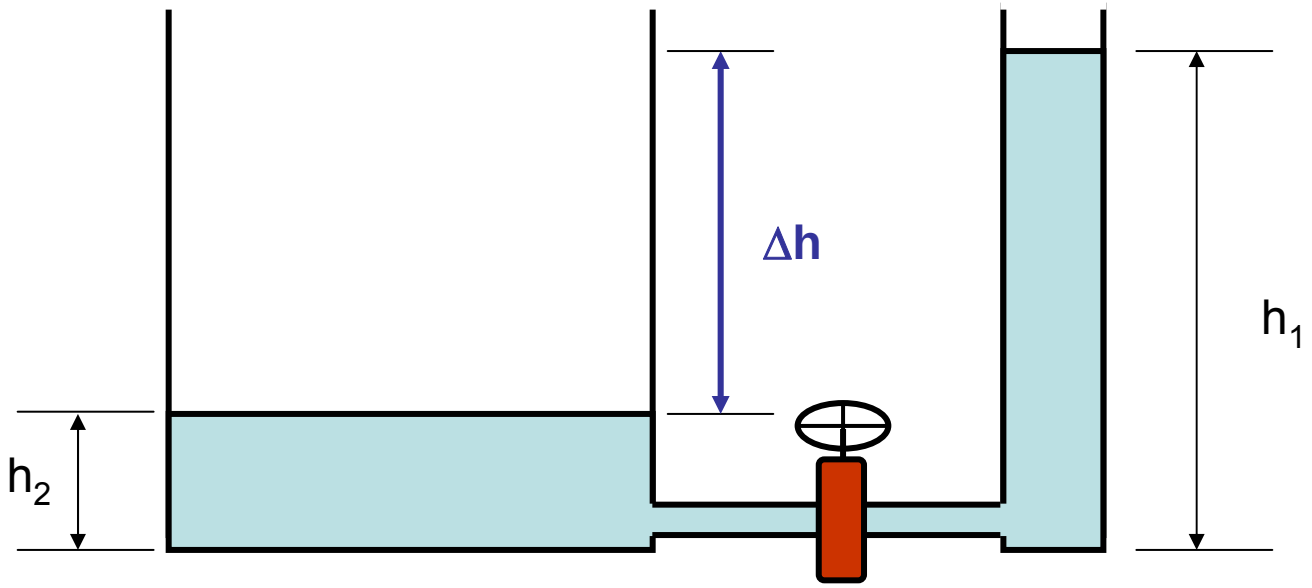
Termodinamica

- Fenomeni idraulici - Analogia
- Fenomeni termici
- Fenomeni chimici
- Termochimica
- Elettrochimica

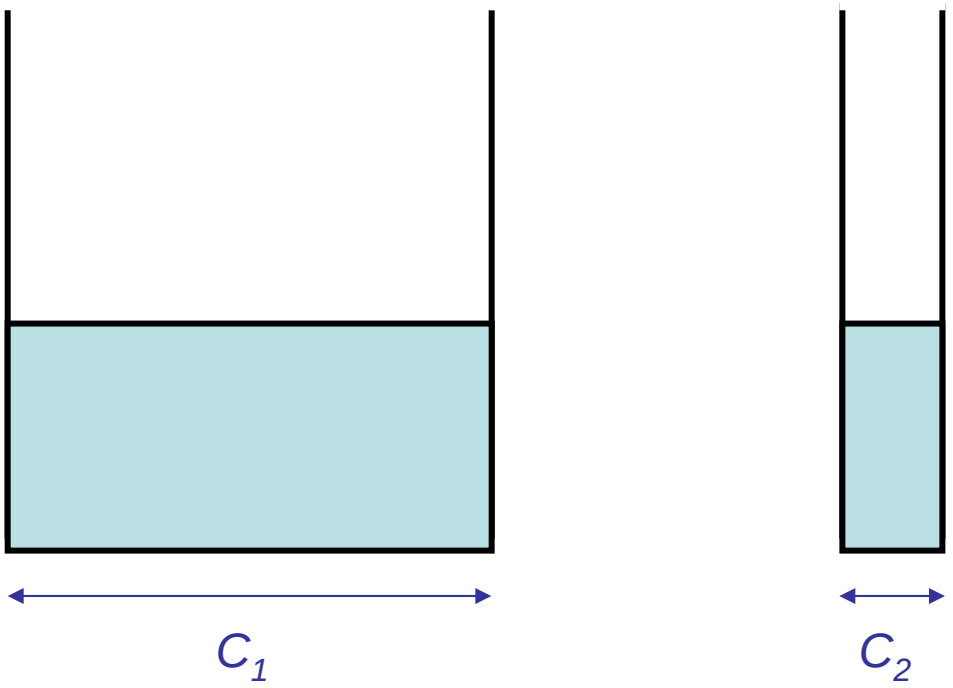
- Fonti: P. Lubini, M. D’Anna, P.A. Morini, L. Croci (vedi anche fine presentazione).

L’idea di spinta, corrente e resistenza



Corrente $\longrightarrow I_V \Leftrightarrow \dfrac{\Delta h}{R_{idraulica}}$ ← Spinta ← Resistenza

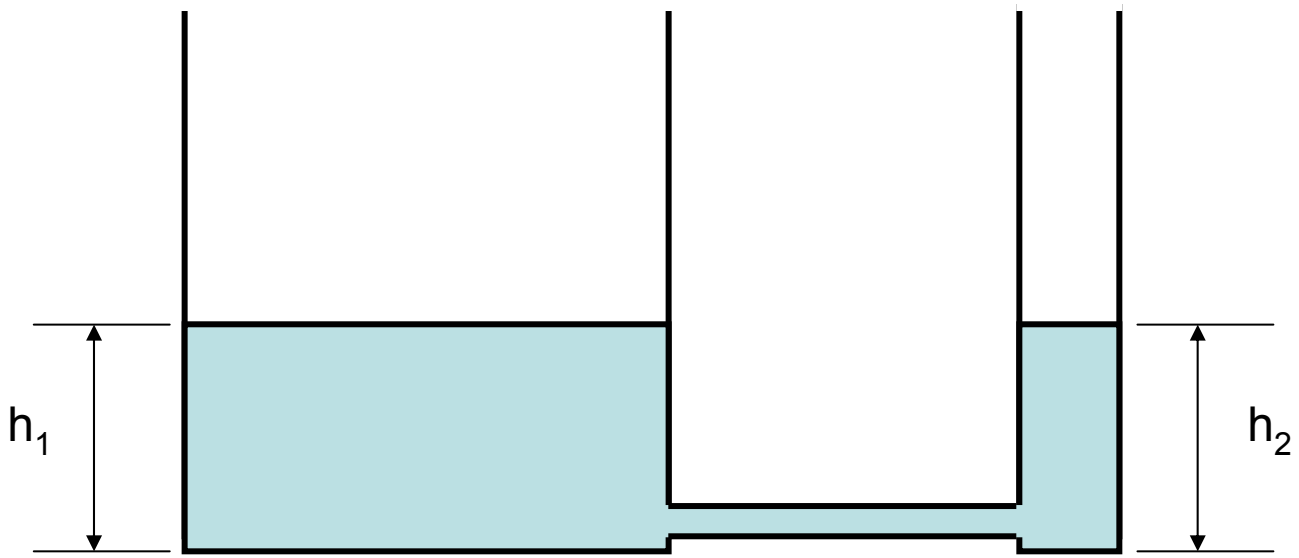
L’idea di capacità (*C*): differenza tra quantità e livello



I due recipienti hanno capacità differenti:

- Per riempirli al medesimo livello ho bisogno di differenti quantità di liquido
- Una medesima quantità di liquido causa un differente cambiamento di livello

L’idea di equilibrio

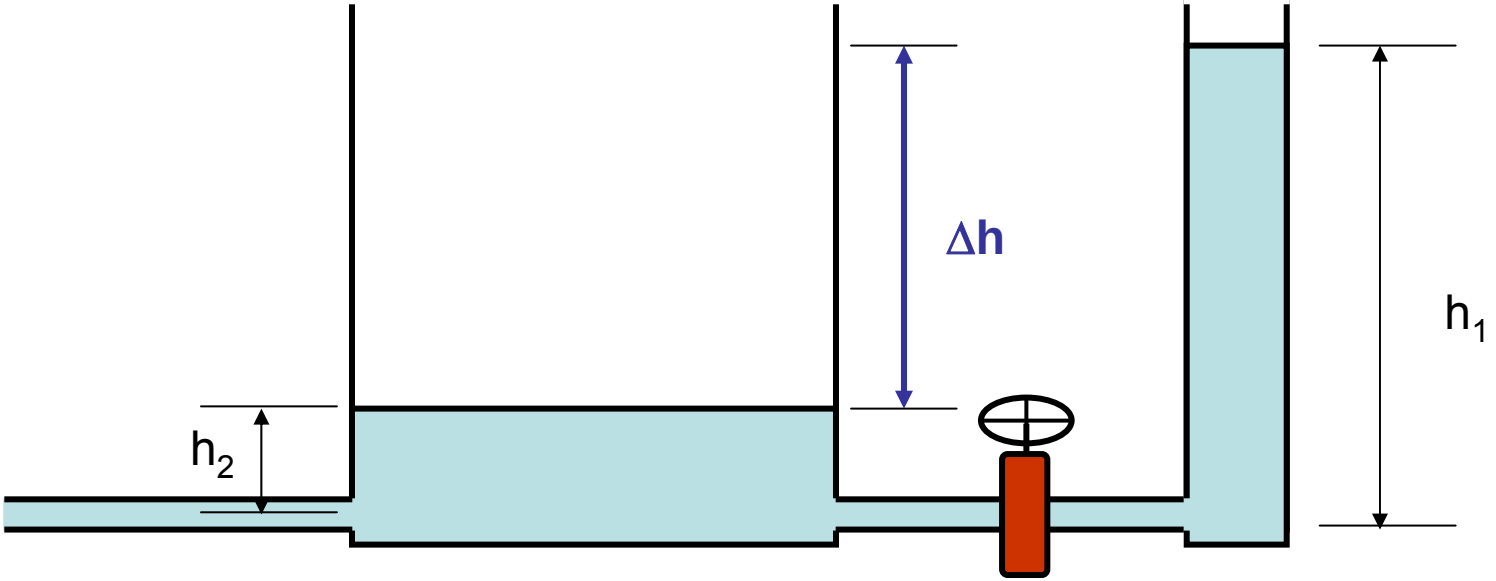


Stesso livello (potenziale), nessuna spinta al trasferimento

$$\Delta h = 0 \qquad I_V = 0 \qquad \dot{V} = 0$$

L’idea di regime stazionario

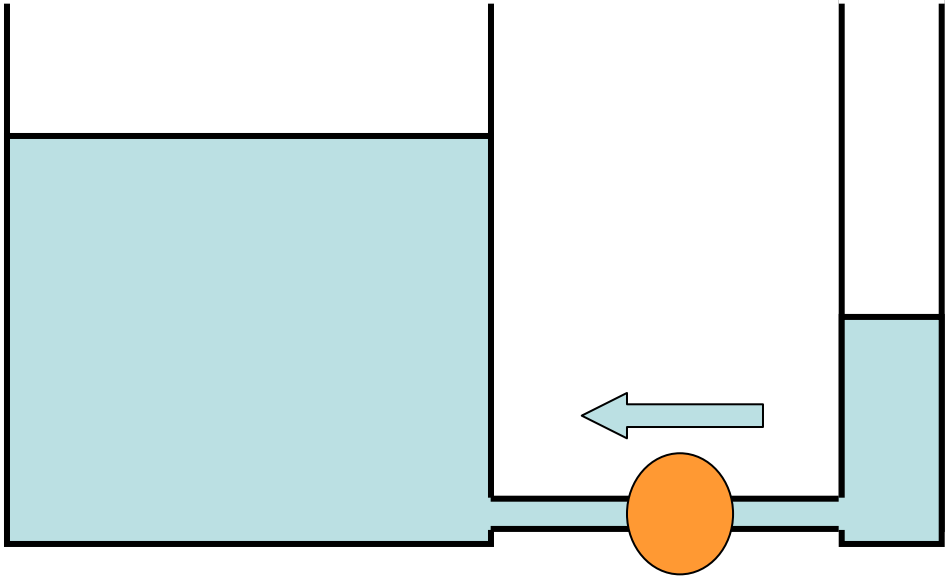




$$\Delta h \neq 0 \qquad I_V \neq 0 \qquad \dot{V} = 0$$

Da non confondere con la situazione di equilibrio!

L’idea di pompa



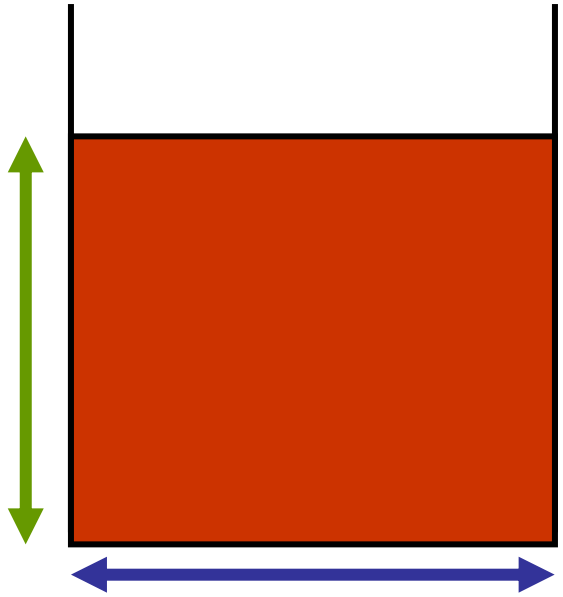
Pompa

La pompa spinge l’acqua contro la sua naturale direzione di scorrimento

Per creare delle differenze ho bisogno di una pompa

Reinvestimento dei concetti – L'analogia idraulica

Livello
Temperatura
Velocità
Pot. Elettrico
Pressione

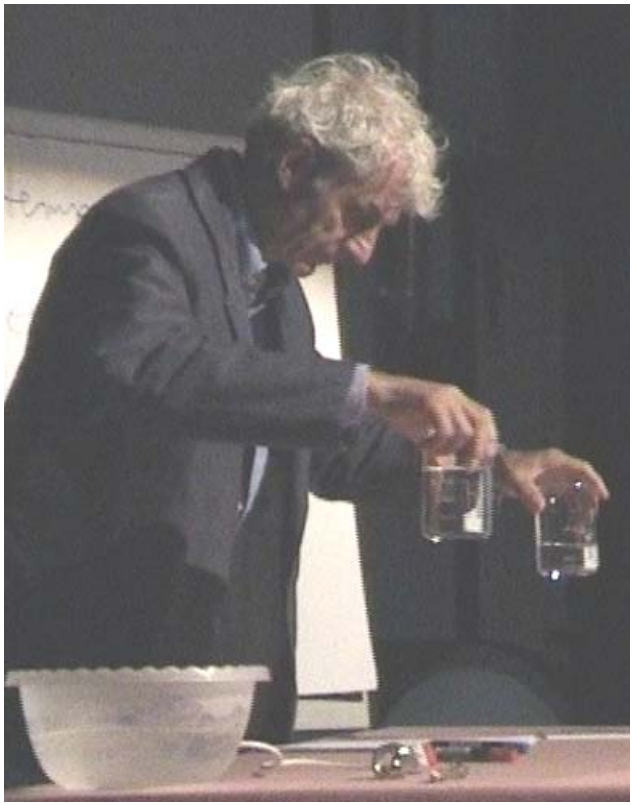


Quantità
Entropia
Quantità di moto
Carica elettrica
Volume d'acqua

Capacità (assunta costante)
Capacità di entropia
Capacità di quantità di moto
Capacità elettrica
Capacità di volume

Cinque lezioni di termologia

1. *Entropia* e *temperatura*
2. La *differenza* di temperatura come spinta per una corrente di entropia
3. La *pompa* di calore
4. La *temperatura assoluta*
5. *Produzione* di entropia

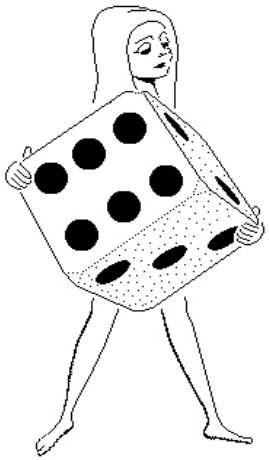


Le diverse facce dell'Entropia (S)

Gente comune







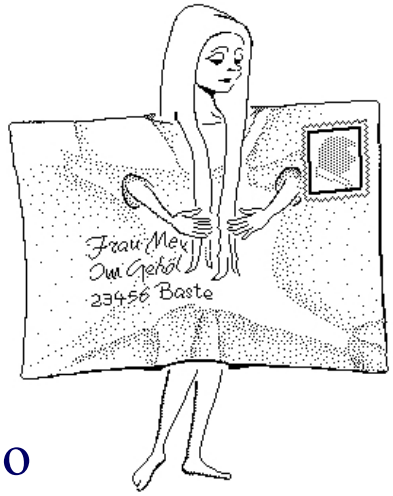
Filosofo

S

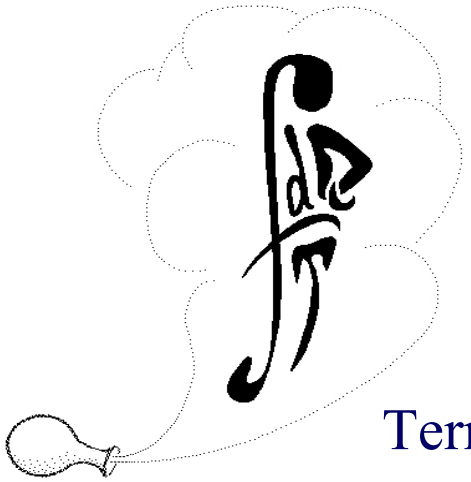
Fisico



Chimico



Informatico



Termodinamico

1. Entropia e temperatura

Temperatura

simbolo ϑ

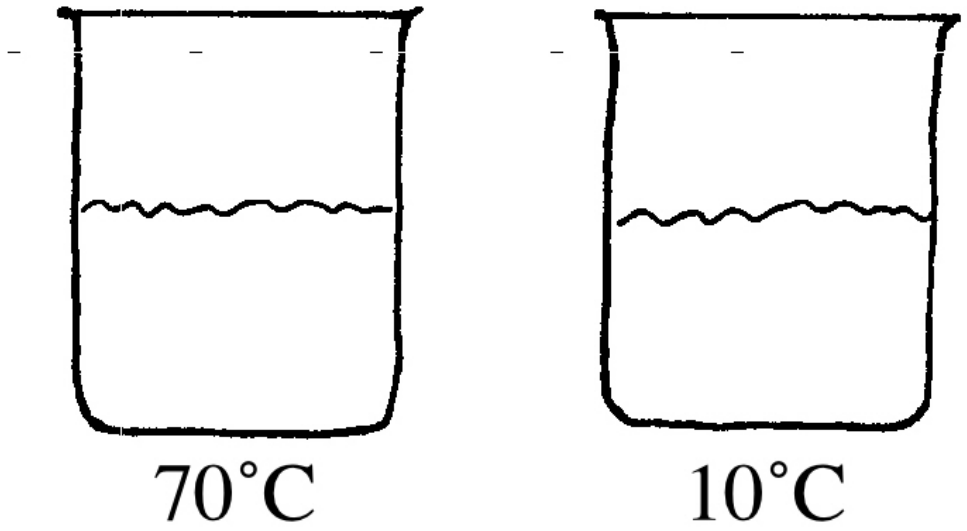
unità di misura **°C**

Entropia

simbolo **S**

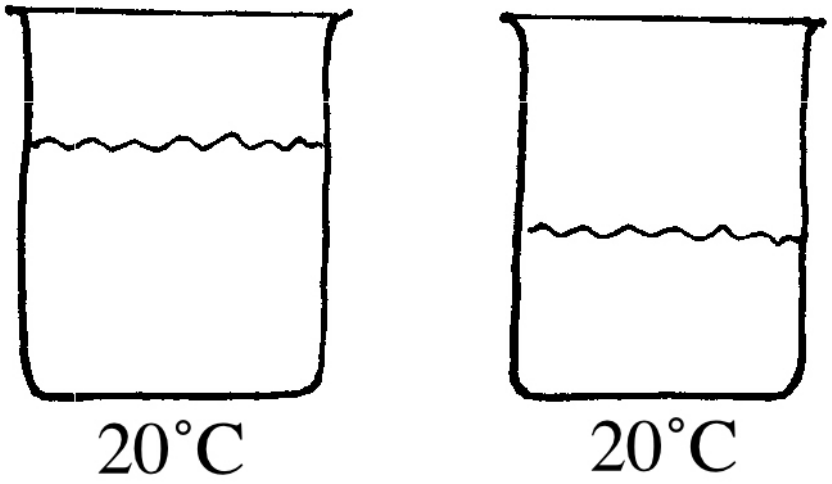
unità di misura Ct

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)



Più la temperatura è alta, più il corpo contiene entropia.

