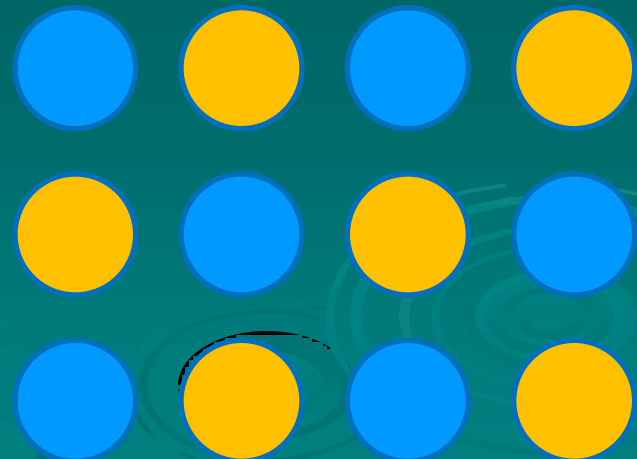


A temperatura =0K l'immobilità degli atomi in un cristallo impedisce lo spostamento degli stessi dalle loro posizioni regolari (nessun displacement) o l'inversione di posizione tra atomi diversi (nessuna sostituzione)

Ogni atomo a 0 K non si muove perché non c'è energia che consenta la sua spontanea agitazione termica

ORDINE STRUTTURALE

Entropia =0 a T=0



Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti – Terzo principio

Il teorema di Nernst e le deduzioni riguardo l'entropia di un cristallo perfetto a 0K ci consentono di dedurre che tutti gli elementi nel loro stato cristallino perfetto a 0K hanno entropia nulla



Il teorema di Nernst ci dice che tutte le trasformazioni a 0K hanno variazioni di entropia nulla

L'insieme di queste due deduzioni ci consente di ricavare che tutti i composti cristallini perfetti hanno entropia nulla a 0K

Criticità numero 31:
terzo principio

Terzo principio

Qualunque sostanza ha un'entropia positiva a $T > 0K$ che si annulla a 0K nel caso in cui a tale temperatura essa sia un cristallo perfetto.

Percorso proposto: Termodinamica

Ricapitolazione degli argomenti

Primo principio. Legge di Hess. Entalpia. Secondo principio. Entropia. Energia libera. Terzo principio. Derivazione termodinamica della legge dell'equilibrio chimico. Le costanti di equilibrio.

SEQUENZA LOGICA DI SUCCESSIONE