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)



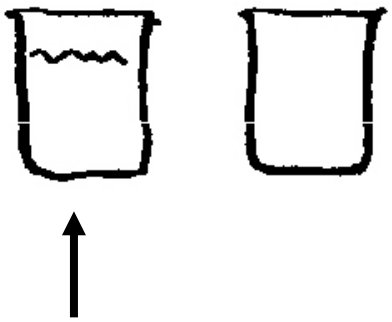
Più la massa di un corpo è grande, più esso contiene entropia.

Unità di misura: Carnot (Ct)

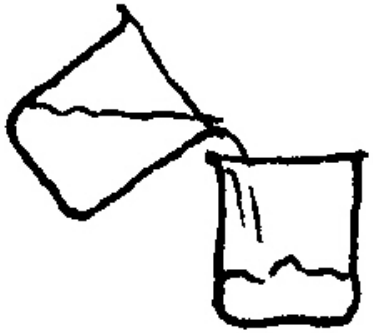
Esempio:

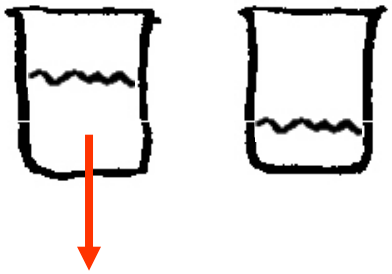
1 cm^3 di acqua a temperatura normale contiene circa 4 Ct.

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)



12 Ct

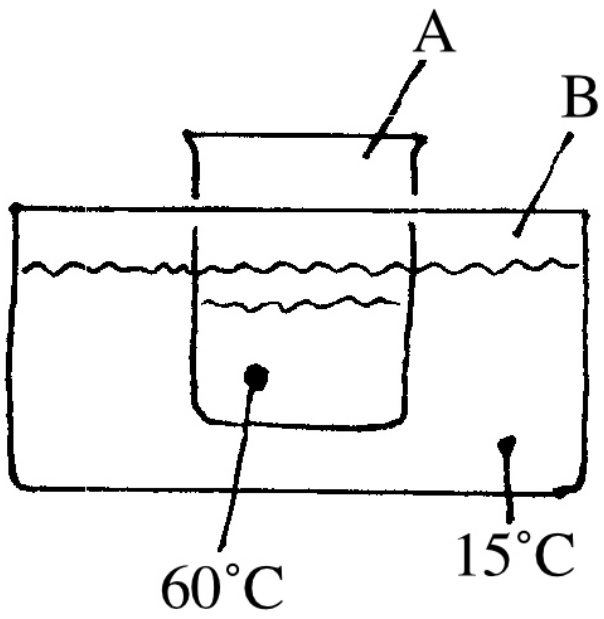




8 Ct

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)

2. La differenza di temperatura come spinta per una corrente di entropia



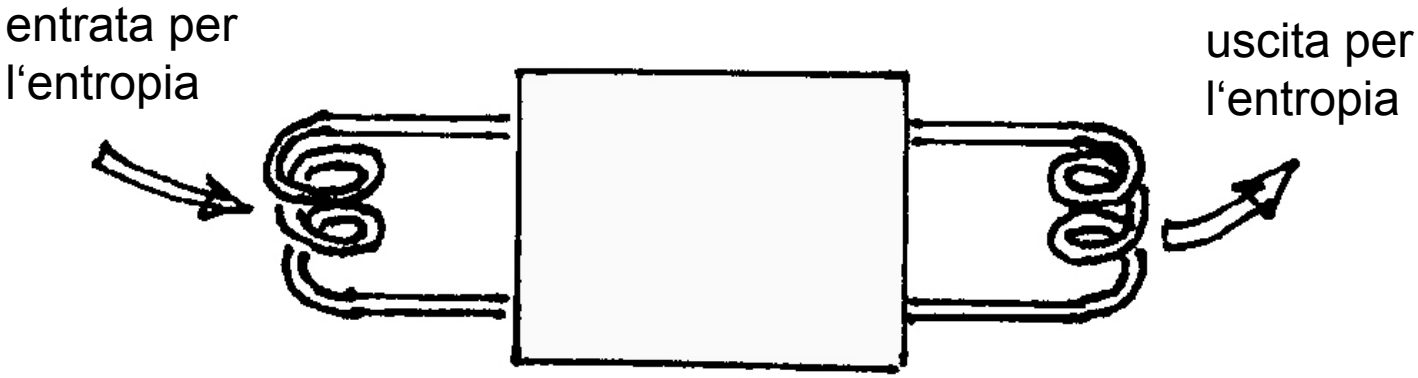
L'entropia fluisce spontaneamente da punti a temperatura più alta verso punti a temperatura più bassa.

Una differenza di temperatura è la spinta per una corrente di entropia.

equilibrio termico

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)

3. La pompa di calore



Una pompa di calore trasporta entropia da punti a temperatura bassa verso punti a temperatura alta.

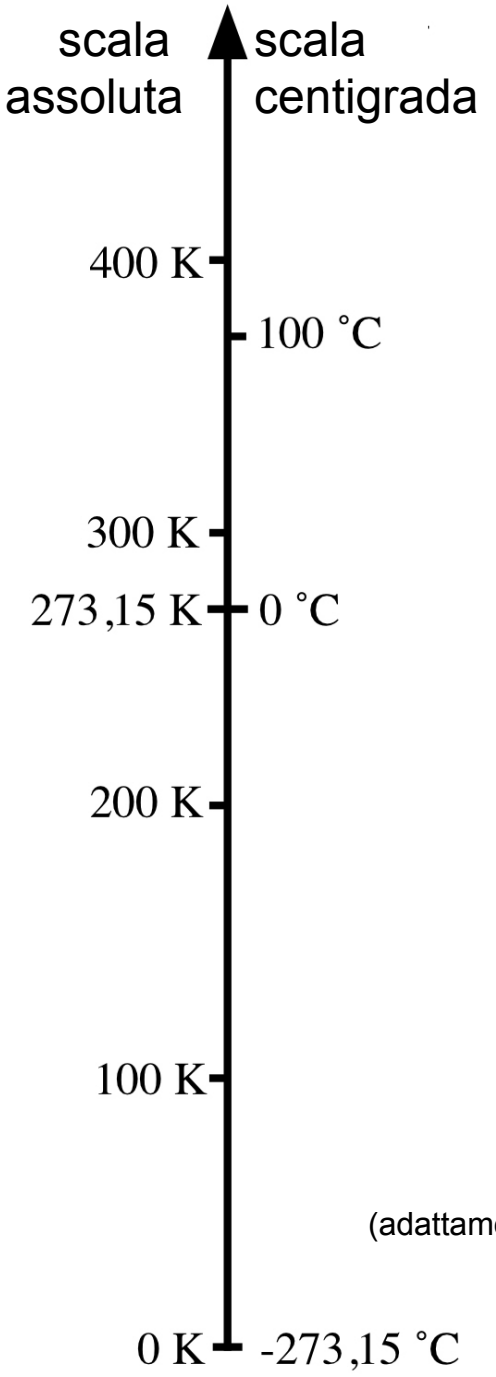
(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)

4. La temperatura assoluta

La temperatura più bassa che un oggetto può avere è –273,15 °C. A questa temperatura esso non contiene più entropia.

Quando $\vartheta = -273{,}15\ ^{\circ}\mathrm{C}$, $S = 0$ Ct.

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)



Lo zero della scala della temperatura assoluta è a – 273,15 °C.

L'unità di misura della temperatura assoluta è il *Kelvin*.

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)

5. Produzione di entropia

L’entropia può essere prodotta

– in una reazione chimica (p. es. combustione);
– in un filo percorso da una corrente elettrica;
– con attrito meccanico.

L’entropia puó essere prodotta, ma non annientata

I processi nei quali viene prodotta entropia sono irreversibili.

(adattamento da F Herrmann *Insegnare la termologia secondo il KPK* – Napoli settembre 2006)

Un modello per l'entropia:

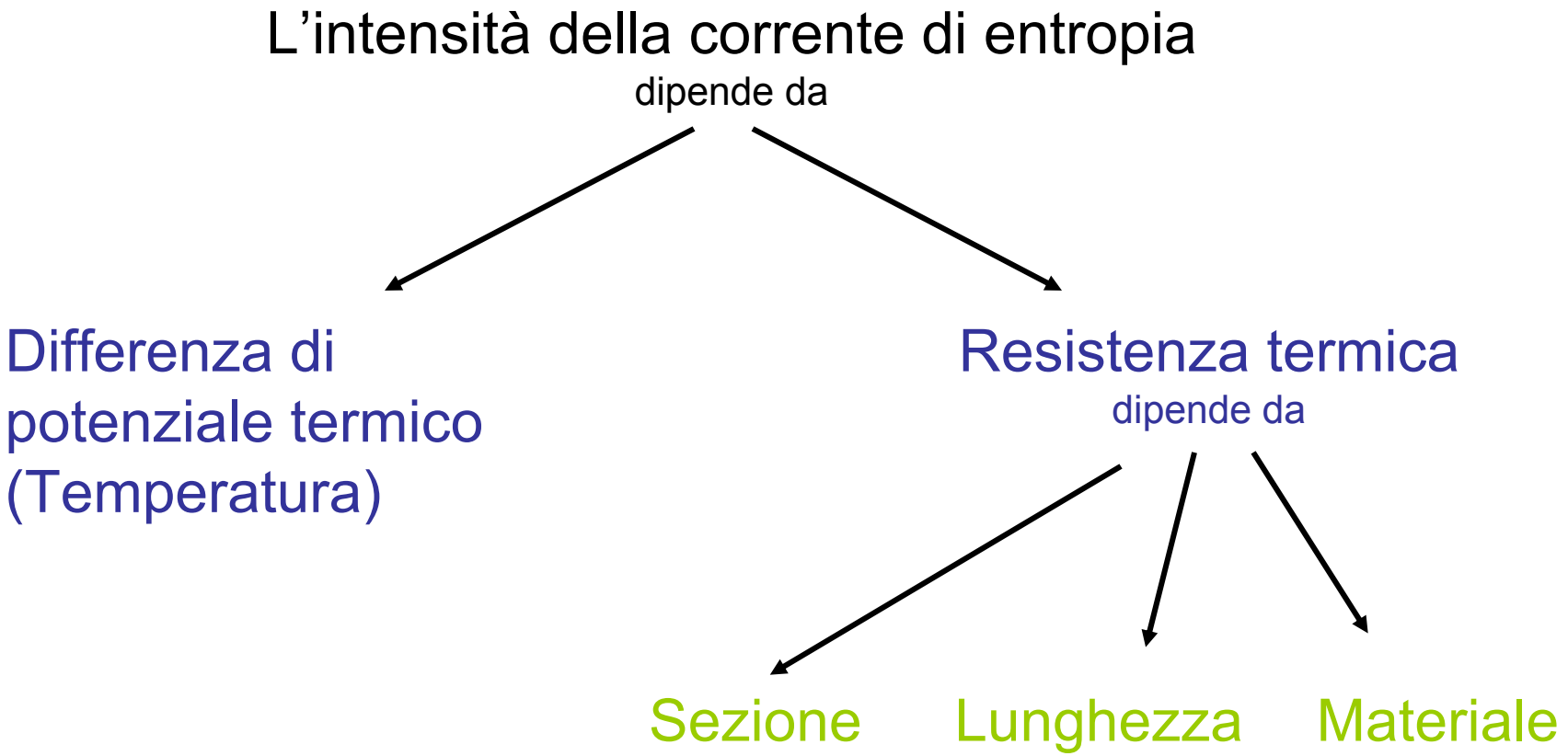
Entropia come grandezza primaria, caratterizzata dalle seguenti proprietà:

- può essere immagazzinata;
- può fluire da un corpo ad un altro;
- è soggetta ad una legge di bilancio;
- *non* è una grandezza conservata: essa può essere prodotta ma non può *mai* essere distrutta;
- ha il ruolo di portatore di energia nei fenomeni termici.

Le *differenze di temperatura* vengono riconosciute come la “spinta” per i trasferimenti nei fenomeni termici.

La temperatura (assoluta) assume quindi il ruolo di *potenziale termico*: più elevata risulta essere la temperatura di un corpo, più entropia è in esso contenuta.

Riassumendo (analogia con fenomeni elettrici e chimici!)



Effetti dell'entropia – 1 Riscaldamento

Masse uguali di corpi diversi alla stessa temperatura hanno

diverso contenuto di entropia
diversa riscaldabilità

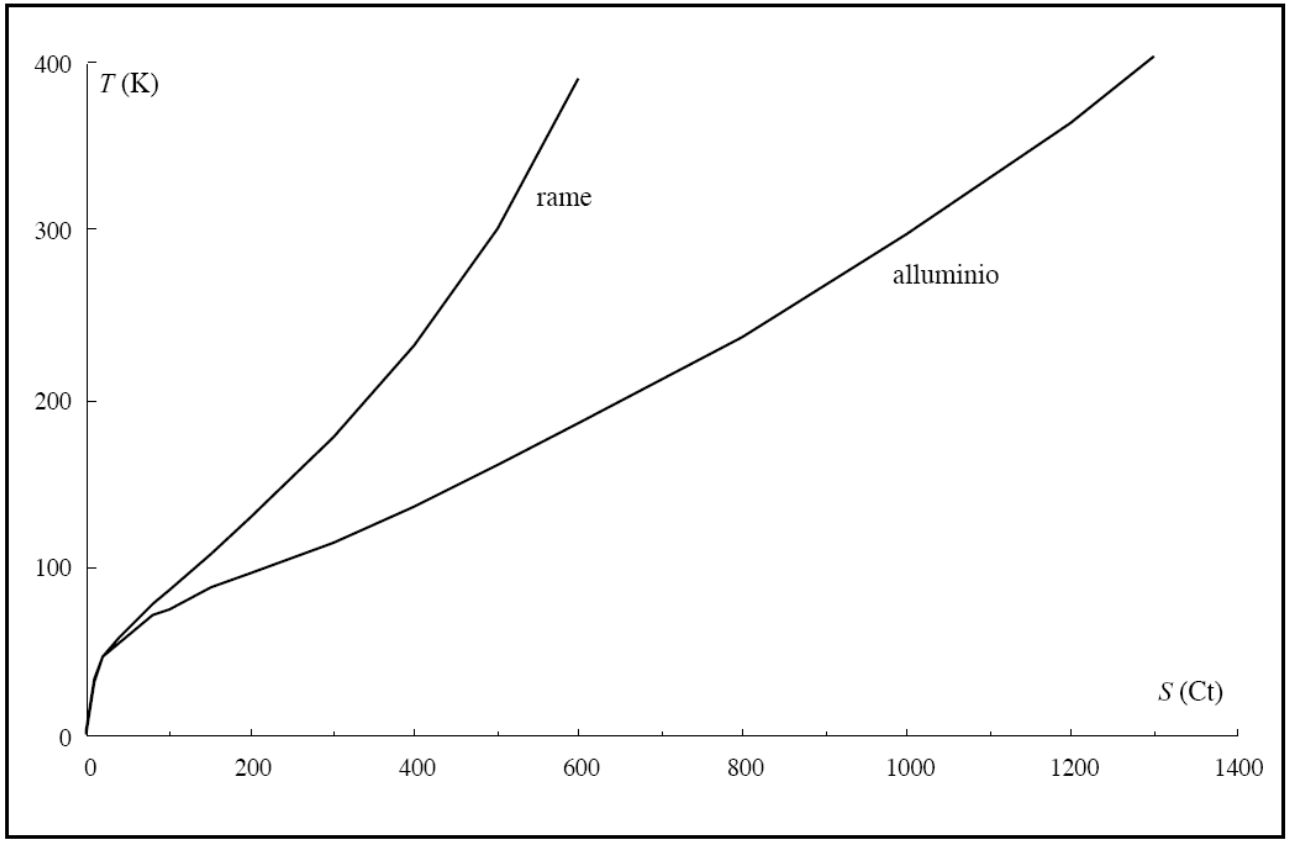


Fig. 11.19. Temperatura in funzione del contenuto di entropia, per 1 kg di rame e 1 kg di alluminio.

La riscaldabilità di un oggetto varia al variare della temperatura

Effetti dell'entropia – 2 Le transizioni di fase

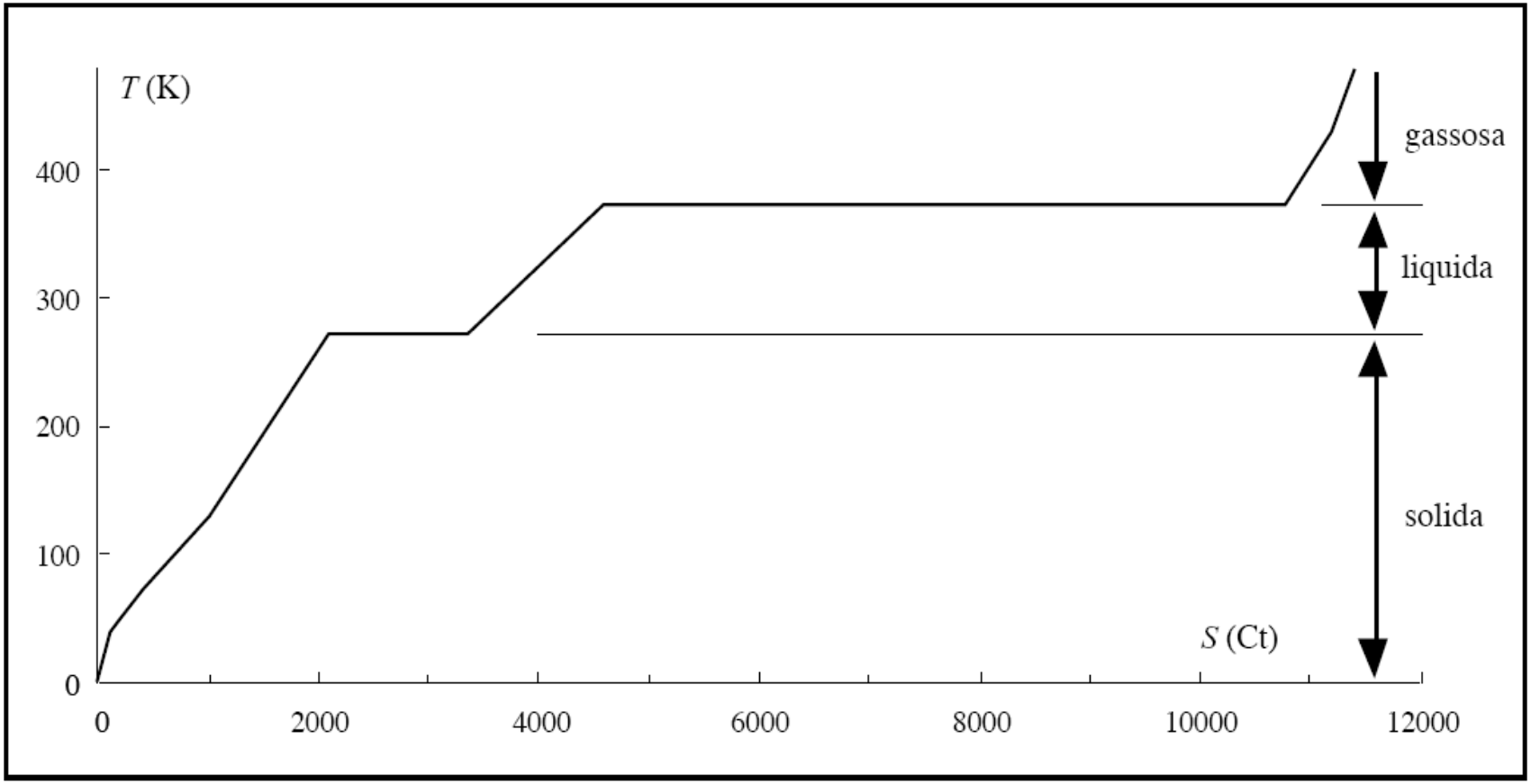
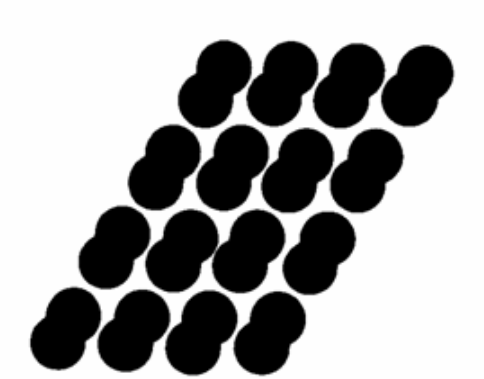


Fig. 12.3. Temperatura in funzione del contenuto di entropia per 1 kg d'acqua.

Entropia e disordine molecolare



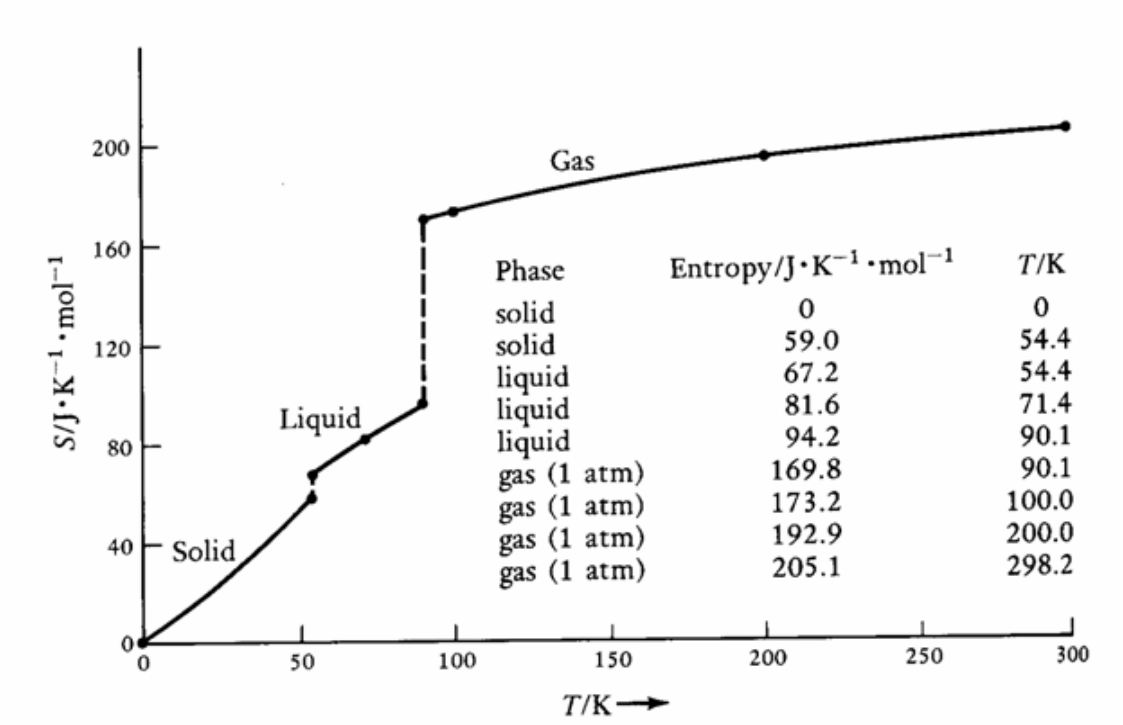
Solid oxygen



Liquid oxygen



Gaseous oxygen



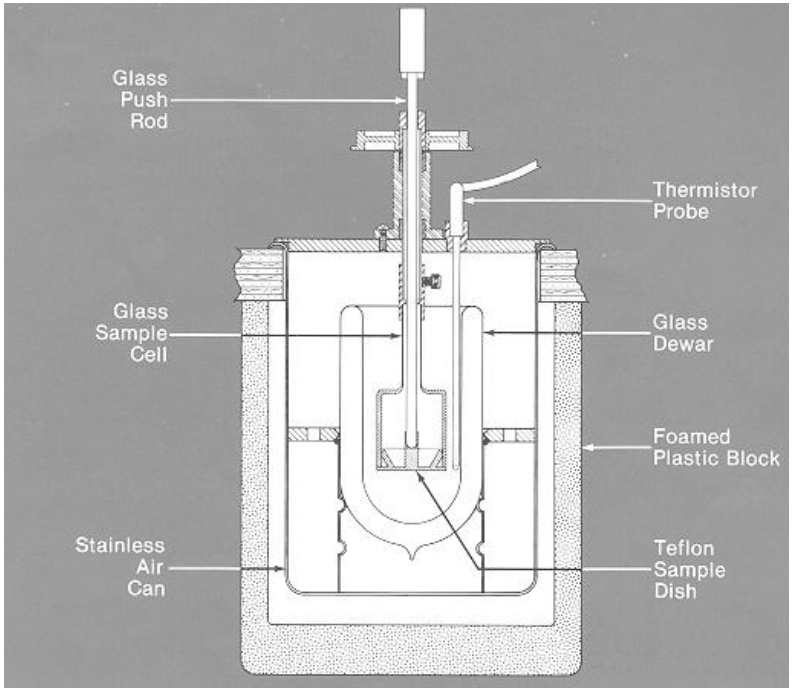
Phase	Entropy/J·K^{-1}·mol^{-1}	T/K
solid	0	0
solid	59.0	54.4
liquid	67.2	54.4
liquid	81.6	71.4
liquid	94.2	90.1
gas (1 atm)	169.8	90.1
gas (1 atm)	173.2	100.0
gas (1 atm)	192.9	200.0
gas (1 atm)	205.1	298.2

Misure e bilanci: il calorimetro

Poiché l'energia è conservata mentre l'entropia no, è più facile misurare le variazioni di energia che quelle di entropia.

A tale scopo si utilizza il calorimetro





$$\Delta E = c\, m\, \Delta T$$

Calore specifico Massa Variazione di temperatura

Un modello per l'energia:

Energia come grandezza secondaria, caratterizzata dalle seguenti proprietà:

- può essere immagazzinata;
- può essere trasferita;
- nei trasferimenti o scambi è sempre associata a un portatore
- è soggetta ad una legge di bilancio;
- è una grandezza conservata: non può essere prodotta e non può essere distrutta;
- (Mette in relazione sistemi diversi)

Il potenziale chimico

Perché le sostanze reagiscono

Bibliografia:
Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht, G.Job
Il potenziale chimico, Paolo Lubini, Michele D'Anna (materiale in elaborazione)
Materiali vari: Job Stiftung

Presupposti basilari

- Il potenziale chimico (μ) si può definire per ogni sostanza e ne caratterizza il comportamento termodinamico.

- Riconosciamo il potenziale chimico dalle sue caratteristiche.

La tendenza di una sostanza A:

- a ***reagire chimicamente*** in qualsiasi altre sostanze
- a **passare** in un qualsiasi ***altro stato fisico***
- a ***diffondere*** in un qualsiasi altro posto

si lascia esprimere quantitativamente attraverso una sola grandezza, che vogliamo definire come

μ_A

Per esprimere questa tendenza, utilizziamo il valore di μ_A,

viene determinato dalla sostanza ma anche

dalle condizioni (p,T,c) e dallo stato di solvatazione, nelle quali la sostanza si trova.

Spontaneamente A

- reagisce,
- cambia stato fisico,
- diffonde,

quando il **potenziale chimico**
nello stato **iniziale**
è **maggiore** che
nello stato **finale!**

Cioè:

- ***Per una reazione***, quando la somma dei valori di μ per tutti i reagenti è maggiore di quella di tutti i prodotti.

  (scrivendo l'equazione: A + A + A $\rightarrow$ B + C)

$$\sum \mu_R > \sum \mu_P$$

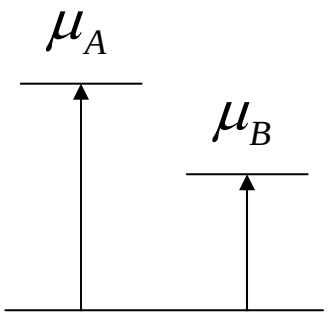
- ***Per un passaggio di stato***, quando μ_A nella forma iniziale di A è maggiore che nella forma finale.

- ***Per una diffusione*** della sostanza, quando μ_A nella posizione iniziale è maggiore che nella posizione finale.

Si consideri una trasformazione qualsiasi: cosa determina se essa può svolgersi in modo spontaneo?

$$A \xrightarrow{?} B$$

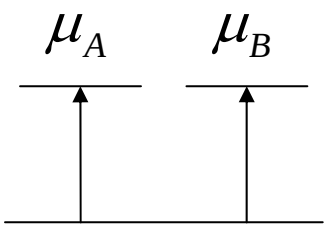
Basta confrontare $\mu_{(A)}$ con $\mu_{(B)}$!



$\mu_A > \mu_B$

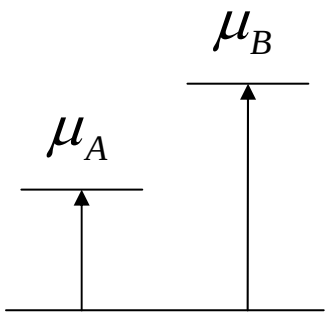
Sì

(Processo esergonico)



$\mu_A = \mu_B$

equilibrio



$\mu_A < \mu_B$

No

(Processo endoergonico)

Analogie

Corrente elettrica e ***differenza*** di potenziale elettrico

Corrente di entropia e ***differenza*** di potenziale termico (temperatura)

Corrente di volume d'acqua e ***differenza*** di potenziale idraulico (pressione)

il segno del potenziale chimico

- il valore del potenziale chimico non viene dato nei valori assoluti, ma viene riportata la differenza dalle sostanze semplici di riferimento, di cui è composto.
- si ottengono così valori più facilmente utilizzabili.

potenziale assoluto potenziale relativo (?)

sostanza	μ in kJ/mol	**μ in kJ/mol**
Wasserstoff ^{1}H	90 579 100 000	203,26
Helium ^{4}He	359 737 000 000	0.00
Sauerstoff ^{16}O	1 437 555 000 000	231.75

vale solo per trasformazioni fisiche e chimiche, non nucleari!

I valori del potenziale chimico per le **sostanze semplici**

Poiché durante le trasformazioni chimiche, che avvengono in condizioni abituali, il **numero degli atomi dei singoli elementi viene conservato**, per la determinazione dei potenziali chimici si dispone di **tanti gradi di libertà quanti sono gli elementi chimici**. Così, per convenzione, si è deciso di assegnare il valore di 0 kJ mol^{-1} alla ***sostanza semplice*** del rispettivo elemento nella forma allotropica più stabile alla temperatura di 298 K e alla pressione di101 kPa.

Elemento	Sostanza semplice	Formula chimica	$\mu°$ [kJ mol^{-1}]
Carbonio	Diamante	C	+3
	Grafite	**C**	**0**
Iodio	**Diiodio (solido)**	**I_2**	**0**
	Diiodio (liquido)	I_2	+3
	Diiodio (gassoso)	I_2	+19
Ossigeno	Ossigeno monoatomico	O	+232
	Diossigeno	**O_2**	**0**
	Ozono	O_3	+163

I valori del potenziale chimico per le **sostanze composte**

La stragrande maggioranza delle sostanze composte ha un potenziale chimico negativo. Ciò significa che queste sostanze composte, nelle condizioni di temperatura e pressione indicate, non mostrano alcuna tendenza a decomporsi nelle rispettive sostanze semplici degli elementi che le compongono: acqua, sale, carbonato di calcio e quarzo, come ben si sa, possono essere tranquillamente conservati in un barattolo chiuso.

Sostanza composta	Formula chimica	$\mu°$ [kJ mol^{-1}]
Carbonato di calcio	$CaCO_3$	**-1128**
Quarzo	SiO_2	**-805**
Sale	NaCl	**-384**
Saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}$	**-1544**
Glucosio	$C_6H_{12}O_6$	**-910 ERRORE**
Alcool	C_2H_6O	**-175**
Acqua	H_2O	**-237**
Diossido di carbonio	CO_2	**-394**
Acetilene	C_2H_2	**+209**
Azoturo di sodio	NaN_3	**+91**

$\mu < 0$

- un composto può essere spontaneamente prodotto dalle sostanze semplici degli elementi che lo costituiscono.

$\mu > 0$

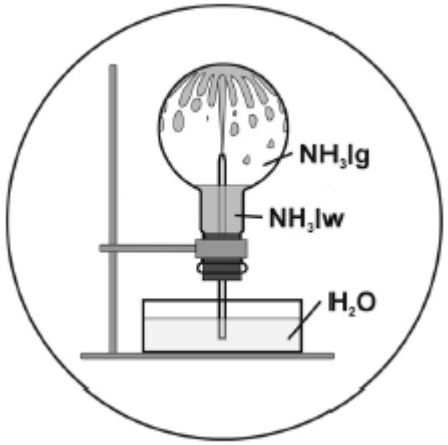
- un composto è soggetto ad una spinta a decomporsi spontaneamente nelle sostanze semplici degli elementi che lo costituiscono.



non sempre un valore di μ positivo, significa che la sostanza non sia stabile!

RESISTENZA ALLA REAZIONE

Fontana d'ammoniaca: cosa succede?



- Solubilità dell'amoniaca in acqua:
- 1L di acqua solubilizza 700L di ammoniaca gas (a 20°C!)

$$NH_{3(g)} \rightarrow NH_{3(aq)}$$

$$\mu^{\circ}: \quad -16.4 \quad > \quad -26.4 \quad \text{kJ/mol}$$

Esempio

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$$

μ°:	-384 - 690		-95 - 990	kJ/mol
$\Sigma\mu^\circ$:	-1074		-1085	kJ/mol

Quindi: la reazione è spontanea

Esempio: reazione di formazione dell'acetilene

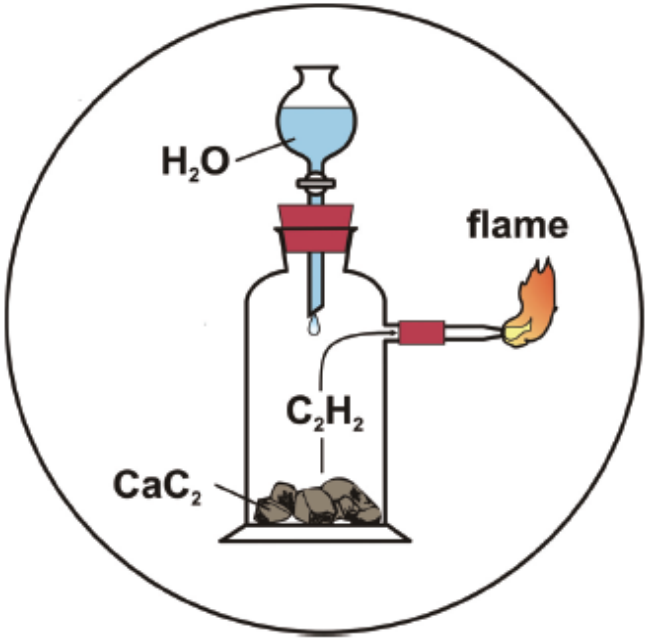
$$2C_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow C_2H_{2(g)}$$

$\mu°$: 0.00 0.00 $+209.00$ kJ/mol

$\Sigma\mu°$: 0 $+209$ kJ/mol

Quindi: ***la reazione non è spontanea***

Acetilene da acqua e carburo di calcio



Necessary chemical potentials (T = 298 K, p = 101,3 kPa):

Substance	Chemical potential $\mu^{\ominus}$ [kG]
CaC_2|s	-67,8
H_2O|l	-237,2
Ca^{2+}|w	-553,0
OH^-|w	-157,3
C_2H_2|g	+209,2

$$CaC_2 + H_2O + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

μ°: -68 -237 -237 -898 +209 kJ/mol

$\Sigma\mu^\circ$: -542 -689 kJ/mol

e per la combustione?

$$C_2H_{2(g)} + 2.5O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$$

$$\mu^\circ = \underbrace{209 \qquad 0}_{} \qquad 2\cdot\underbrace{(-394) \qquad -229}_{} \quad \text{kJ/mol}$$

$$\sum \mu^\circ = \qquad +209 \qquad\qquad -1'017 \quad \text{kJ/mol}$$

Resistenza alla reazione

Parecchie sostanze sono più o meno stabili,
anche se in base ai loro potenziali chimici,
dovrebbero decomporsi.

acetilene $\mu^0 = +209$ kJ/mol
benzene $\mu^0 = +125$ kJ/mol

Parecchie reazioni *non* avvengono,
anche se in base alla differenza di potenziale chimico
dovrebbero avvenire.

Cibo, lana, plastica …
dovrebbero reagire bene con il diossigeno dell'aria.

La rapidità alla quale una reazione avviene non è solo determinata dalla spinta (variazione del *potenziale chimico*), ma anche, e in modo decisivo, dalla "***resistenza alla reazione***" ($R_{chimica}$).

Potenziale e resistenza alla reazione

La rapidità alla quale una reazione avviene non è solo determinata dalla spinta (variazione del *potenziale chimico*), ma anche, e in modo decisivo, dalla "***resistenza alla reazione***" ($R_{chimica}$).

Resistenza alla reazione

Metodi per ridurre la resistenza alla reazione:

- aumentare la superficie di contatto tra i reagenti
- sciogliere i reagenti in un liquido appropriato
- aumentare la temperatura
- utilizzare un catalizzatore appropriato.

- Come si spiegano però i seguenti fatti?
  - I panni che asciugano posti all'aria.

$$H_2O_{(l)} \leftarrow H_2O_{(g)}$$

$$\mu^\circ\,(\text{kJ/mol}) \quad -237.2 \qquad -228.6$$

  - l'anidride carbonica si solubilizza in acqua

μ°*(kJ/mol)*

$$\underset{-394}{\mathrm{CO_2|g}} \leftarrow \underset{-386}{\mathrm{CO_2|w}}$$

  - **visto che confrontando i μ° dei processi, essi risultano non spontanei, ma avvengono nella quotidianità?**
  - **L'utilizzo significativo di μ° è limitato a situazioni che non si allontanano troppo dalle condizioni standard:**
    - Temperatura ambiente
    - Pressione normale
    - Sostanze abbastanza pure o
    - in soluzioni a concentrazioni vicine alla concentrazione normale

Quando allora μ°?

- 1) **Stabilità delle sostanze**:
  - μ° rappresenta la spinta della sostanza a decomporsi nelle sostanze semplici degli elementi da cui è formata o viceversa a formarsi da esse.

$$A_a B_b C_c \ldots \rightarrow aA + bB + cC + \ldots$$

$$\Delta\mu^\circ = 0 - \mu^\circ(A_a B_b C_c \ldots)$$

Quando allora μ°?

- 2) Determinazione dello stato fisico:
  - Lo stato fisico di una sostanza con il μ° minore sarà quello che si riscontra a temperatura ambiente e pressione normale.

	$\text{diamante} \rightarrow \text{grafite}$		$H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)} \leftarrow H_2O_{(g)}$		
$\mu°$ (kJ/mol)	2.9	0	-236.9	-237.2	-228.6
	$C_2H_6O_{(l)} \leftarrow C_2H_6O_{(g)}$		$C_{12}H_{22}O_{11(s)} \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11(aq)}$		
$\mu°(kJ/mol)$	-174.7	-168.6	-1'544	-1'552	

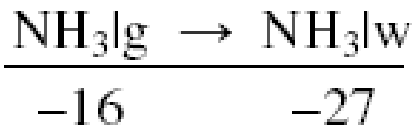
Quando allora μ°?

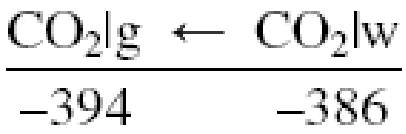
- 3) **predire una reazione**:
  - Per decidere se una reazione avviene spontaneamente o no, basta confrontare Σμ° nelle situazioni iniziale e finale.

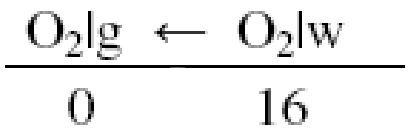
$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)} \qquad C_2H_6O_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

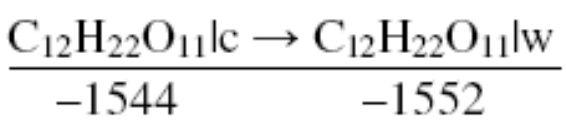
Quando allora μ°?

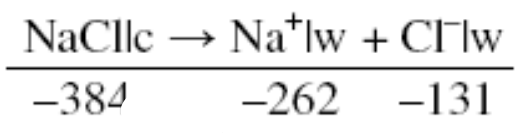
- 4) solubilità
  - Dai valori di μ°, si riconosce immediatamente la tendenza di una sostanza ad andare in soluzione.

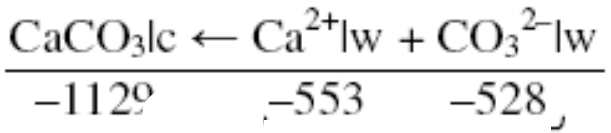












utilizzo con una prima approssimazione

- se si tiene in considerazione la dipendenza del μ da p, T e c, si possono trarre delle conclusioni molto più significative.

$$\mu_B(T, p, x_B, x_C \ldots) = \mu_{0,B} + \alpha_B \Delta T + \beta_B \Delta p + \gamma_B \Delta x_B + \delta_B \Delta x_C + \ldots .$$

dipendenze del potenziale chimico μ

Pressione $p \uparrow \quad \mu \uparrow$

solidi e liquidi

$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + \bar{V}_A^0 (p - p^0)$$

gas

$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right)$$

Concentrazione $c \uparrow \quad \mu \uparrow$

$$\mu_A(c_A) = \mu_A^0 + RT \ln[A]$$



Temperatura $T \uparrow \quad \mu \downarrow$

$$\mu_A(T) = \mu_A^0 - \bar{s}_A^0 (T - T^0)$$

Solvente A di una soluzione molto diluita $c_B \uparrow \quad \mu_A \downarrow$

$$\mu_A(c_B) = \mu_A^0 - RT\bar{V}_A^0 c_B = \mu_A^0 - RTx_B$$

$T^0 = 298\,\mathrm{K}$

$c^0 = 1.0\,\mathrm{M}$

$p^0 = 101\,\mathrm{kPa}$ (1atm=1bar)

$\mu_d = RT\ln(10) = 5.7\,\mathrm{kJmol^{-1}}$

$-\alpha = \bar{s}_A^0$: entropia molare standard

$\beta = \bar{V}_A^0$: volume molare standard

x_B : frazione molare di B (soluto)

$[A] := \frac{c_A}{c_A^0}$ concentrazione molare

i valori di α (in J/(mol.K)) per l'acqua:

sostanza	solido	liquido	gas
acqua	– 42	– 67	– 189

i valori di $\mu°$ per l'acqua:

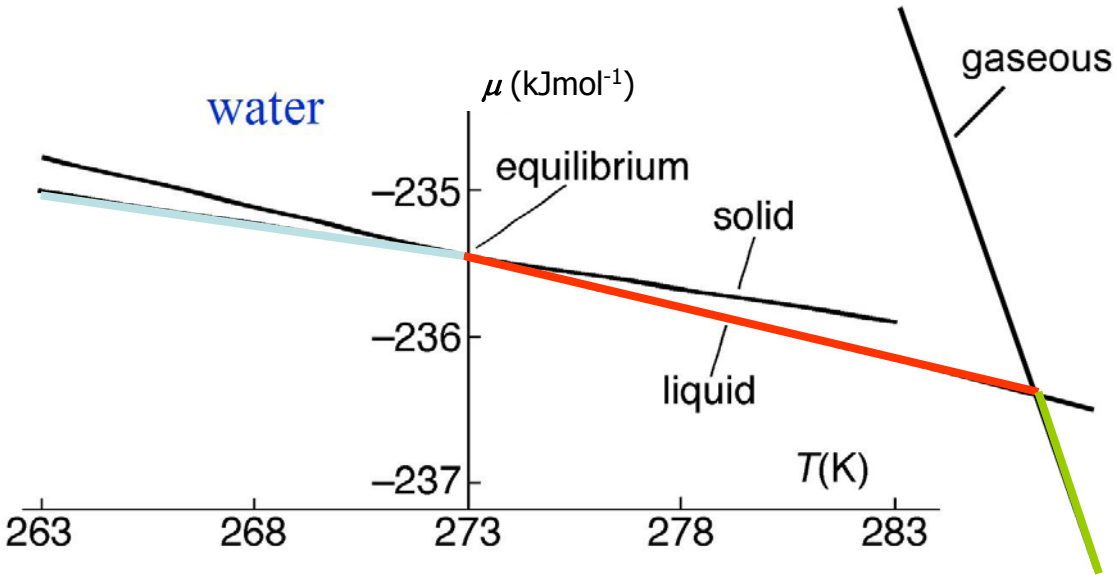
	H_2O, fest	H_2O, flüssig	H_2O, gasig	
μ:	– 236,5	– 237,4	– 228,7	kJ/mol

calcoliamo μ col cambiare della temperatura:

	H_2O, fest	H_2O, flüssig	H_2O, gasig	
μ (389 K):	– 241	– 244	– 248	kJ/mol
μ (189 K):	– 232	– 230	– 210	kJ/mol

Transizioni di fase a pressione costante dovuti a cambiamenti di temperatura

	μ^0 / kJmol^{-1}	s^0 / J mol^{-1}K^{-1}
$H_2O_{(s)}$	– 236.6	44.8
$H_2O_{(l)}$	– 237.2	69.9
$H_2O_{(g)}$	– 228.6	188.7



$$\mu_{H_2O_{(s)}} = \mu_{H_2O_{(l)}}$$

$$\mu^0_{H_2O_{(s)}} - \bar{s}^0_{H_2O_{(s)}}(T - T^0) = \mu^0_{H_2O_{(l)}} - \bar{s}^0_{H_2O_{(l)}}(T - T^0)$$

$$T_{fusione} = \frac{\mu^0_{H_2O_{(s)}} - \mu^0_{H_2O_{(l)}}}{\bar{s}^0_{H_2O_{(s)}} - \bar{s}^0_{H_2O_{(l)}}} + T^0 = 274\,K$$

(Valore sperimentale: 273 K)

Come spiegare il fatto che un panno umido posto all'aria asciuga?



Ci deve essere una spinta (differenza di potenziale chimico) che "spinge" l'acqua a passare dal panno all'aria circostante.

Potenziale chimico dell'acqua nel panno (assumiamo condizioni standard di pressione e temperatura):

$$\mu_{H_2O(l)} = \mu^0_{H_2O(l)}$$

Potenziale chimico dell'acqua nell'aria. In questo caso non abbiamo condizioni standard poiché la pressione parziale dell'acqua non è 1 bar e dobbiamo quindi considerare la dipendenza del potenziale chimico dalla pressione. Assumendo un'umidità relativa del 60 % abbiamo:

$$\mu_{H_2O(g)} = \mu^0_{H_2O(g)} + RT \ln\left(\frac{0.6\, p_{H_2O}}{p^0}\right) \qquad p_{H_2O(g)} = 0.03169 \text{ bar } (T = 298\,\text{K})$$

Abbiamo quindi la seguente "spinta":

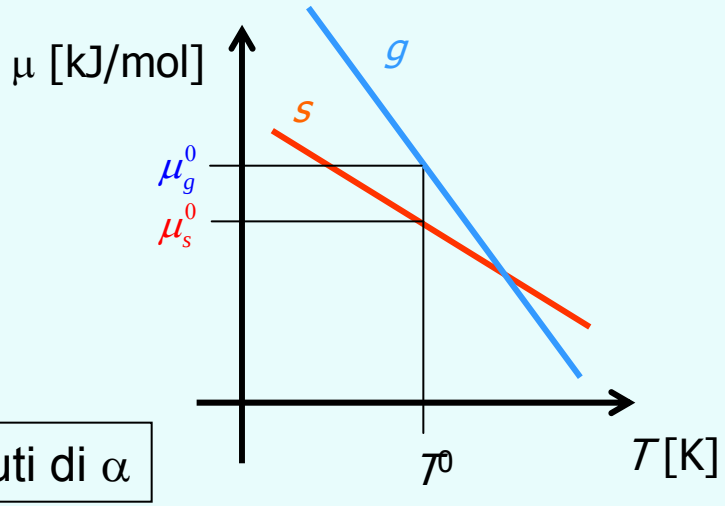
$$\Delta\mu_{(H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)})} = \mu_{(H_2O_{(g)})} - \mu_{(H_2O_{(l)})} \approx -1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dipendenza dalla temperatura $T \uparrow \quad \mu \downarrow$

$$\mu_j(T) = \mu_j^0 + \alpha_j (T - T^0)$$

$$\alpha_{(gas)} << \alpha_{(liquido)} < \alpha_{(solido)} < 0$$

attenzione: vale solo per i valori assoluti di α



$$\alpha_j = -\bar{s}_j^0 \,(entropia\ molare)$$

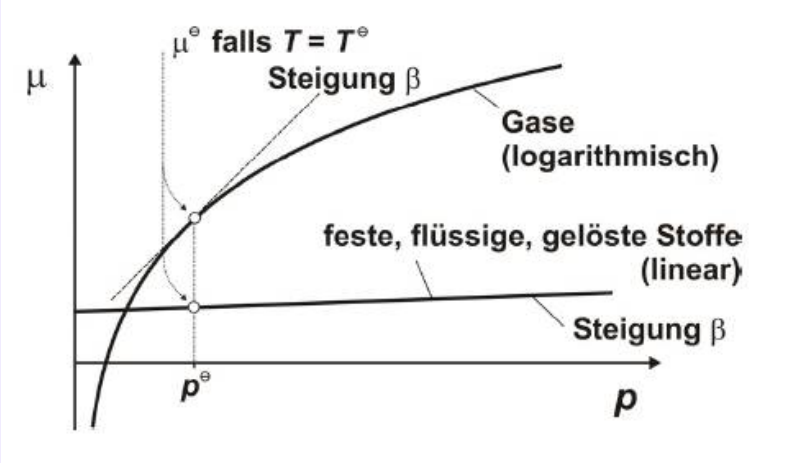
^{0} = stato standard di riferimento ($T^0 = 298$ K e $p^0 = 101$ kPa)

Dipendenza dalla pressione $p \uparrow \quad \mu \uparrow$

Per solidi e liquidi

$$\mu_j(p) = \mu_j^0 + \beta_j (p - p^0)$$

$$0 < \beta_{(solido)} < \beta_{(liquido)} <<< \beta_{(gas)}$$



Per i gas

$$\mu_A(p_A) = \mu_A^0 + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right)$$

$\beta_j = \bar{V}_j^0$ (volume molare)

^{0} = stato standard di riferimento ($T^0 = 298$ K e $p^0 = 101$ kPa)

Approssimazione di primo ordine

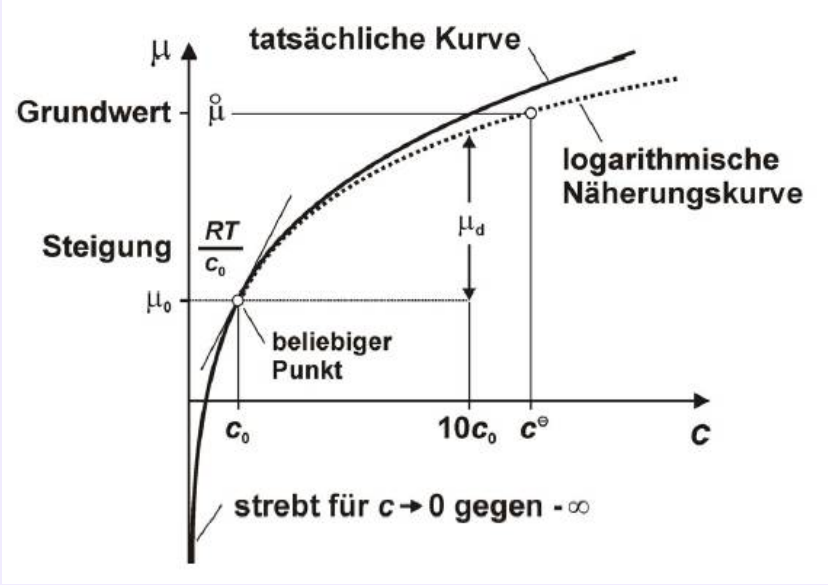
Dipendenza dalla concentrazione $c\uparrow$ $\mu\uparrow$

$$\mu_j(c) = \mu_j^0 + RT \ln\left(\frac{c_j}{c_j^0}\right)$$

$$\mu_A(c_A) = \mu_A^0 + RT \ln[A]$$

dove:

$[A] := \frac{c_A}{c_A^0}$ concentrazione molare relativa



$c_j^0 = 1\ \text{mol}\,\text{L}^{-1} = 1\,\text{M}$ (concentrazione molare standard di riferimento)

^{0} = stato standard di riferimento ($T^0 = 298$ K e $p^0 = 101$ kPa)

A partire da quale temperatura può avvenire spontaneamente la seguente reazione?

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Affinché questa reazione possa avvenire spontaneamente ci deve essere una spinta. Consideriamo la situazione in condizioni standard (1 bar e 298 K):

	$CaCO_3(s)$		$CaO(s)$ +	$CO_2(g)$
μ^0 [kJmol^{-1}]	-1128		-604	-394
$\bar{s}^0$ [JK^{-1}mol^{-1}]	88.7		39.7	**213.7**
$\Delta\mu^0$ [kJmol^{-1}]		**+130**		
$\Delta\bar{s}^0$ [JK^{-1}mol^{-1}]		**+164.7**		

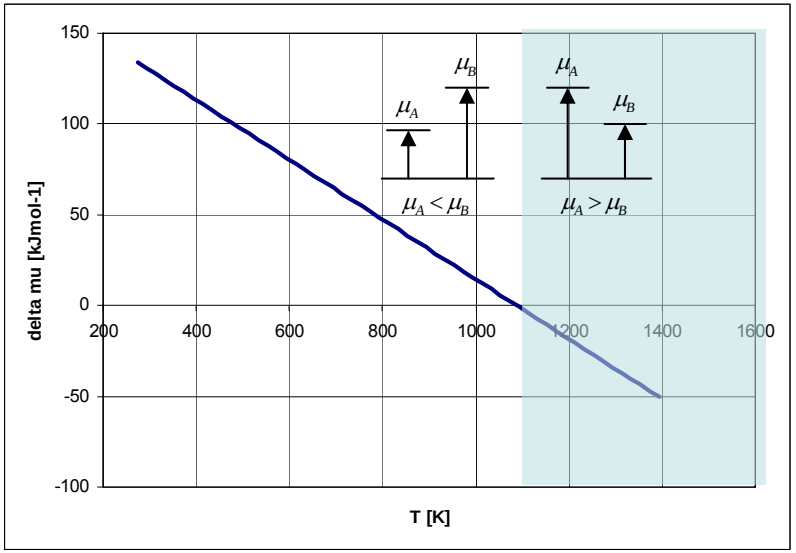
Aumentando la temperatura il potenziale chimico della CO_2 diminuisce molto più rapidamente rispetto ai potenziali chimici delle altre sostanze (l'entropia molare di un gas è generalmente maggiore rispetto a quella di un solido). A partire da una certa temperatura $\Delta\mu$ assumerà valori negativi*:

$$\Delta\mu(T) = \Delta\mu^0 - \Delta\bar{s}^0 (T - T^0)$$

Per temperature superiori a 1050 K (776 °C) la reazione diviene spontanea ($\Delta\mu > 0$ kJmol^{-1})

In generale:

Un aumento di temperatura aumenta la spinta per le reazioni che producono sostanze gassose.



*Per semplicità consideriamo che la pressione parziale di CO_2 sia 1 bar.

Potenziale chimico e pH…

$$\mu_{H^+} = \mu^0_{H^+} + RT \ln\left[H^+\right] = \mu_d \log\left[H^+\right] = -\mu_d \mathrm{pH}$$

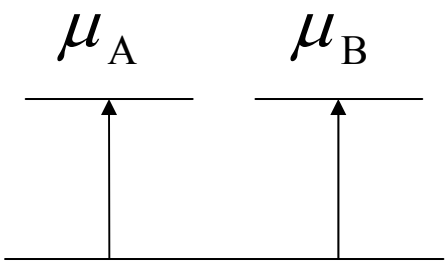
$\mu^0_{H^+}$ = 0 (per convenzione)

pH ~ potenziale chimico dello ione H^+

$$\mu_d = RT \ln 10 = 8,314 \mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}.298\mathrm{K}.\ln 10 = 5,708\ \mathrm{kJmol^{-1}}$$

(Vedi appendice 1)

L'equilibrio chimico



$$\mu_A = \mu_B$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$\mu_{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mu_{Zn_{(s)}} = \mu_{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mu_{Cu_{(s)}}$$

$$\mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Cu^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right] + \mu^o_{Zn_{(s)}} = \mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Zn^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right] + \mu^o_{Cu_{(s)}}$$

$$-\frac{\mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} - \mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}}}{\mu_d} = \log \frac{\left[Zn^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right]}{\left[Cu^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right]}$$

$$\frac{\left[Zn^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right]}{\left[Cu^{2+}_{(aq,equilibrio)}\right]} = K_{equilibrio} = 10^{-\frac{\mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} - \mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}}}{\mu_d}}$$

Numero di equilibrio

Termochimica

Entropia & Temperatura





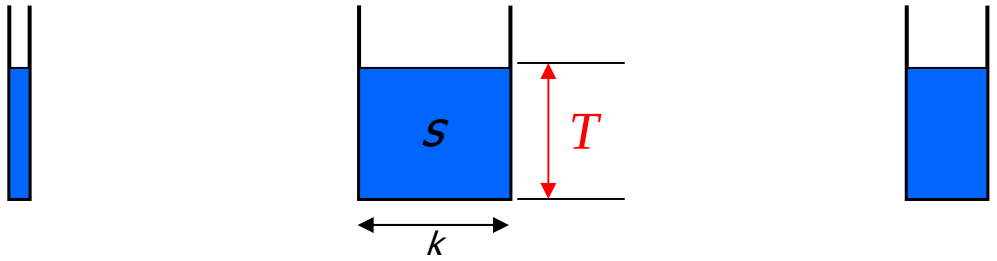


	Rame	Acqua	Etanolo
Entropia molare s [J K^{-1} mol^{-1}] a 293 K	33.11	69.91	160.67
Capacità di entropia molare k [J K^{-2} mol^{-1}] a 293 K	82.6x10^{-3}	0.257	0.38

$$k = \frac{ds}{dT}$$

Relazione tra capacità di entropia molare k e calore specifico c:

$$c = \frac{T \cdot k}{M}$$



Lit. Borer et al. *Physik*, Sauerländer, Aarau, **2000**, p. 133

Reazione chimica spontanea disaccoppiata

Scompare una differenza di potenziale chimico
senza crearne un'altra (es.: $\Delta\varphi$);
l'**energia** associata al potenziale chimico
però **si conserva**:
viene prodotta entropia,
che funge da nuovo portatore per questa energia!

$$S_{(prodotta)} = \frac{\Delta E}{T} = \frac{\Delta \mu_R \cdot n_R}{T}$$

Bilancio entropico delle reazioni chimiche spontanee

Due effetti distinti
"indistinguibili"



Produzione di entropia:

reazione disaccoppiata

Riallocazione di entropia:

entropia contenuta nei reagenti

≠

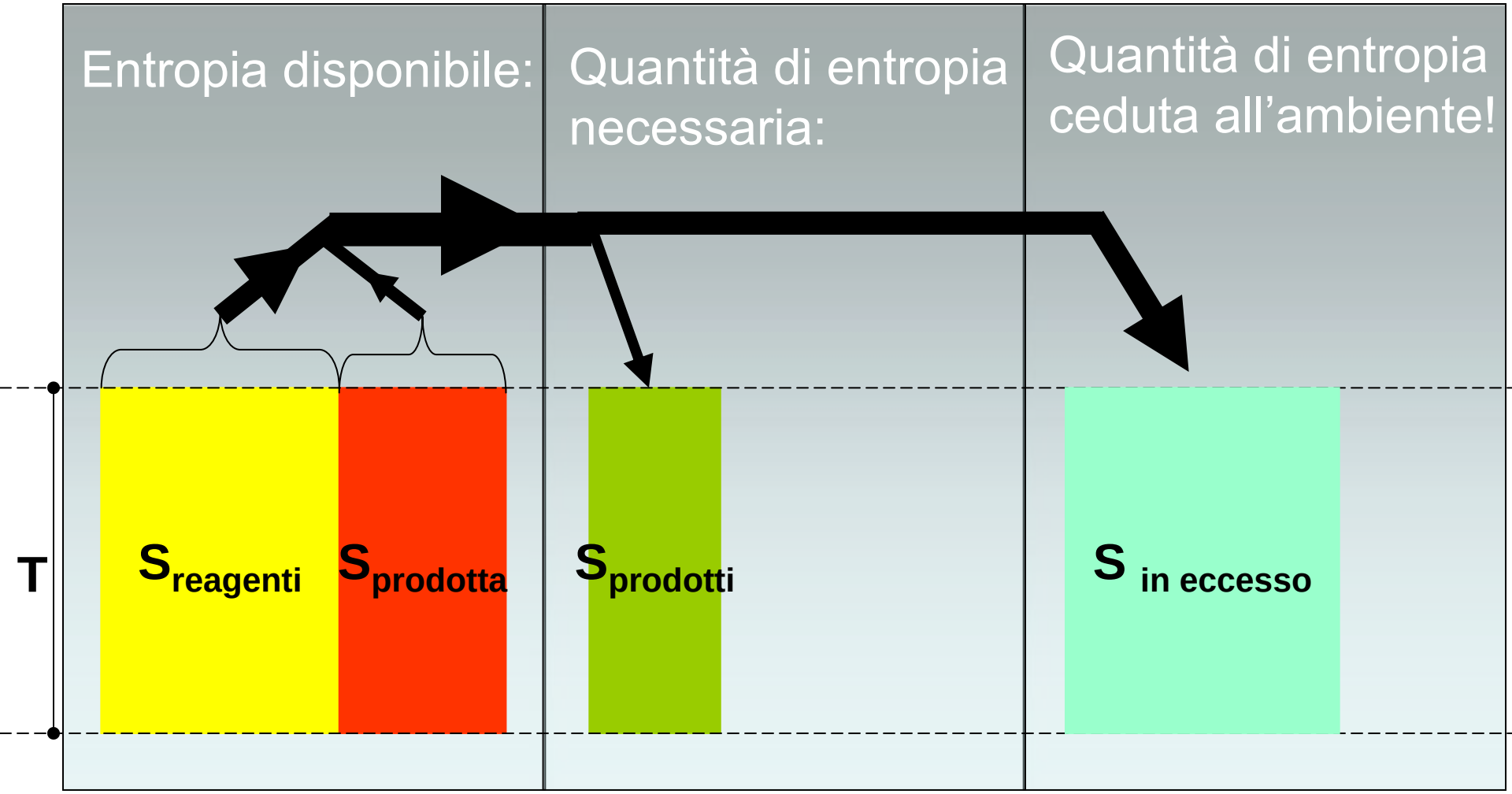
entropia contenuta nei prodotti

Primo caso: reazione esotermica (I tipo)

		A			B	
	CH_4	+	$2\,O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2\,H_2O$
$S\left[\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right]$	186	596	2×205		213	353	2×69
$\mu\left[\mathrm{kJ\ mol^{-1}}\right]$	−50	−50	2×0		−394	−868	$2\times(-237)$

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta\mu_{(\mathrm{Reazione})}}{T} + \Delta S_{(\mathrm{Reazione})} = \frac{-818.10^{3}\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{298\,\mathrm{K}} + \left(-243\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right) = -2987\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

Primo caso: reazione esotermica (I tipo)
visualizzazione



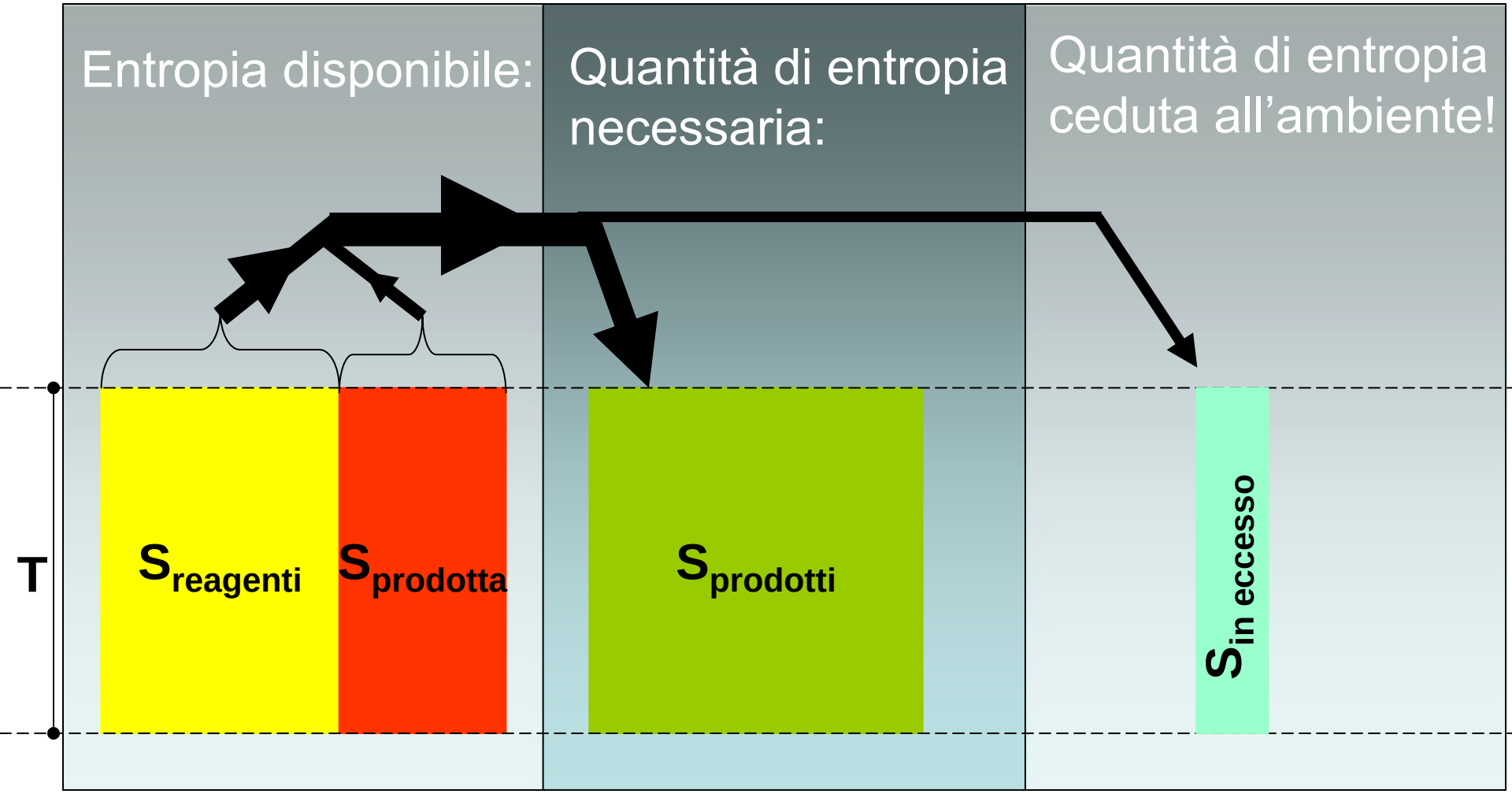
Elaborato da: KNW, p.42

Secondo caso: reazione esotermica (II tipo)

		A			B
	C	+	O_2	$\longrightarrow$	CO_2
$S\left[\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right]$	5.7		205		213
		210.7			213
$\mu\left[\mathrm{kJ\ mol^{-1}}\right]$	0		0		−394
		0			−394

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta \mu_{(\mathrm{Reazione})}}{T} + \Delta S_{(\mathrm{Reazione})} = \frac{-394.10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{298\,\mathrm{K}} + \left(2.3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right) = -1320\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

Secondo caso: reazione esotermica (II tipo)
visualizzazione



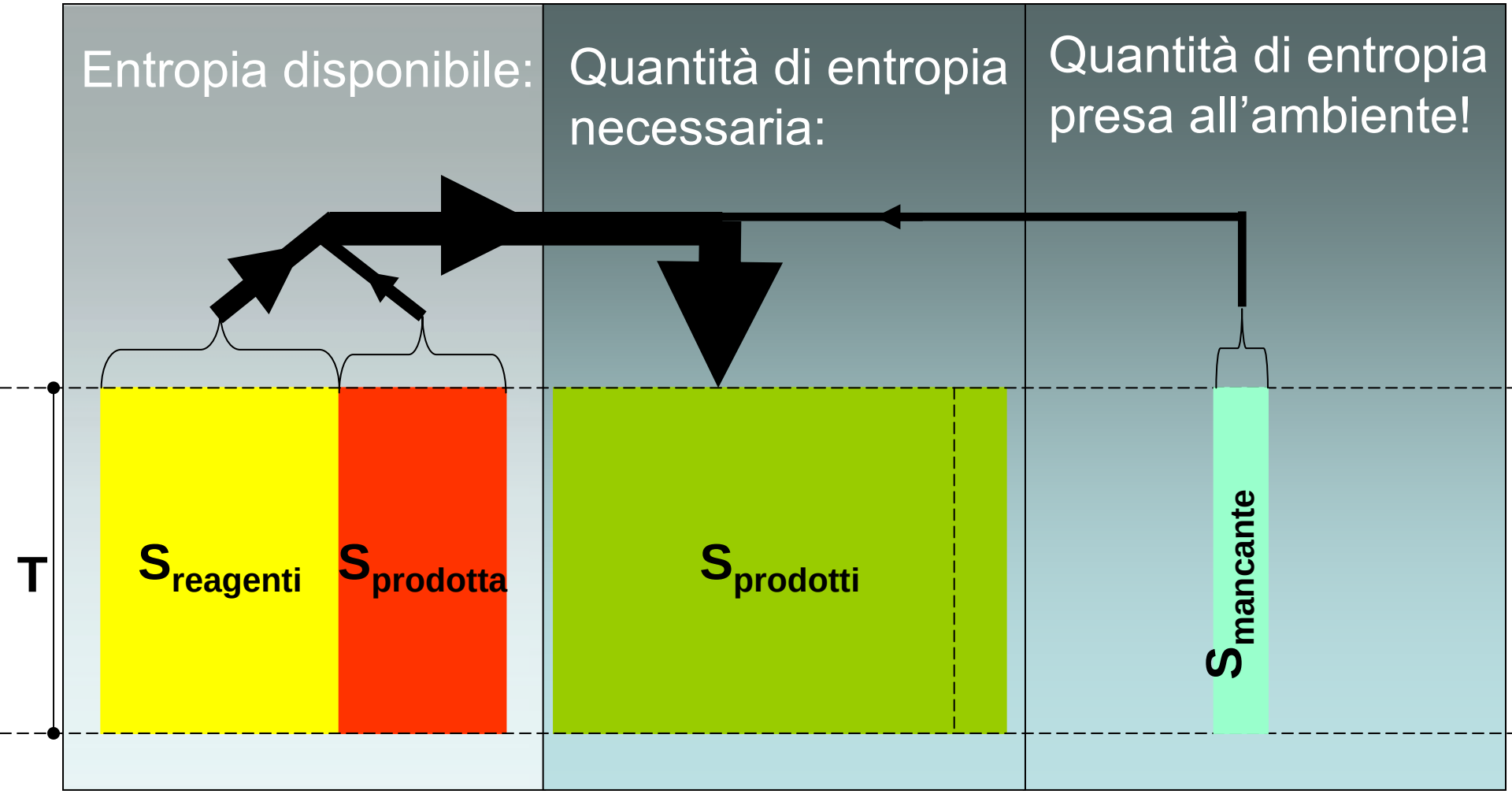
Elaborato da: KNW, p.42

Terzo caso: reazione endotermica

	A			B		
	$Ba(OH)_2.8H_2O$	+	$2\,NH_4NO_3$	$\longrightarrow$ $2\,NH_3$	+ $10\,H_2O$	+ $Ba(NO_3)_2$
$S\left[\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right]$	426.77		2×151.08	2×192	10×70	213.8
		728.93			1297.58	
$\mu\left[\mathrm{kJ\ mol^{-1}}\right]$	−2793		$2\times(-184)$	$2\times(-16)$	$10\times(-237)$	−795
		−3161			−3197	

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta\mu_{(\mathrm{Reazione})}}{T} + \Delta S_{(\mathrm{Reazione})} = \frac{-36.10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{298\,\mathrm{K}} + \left(568.65\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right) = 448\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

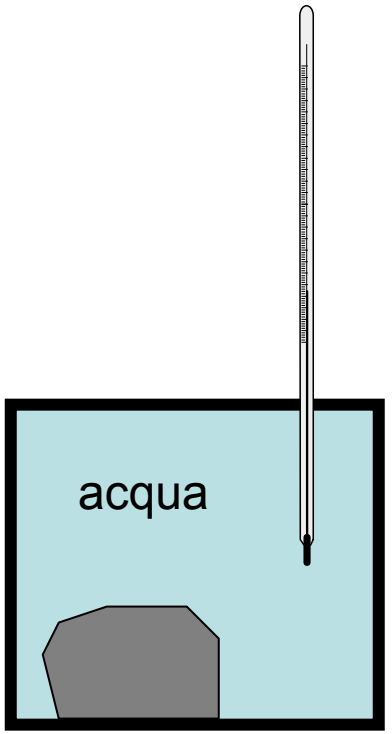
Terzo caso: reazione endotermica
visualizzazione



Elaborato da: KNW, p.42

L'entalpia molare – il "calore di reazione" [kJ/mol]

Uno strumento semplice per misurare le quantità di **entropia scambiate** in un processo è il calorimetro ad acqua. Immagina che sia possibile stabilire che se una certa quantità di acqua assorbe un'unità di entropia la sua temperatura aumenta di 1 K (= 1 °C). Se ora poniamo, ad esempio, una pietra calda nel calorimetro perfettamente isolato, la temperatura del calorimetro aumenterà, mentre quella della pietra diminuirà. Immaginiamo, per semplicità, che la temperatura dell'acqua sia aumentata di 1 K. Questo fatto ci permette di stabile quanta **entropia è stata assorbita dall'acqua** (in base a quanto assunto 1 unità di entropia).



Noi siamo però interessati alle proprietà termiche della pietra e non a quelle dell'acqua che già conosciamo. Vogliamo cioè sapere quanta entropia è stata ceduta dalla pietra. I primi ricercatori che cercarono di risolvere questo problema ipotizzarono che il calore acquistato dall'acqua fosse uguale a quello ceduto dalla pietra, assumendo così implicitamente che il calore fosse una grandezza conservata.

Purtroppo però, nel processo descritto, **l'entropia non è conservata**! Essa viene infatti prodotta in una quantità difficile da stabilire. Di conseguenza il dispositivo considerato non è adatto per determinare le quantità di entropia scambiate!

Se invece consideriamo il **bilancio dell'energia**, allora possiamo correttamente affermare che l'energia acquistata dall'acqua equivale a quella persa dalla pietra (**l'energia, contrariamente all'entropia, è una grandezza conservata**). Di conseguenza il calorimetro si presta molto bene per misurare questi scambi di energia termica (se le misure avvengono a pressione costante, si parla di **variazioni di entalpia**).

H.U. Fuchs, *The dynamics of heat*, Springer, Berlino, **1996** p108

L'entalpia molare – il "calore di reazione" [kJ/mol]

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta \mu_{(\text{Reazione})}}{T} + \Delta S_{(\text{Reazione})}$$

$$\Delta H = T\Delta S_{(totale)} = \Delta \mu_{(\text{Reazione})} + T\Delta S_{(\text{Reazione})}$$

Nei libri di testo si trova la seguente relazione:

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

ΔG viene chiamata "energia libera"

Facile da determinare sperimentalmente tramite un calorimetro

Proprietà termochimiche di alcuni combustibili

Combustibile	Equazione chimica	$\Delta H^0\ [kJ/mol]$	Entalpia specifica [kJ / g]	Densità entalpica [kJ / L]
Diidrogeno	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	-286	142	13
Metano		-890		
Ottano			48	
Metanolo				1.8×10^4

Riprendiamo il primo caso: reazione esotermica (I tipo)

		A				B	
	CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
$S\left[J\,K^{-1}\,mol^{-1}\right]$	186	596	2×205		213	353	2×69
$\mu\left[kJ\ mol^{-1}\right]$	–50	–50	2×0		–394	–868	$2\times(-237)$

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta\mu_{(Reazione)}}{T} + \Delta S_{(Reazione)} = \frac{-818.10^3\,J\,mol^{-1}}{298\,K} + \left(-243\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\right) = -2987\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

$\Delta H_f^0\left[kJ\cdot mol^{-1}\right]$	-75	$2x0$	-394	$2x(-296)$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{f(p)}^0 - \Delta H_{f(r)}^0 = -890kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H = T\Delta S_{totale} = 298K\cdot(-2.987kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) = -890KJ\cdot mol^{-1}$$

Riprendiamo il secondo caso: reazione esotermica (II tipo)

		A			B
	C	+	O_2	$\longrightarrow$	CO_2
$S\left[\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right]$	5.7		205		213
		210.7			213
$\mu\left[\mathrm{kJ\ mol^{-1}}\right]$	0		0		−394
		0			−394

$$\Delta S_{(totale)} = \frac{\Delta\mu_{(\mathrm{Reazione})}}{T} + \Delta S_{(\mathrm{Reazione})} = \frac{-394.10^3\,\mathrm{J\,mol^{-1}}}{298\,\mathrm{K}} + \left(2.3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\right) = -1320\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

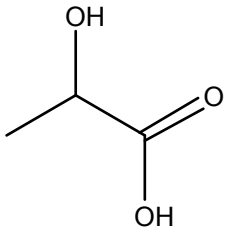
$\Delta H_f^0\left[kJ\cdot mol^{-1}\right]$	0	0	-394

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{f(p)}^0 - \Delta H_{f(r)}^0 = -394kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H = T\Delta S_{totale} = 298K\cdot(-1.32kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}) = -394KJ\cdot mol^{-1}$$

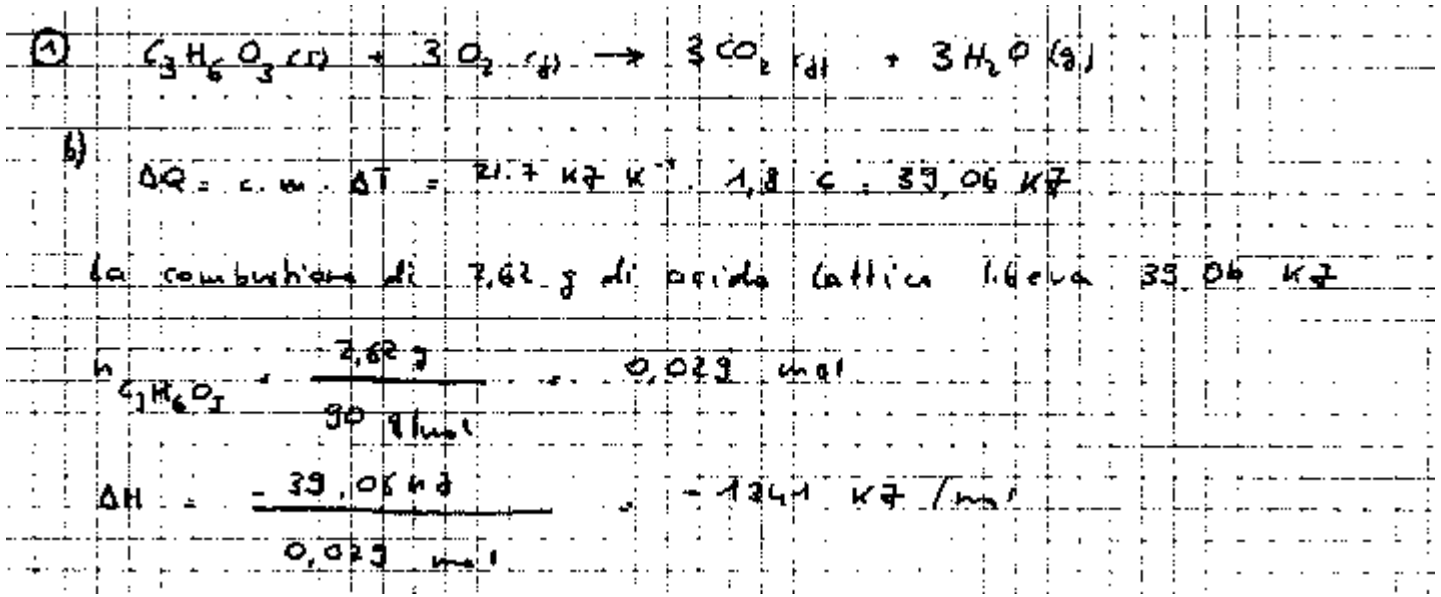
Un esempio

Quando 2,62 g di acido lattico vengono bruciati in un calorimetro dalla capacità termica di 21,7 kJ K^{-1}, la temperatura del calorimetro aumenta di 1,80 °C.



a) Formulare l'equazione corrispondente alla combustione dell'acido lattico.

b) Calcolare l'energia termica (entalpia) liberata dalla combustione di 1 mole di acido lattico.



Combustibile	*Equazione della combustione*	ΔH_c°/ kJ mol^{-1}	*Entalpia specifica*/ kJ g^{-1}	*Densità ental* kJ L^{-1}
idrogeno	$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l)$	−286	142	13
metano	$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$	−890	55	40
ottano	$2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \rightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(l)$	−5471	48	$3,8 \times 10^4$
metanolo	$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$	−726	23	$1,8 \times 10^4$

[a] A pressione atmosferica e a temperatura ordinaria.

10^4

Atkins Jones, *Fondamenti di Chimica*, Zanichelli, Bologna, **1998** p 204

Efficienza ε

Frazione della potenza chimica utilizzata per creare nuove differenze di potenziale

$$\Delta E = \varepsilon \Delta E \; + (1 - \varepsilon) \Delta E$$

Energia utilizzata per creare differenze di potenziale

Energia "dissipata", ossia associata alla produzione di entropia alla temperatura *T* (non viene creata nessuna differenza di potenziale!)

ε = 0 tutta l'energia viene dissipata in produzione di entropia (processo irreversibile)

ε = 1 tutta la potenza chimica viene utilizzata per creare differenze di potenziali (processo reversibile)

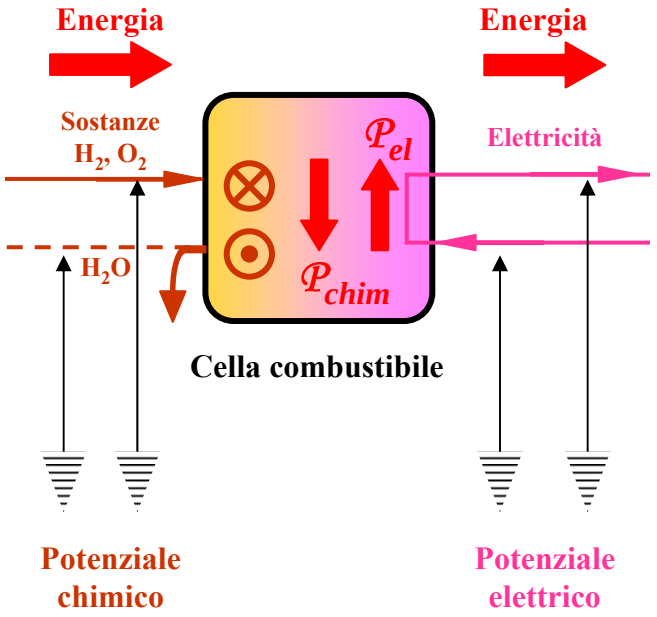
ESERCIZIO
In una casa sussiste un fabbisogno energetico di energia elettrica pari a 5,0 kWh (18 MJ).
Questo fabbisogno energetico vuole essere coperto utilizzando una cella combustibile a diidrogeno.
Che quantità di diidrogeno è necessario consumare sull'arco di una giornata?[1]

Assumiamo:

Efficienza del 100 %
($\pi_s = 0$ $JK^{-1}s^{-1}$)

Reagenti e prodotti si trovano in condizioni standard
(T=298 K, p=101 kPa)

Assumiamo un regime stazionario e integriamo le potenze sull'arco di un'intera giornata



$$\int P_{chim}\, dt = \Delta E_{chim} = 18 \text{ MJ} = \int P_{el}\, dt = \Delta E_{el}$$

$$\int P_{chim}\, dt = \Delta\mu\, n_{R,tot}$$

$$n(R)_{tot} = \frac{18 \text{ MJ}}{\Delta\mu}$$

[1] M. Seitz et al., *Knotenpunkte der Naturwissenschaften – Struktur und Analogien – Antrieb chemischer Reaktionen*, Landesinstitut für Schulentwicklung, Stuttgard, **2006** pp. 47-51

Calcoli:

	μ^0 [kJ mol^{-1}]	$\bar{s}^0$ [J K^{-1} mol^{-1}]
$H_2(g)$	0	130.57
$O_2(g)$	0	205.02
$H_2O(l)$	-237.18	69.91

$$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta\mu = \left[2\mu_{H_2O_{(l)}}\right] - \left[2\mu_{H_{2(g)}} + \mu_{O_{2(g)}}\right]$$

$$\Delta\mu = \left[2\mu^0_{H_2O_{(l)}}\right] - \left\{2\left[\mu^0_{H_{2(g)}} + RT\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p^0_{H_2}}\right)\right] + \left[\mu^0_{O_{2(g)}} + RT\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}}\right)\right]\right\} = \left[2\mu^0_{H_2O_{(l)}}\right] - \left[2\mu^0_{H_{2(g)}} + \mu^0_{O_{2(g)}}\right]$$

$$\Delta\mu = -474.4\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad n_{R,tot} = \frac{18\ \text{MJ}}{\Delta\mu} = 37.9\ \text{mol}$$

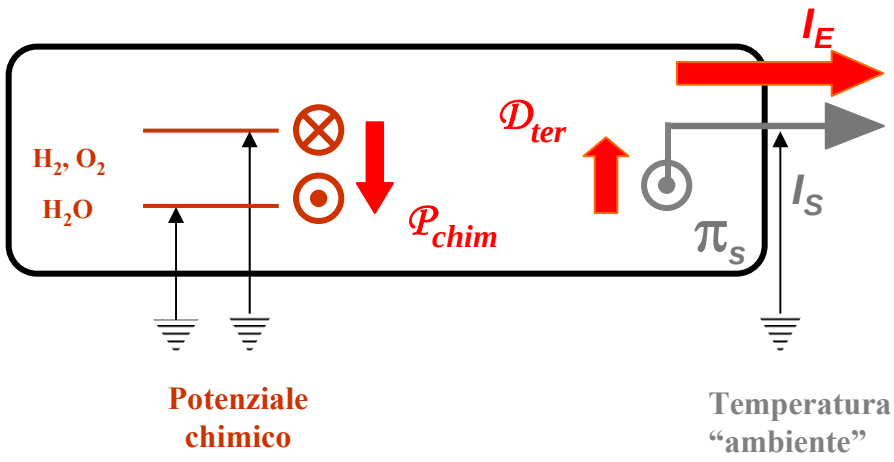
$$n_R = \frac{1}{2} n_{H_2} \qquad n_{H_2} = 2\,n_R = 75.8\ \text{mol}\,H_2$$

Una casa, riscaldata ad una temperatura di 25 °C tramite la combustione di diidrogeno, ha una perdita giornaliera di energia termica pari a 18 MJ. Che quantità di diidrogeno è necessario bruciare sull'arco della giornata per evitare un abbassamento della temperatura?

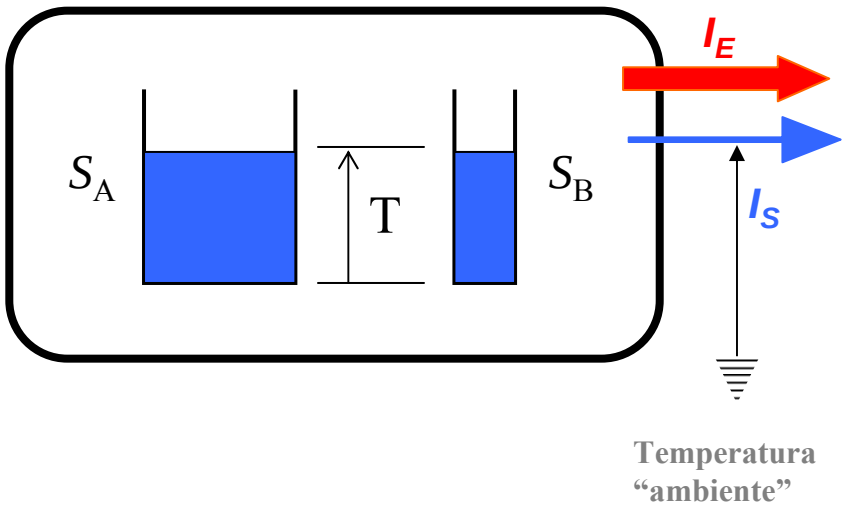
Per evitare un abbassamento di temperatura l'entropia persa deve essere rimpiazzata tramite la reazione di combustione del diidrogeno.

Entropia necessaria sull'arco della giornata: $\Delta S_{tot} = \frac{\Delta E}{T} = \frac{18\ \text{MJ}}{298\,\text{K}} = 60.4\,\text{kJ K}^{-1}$

$\Delta S_{prodotta} = \frac{\Delta\mu\, n_R}{T}$



$\Delta S_{riallocata} = \Delta S_{\text{Reazione}}\, n_R$



Calcoli:

$$\Delta S_{tot} = \frac{\Delta E}{T} = \frac{18\ \text{MJ}}{298\,\text{K}} = 60.4\,\text{kJ K}^{-1} = \Delta S_{prodotta} + \Delta S_{riallocata}$$

$$\Delta S_{tot} = \frac{\Delta\mu\, n_{\text{R}}}{\text{T}} + \Delta S_{reazione}\, n_{\text{R}}$$

$$n_{\text{R, tot}} = \frac{\Delta S_{tot}}{\frac{\Delta\mu}{\text{T}} + \Delta S_{reazione}} = \frac{-60.4\,\text{kJ K}^{-1}}{\frac{-474.4\,\text{kJ mol}^{-1}}{298\,\text{K}} - 0.326\,\frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{K}}} = 31.5\,\text{mol}$$

$$n_{\text{R}} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2\, n_{\text{R}} = 63.0\ \text{mol}\,\text{H}_2$$

Commento:

Il confronto delle quantità di diidrogeno necessarie nei due casi studiati può sorprendere: 63 mol di H_2 devono essere bruciate per fornire 18 MJ di energia termica, mentre sono necessarie 75.8 mol di H_2 per fornire 18 MJ di energia elettrica tramite una cella a combustibile (ideale). Questa differenza può essere compresa considerando la differenza tra entropia prodotta durante una reazione chimica disaccopiata e entropia riallocata durante la stessa reazione. 2 mol di H_2 e 1 mol di O_2 contengono più entropia di 2 mol di $H_2O_{(l)}$. Diidrogeno e diossigeno scompaiono durante la reazione chimica ma la loro entropia non può scomparire! Una parte di questa entropia la ritroviamo nell'acqua prodotta, la parte restante contribuisce, assieme all'entropia prodotta dalla reazione, ad aumentare l'entropia dell'ambiente riscaldandolo. Nel caso di una cella combustibile ideale non si ha produzione di entropia. Malgrado ciò non si può evitare che la cella si riscaldi dal momento che i prodotti hanno meno entropia dei reagenti. È quindi necessario dotare la cella combustibile di un sistema di raffreddamento.

Caso generale: situazione NON stazionaria

$$\mathcal{P}_{chim} = \Delta\mu_R \; I_n \qquad \Delta E = \int \mathcal{P}_{chim}\, dt = \int \Delta\mu_R \, I_n \, dt$$

Per determinare quantitativamente l'energia disponibile occorre conoscere in modo esplicito come variano

- la differenza di potenziale chimico
- l'intensità della corrente chimica

nel corso della reazione.

Esempio: equilibrio redox

$$Ag^{+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftarrows Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$$

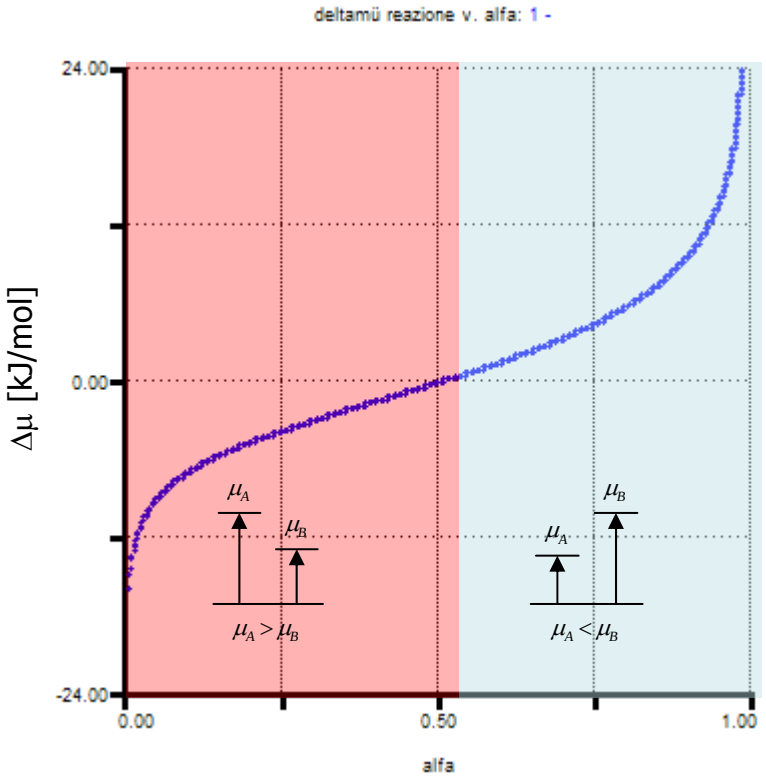
$$\Delta\mu_R = \left(\mu_{Ag_{(S)}} + \mu_{Fe^{3+}_{(aq)}}\right) - \left(\mu_{Ag^{+}_{(aq)}} + \mu_{Fe^{2+}_{(aq)}}\right) = \Delta\mu^0_R + \mu_d \log \frac{\left[Fe^{3+}_{(aq)}\right]}{\left[Ag^{+}_{(aq)}\right]\left[Fe^{2+}_{(aq)}\right]}$$

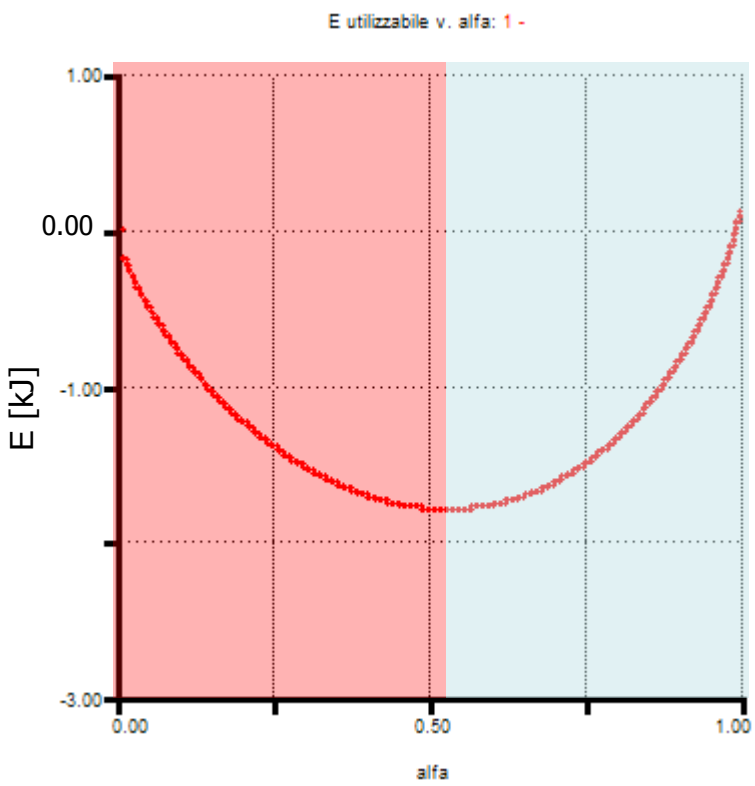
	$Ag^{+}_{(aq)}$	+	$Fe^{2+}_{(aq)}$	$\rightleftarrows$	$Ag_{(s)}$	+	$Fe^{3+}_{(aq)}$
Inizio	c^0		c^0				0
Durante	$c^0(1-\alpha)$		$c^0(1-\alpha)$				$c^0\alpha$

$$\Delta\mu_R(\alpha) = \Delta\mu^0_R + \mu_d \log\left[\frac{\alpha}{c^0(1-\alpha)^2}\right]$$

$$Ag^{+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$$

c° = 0.7M





$$\Delta\mu_R(\alpha) = \Delta\mu_R^0 + \mu_d \log\left[\frac{\alpha}{c^0(1-\alpha)^2}\right]$$

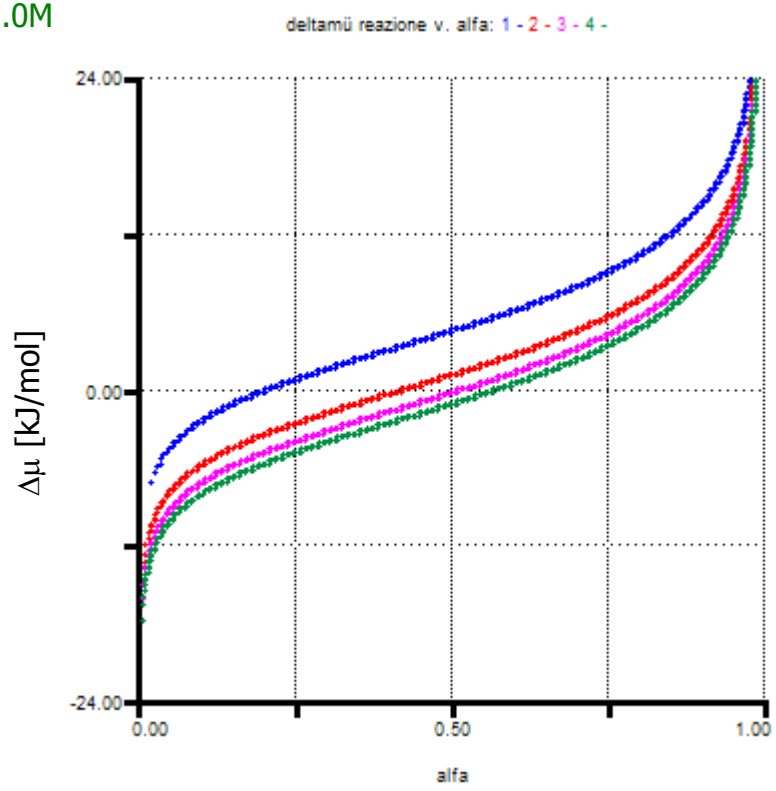
$$\Delta E(\alpha) = Vc^0 \int_0^{\alpha'} \Delta\mu_R(\alpha)\, d\alpha$$

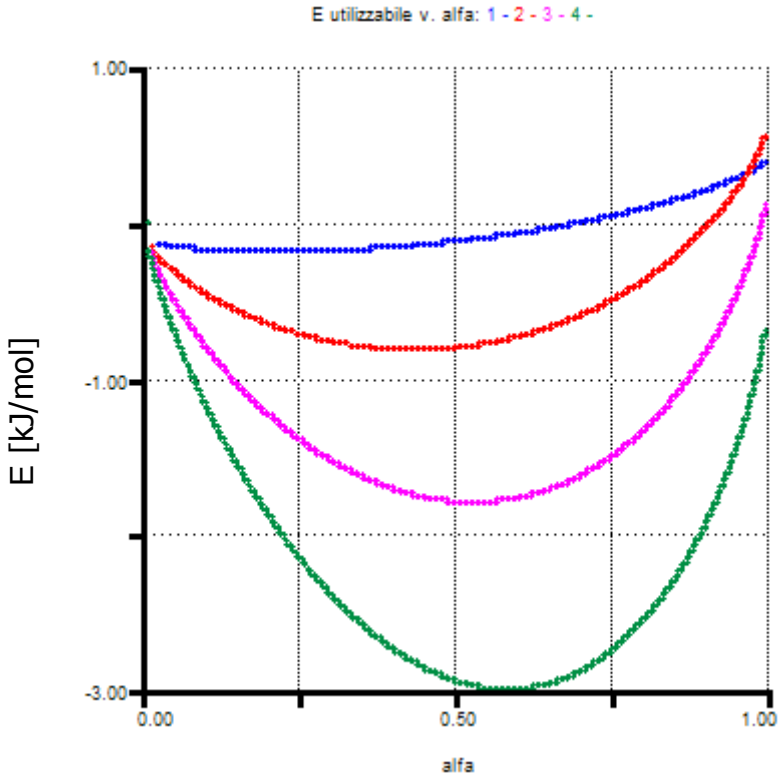
Hauf pp. 84.87

$$Ag^{+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)}$$

μ^3

c° = 0.1M
c° = 0.4M
c° = 0.7M
c° = 1.0M





$$\Delta\mu_R(\alpha) = \Delta\mu_R^0 + \mu_d \log\left[\frac{\alpha}{c^0(1-\alpha)^2}\right]$$

$$\Delta E(\alpha) = Vc^0 \int_0^{\alpha'} \Delta\mu_R(\alpha)\, d\alpha$$

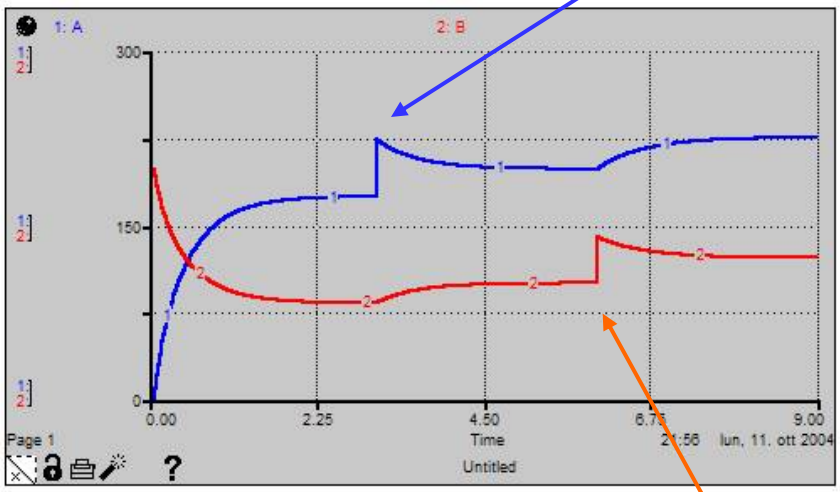
Perturbazione dell'equilibrio chimico

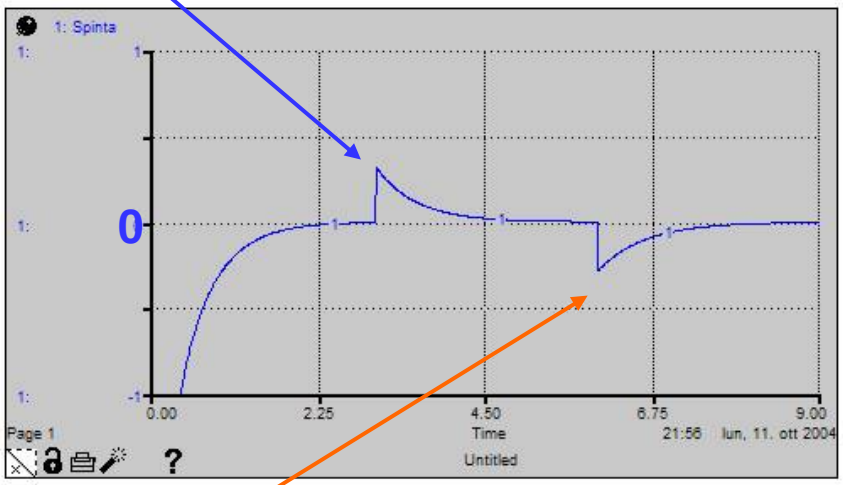
μ^2

$$3A \rightleftharpoons 2B$$

$$3\times\left(\mu^{o}_{A} + \mu_d \log[A]\right) = 2\times\left(\mu^{o}_{B} + \mu_d \log[B]\right)$$

Aggiungo A





Aggiungo B

μ^2

Come un sistema all'equilibrio reagisce ad una perturbazione (Le Châtelier)

$$3A \rightleftharpoons 2B$$

$$3\times\left(\mu^o_{\grave{A}} - \bar{s}^0_A(T-T^0) + \mu_d \log[A]\right) = 2\times\left(\mu^o_B - \bar{s}^0_B(T-T^0) + \mu_d \log[B]\right)$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 - \Delta\bar{s}^0(T-T^0) + RT\ln\frac{[B]^2}{[A]^3} = 0$$

All'equilibrio

Per T = T°

$$\frac{[B]^2}{[A]^3} = K(T^0) = \exp\left\{-\frac{\Delta\mu^0}{RT^0}\right\}$$

Effetto della temperatura

μ^2

$$3A \rightleftharpoons 2B$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu^0 - \Delta\bar{s}^0(T - T^0) + RT \ln \frac{[B]^2}{[A]^3}$$

$$\frac{[B]^2}{[A]^3} = K(T) = \exp\left\{-\frac{\Delta\mu^0 - \Delta\bar{s}^0(T - T^0)}{RT}\right\}$$

Confrontando le due situazioni:

$$\frac{K(T)}{K(T^0)} = \exp\left\{\frac{(T - T^0)}{RTT^0}\left(\underbrace{\Delta\mu^0 + T^0\Delta\bar{s}^0}\right)\right\}$$

Calore di reazione ($\Delta H°_m$)

Effetto della temperatura sull'equilibrio

- Se T > T°:

a. Endotermica, $\Delta H_m > 0$

$\rightarrow K(T) > K(T°)$

b. Esotermica, $\Delta H_m < 0$

$\rightarrow K(T) < K(T°)$

- Se T < T°:

a. Endotermica, $\Delta H_m > 0$

$\rightarrow K(T) < K(T°)$

b. Esotermica, $\Delta H_m < 0$

$\rightarrow K(T) > K(T°)$

Bilanci energetici

Tratto da:
Knotenpunkte der Naturwissenschaften (KNW), Strukture und Analogien,
Antrieb chemischer Reaktionen, Landesinstitut für Schulentwicklung, Stuttgart

Ripartiamo da una reazione:

$$Zn_{(s)} + Br_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Br^{-}_{(aq)}$$

$$\mu^{\circ}\left[\frac{kJ}{mol}\right] \qquad \underbrace{0 \quad +3.93}_{} \qquad \underbrace{-147.03 \quad -103.97}_{}$$

$$\sum \nu\mu^{\circ}\left[\frac{kJ}{mol}\right] \qquad \underbrace{3.93 \qquad\qquad -354.97}_{}$$

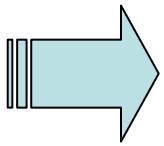
$$\Delta\mu^{\circ}\left[\frac{kJ}{mol}\right] \qquad -351 < 0 \text{ (reazione spontanea)}$$

È possibile far avvenire la reazione inversa, cioè

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Br^{-}_{(aq)} \xrightarrow{?} Zn_{(s)} + Br_{2(aq)}$$

Più in generale: è possibile far avvenire processi contro "la spinta naturale"?

- L'acqua dal basso verso l'alto?
- L'aria in una camera d'aria?



Basta avere una **pompa**!

- Questo comporta però un "dispendio" di **energia**!

Alcune riflessioni sull'energia:

- L'energia non appare mai sola ma sempre associata con un portatore:
  - ***Energia "elettrica":*** quantità di carica elettrica (Q)
  - ***Energia "idraulica":*** quantità in volume d'acqua (V)
  - ***Energia "meccanica":*** quantità di moto (p_x)
  - ***Energia "chimica":*** quantità chimica (n)
  - …

- **L'energia è una sola;**
  l'**aggettivo** che la caratterizza,
  ci permette di **identificarne il portatore** …

Alcune riflessioni sulla pompa:

- La **pompa** permette di aumentare il potenziale: un sistema passa quindi da un potenziale basso ad uno più alto.

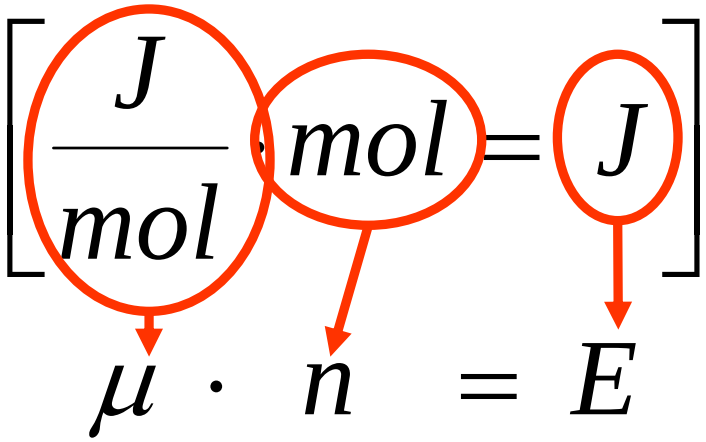
- Il **portatore beneficiario** viene **caricato** d'energia; il **portatore donatore** viene **scaricato** d'energia.

- **l'energia** viene trasferita da un sistema ad un altro, **da un portatore all'altro:**

  i due sistemi si dicono accoppiati!

Relazione tra energia e potenziale

- Dalle unità di misura possiamo risalire alla relazione:

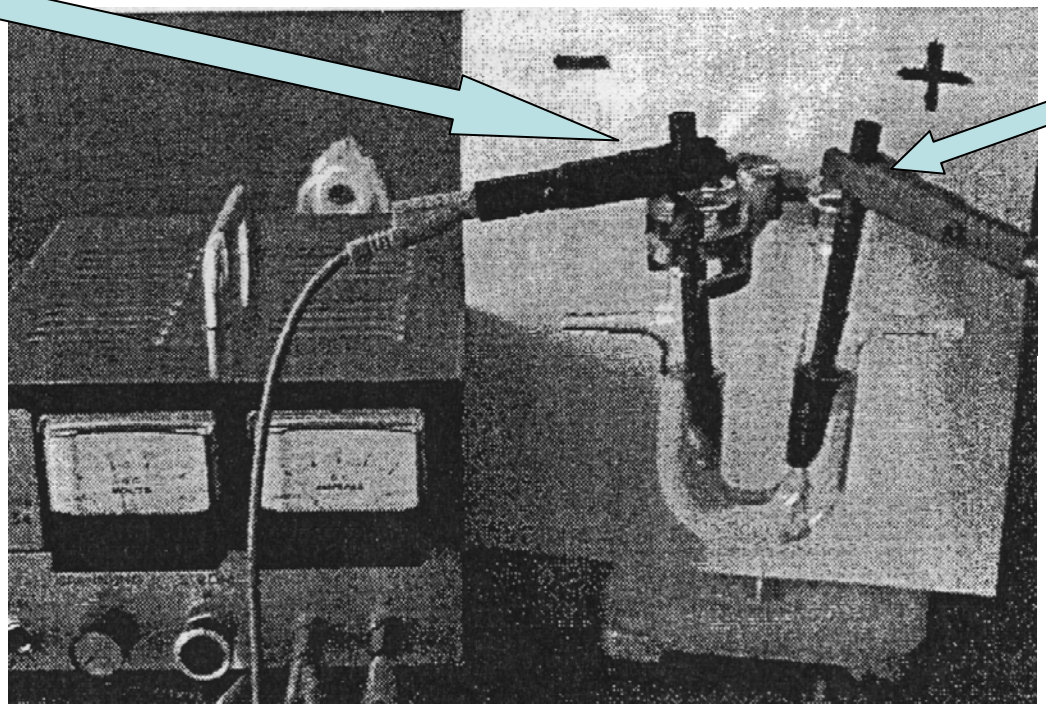


Altre relazioni analoghe:

Campo di studio	**portatore**	**potenziale**	**energia**
Chimica	quant. chim. (n)	pot. chim. (μ)	E. “chimica” $E=n.\mu$
Idraulica			
Elettricità			
…	…	…	…

la pompa chimica:
p.e.: ***celle elettrolitiche***

Catodo: Riduzione
è negativo



anodo: ossidazione
è positivo

- Elettrolisi di una soluzione di bromuro di zinco;
- Avviene la seguente reazione:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \rightarrow Zn_{(s)} + Br_{2(aq)}$$

Cella elettrolitica (*applicazioni commerciali*)

- ***Apparecchio di Hoffman***:
  - decomposizione elettrolitica dell'acqua in diossigeno e diidrogeno.
- *Cella di Down*:
  - Decomposizione del cloruro di sodio liquido in sodio e dicloro.
- *Produzione di alluminio, magnesio,…*
- *Purificazione del rame*
- *Elettrodeposizione*:
  - Argentatura, doratura, cromatura, …

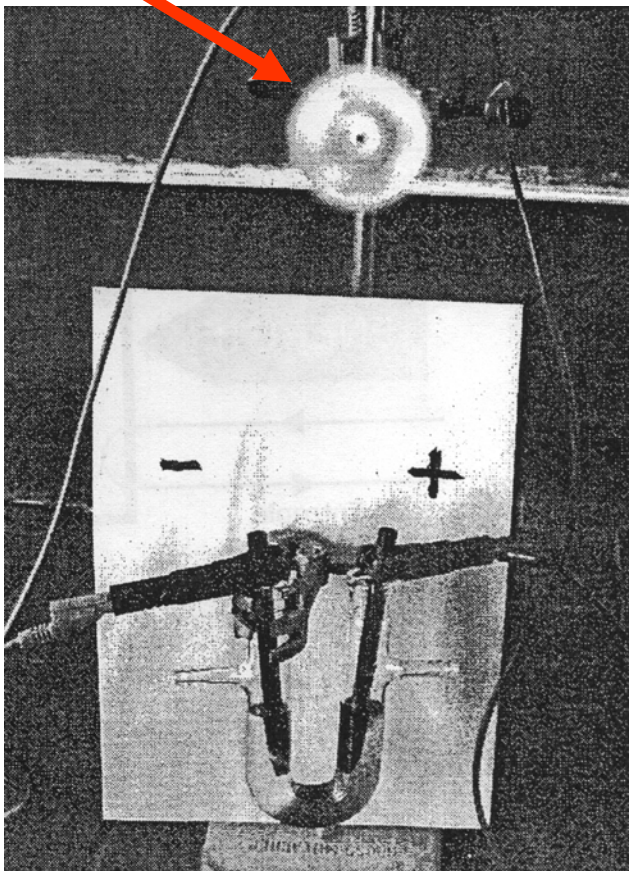
Torniamo alla nostra reazione:

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)} \rightarrow Zn_{(s)} + Br_{2(aq)}$$

- Immergendo in una soluzione di bromuro di zinco due elettrodi di grafite, e allacciandoli poi ad un generatore riusciamo effettivamente ad ottenere i nostri prodotti:
- vicino ad un elettrodo si forma una nube bruna, sull'altro elettrodo si deposita una polvere grigia.

La cella galvanica (*la pila*): dalla chimica all'elettricità.

L'elica gira!



La cella zinco bromo mette in funzione un motore elettrico.

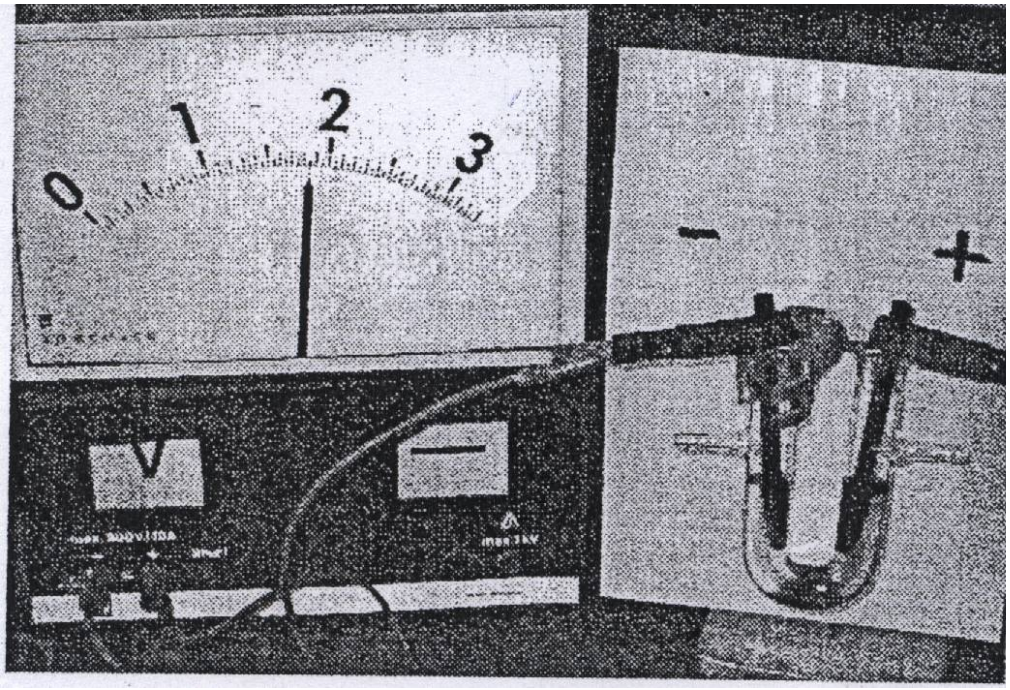
Ai due elettrodi abbiamo una differenza di potenziale elettrico.

La reazione avviene secondo lo schema.

$$Zn_{(s)} + Br_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$$

La "cella si scarica" mente viene caricato il nuovo portatore (quantità di carica elettrica), il quale a sua volta si scarica caricando il nuovo portatore (quantità di moto), il quale a sua volta si scarica caricando l'ultimo portatore: l'**entropia**.

La cella galvanica: dalla chimica all'elettricità



- Utilizzando un voltometro è possibile misurare la differenza di potenziale elettrico della pila.

- Dal potenziale elettrico al potenziale chimico il passo è breve …

alcuni presupposti (1):

- **n_R = quantità chimica trasformata durante la reazione (in mol_R).**

per la reazione : $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

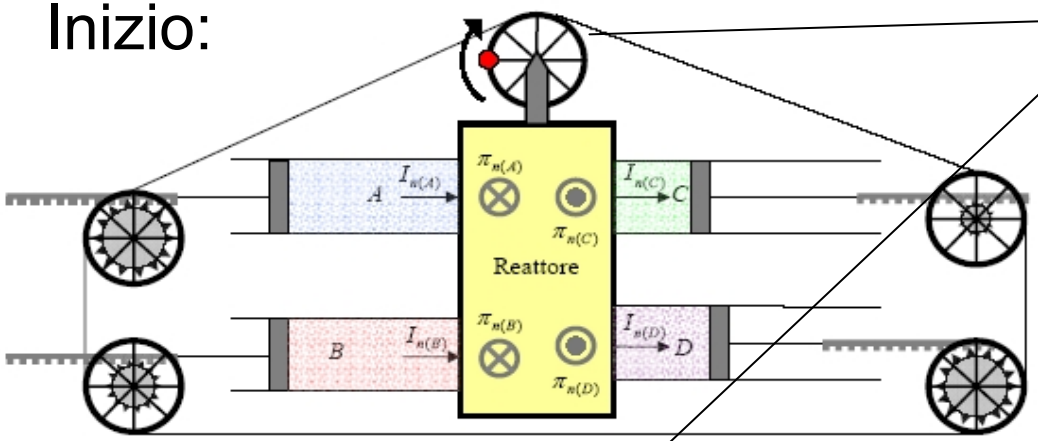
nella quale vengono consumate le quantità chimiche n_A ; n_B e prodotte le quantità chimiche n_C e n_D vale :

$$n_R = \frac{|-n_A|}{a} = \frac{|-nB|}{b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

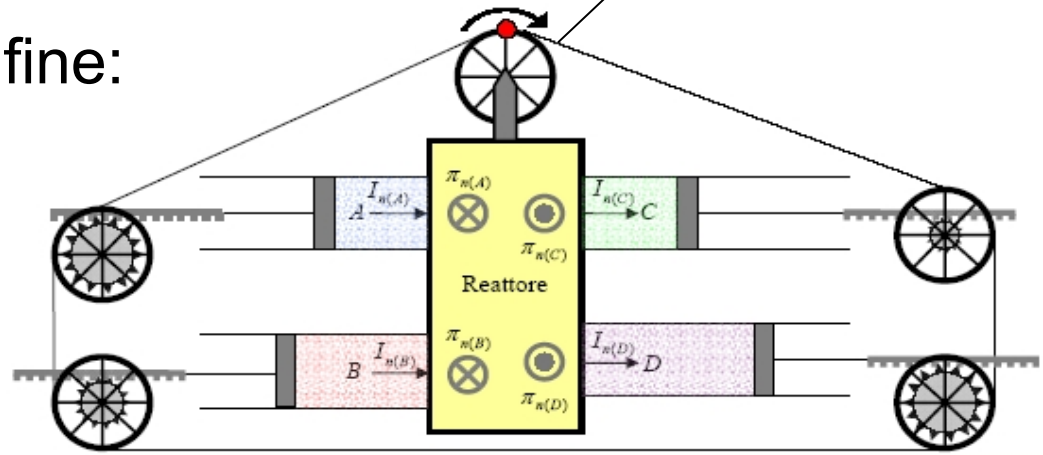
Rappresentazione meccanicistica di una reazione chimica.

$$\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

Inizio:



fine:



n_R:*"quante volte faccio girare la reazione"*

alcuni presupposti (2):

- **In una reazione di ossidoriduzione sono coinvolti anche degli elettroni; quindi:**
- n_{e^-} = quantità chimica di elettroni trasformata durante la reazione (in mol e^-)
- *z* = valore stechiometrico degli elettroni scambiati secondo l'equazione bilanciata.
- vale quindi la relazione:

$$n_{e^-} = z \cdot n_R$$

esempio: $Zn_{(s)} + Br_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^{-}_{(aq)}$

secondo la reazione riportata sopra vengono posti a reagire 3mol Br_2.

a) calcola n_R: $n_R = \frac{n_{Br_2}}{\nu_{Br_2}} = \frac{3mol}{1} = 3mol$

b) calcola n_{e^-}: $n_{e^-} = z \cdot n_R = 2e^- \cdot 3mol = 6mol\ e^-$

alcuni presupposti (3):

- Q = quantità di carica elettrica
  (per un elettrone: q = -1,6.10^{-19}C; per un protone: +1,6.10^{-19}C)
- costante di Faraday: quantità di carica elettrica associata ad una mole di elettroni:

$$1\mathrm{F} = N_A \cdot q = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{e^-}{mol\ e^-} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \frac{C}{e^-} = 96'500 \frac{C}{mol\ \mathrm{e}^-}$$

- Q = n_e-.F = z.n_R.F

La misura del potenziale chimico

- potenziale chimico

$$\Delta\mu = (\mu_P - \mu_R) = \frac{E_{chim}}{n_R}$$

potenziale elettrico

$$U = (\varphi_A - \varphi_B) = \frac{E_{el}}{Q} = \frac{E_{el}}{n_R \cdot z \cdot F}$$

- Deriva che: $E = U \cdot Q = U \cdot z \cdot n_R \cdot F = -\Delta\mu \cdot n_R$

- Quindi: $-U \cdot z \cdot F = \Delta\mu$

- Nel nostro caso:

$$\Delta\mu = -U \cdot z \cdot F = -1.8V \cdot 2e^- \cdot 96.5 \frac{kC}{mol\, e^-} = -347.4 kJ / mol$$

Un po' di "nomenclatura" per le celle galvaniche:

- **Catodo (riduzione):** è positivo
- **Anodo (ossidazione):** è negativo

Confr.
Celle elettrolitiche

- Per convenzione una cella galvanica viene rappresentata come segue:

ossidazione riduzione

$$Zn/Zn^{2+}(1M)//Br_2/Br^-(1M)$$

Flusso di elettroni

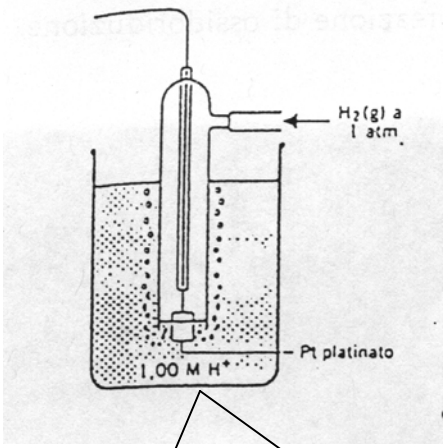
I potenziali standard di riduzione

Semicella standard di riferimento:

- La differenza di potenziale viene misurata tra due semicelle collegate.
- esigenza di un elettrodo di riferimento; con **U=0,00V**
- ***Elettrodo ad idrogeno***: su di un filo di platino viene fatto gorgogliare del diidrogeno gassoso alla p=1atm; l'elettrodo è immerso in una soluzione tenuta a 25°C e con c_{H+}=1.00M
- La semireazione all'elettrodo è la seguente:

$$2H^{+}_{(aq,1M)} + 2e^{-} \leftrightarrow H_{2(g,1atm)} \qquad U^{\circ} = 0.00V \;\; a \;\; 25^{\circ}C$$

Semicella standard di riferimento



Misura di U di una pila:

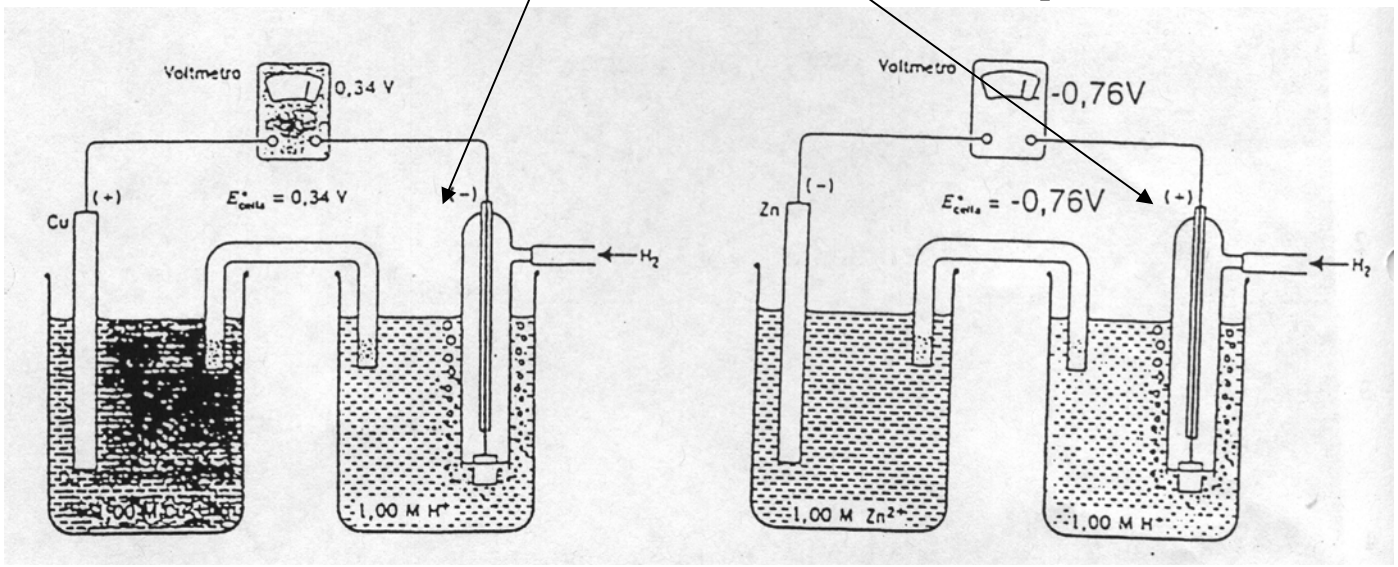


Tabella dei potenziali standard di riduzione:

I potenziali standard di riduzione descrivono la tendenza delle **forme ossidate** ad accettare elettroni e a **diventare spontaneamente ridotte** a 298K e in soluzioni 1M.

$$A_{(oss)} + e^- \xrightarrow{riduzione} A_{(rid)}$$

Maggiore il valore di U°, e maggiore il potere ossidante della forma ossidata
(maggiore la tendenza della forma ossidata ad acquiistare elettroni – a ridursi).

Tabella dei potenziali standard di riduzione:

- Possibili utilizzi dei potenziali standard di riduzione:
  - Prevedere la direzione in cui si verificano le reazioni redox
  - Calcolare i potenziali delle celle
  - Calcolare la costante di equilibrio di una reazione redox
  - Sequenza di scarica degli ioni agli elettrodi durante l'elettrolisi

Tabella dei potenziali standard di riduzione:

- Per una **cella galvanica** funzionante, il **potenziale** della cella deve avere un **numero positivo**.
- *Se il potenziale della cella dovesse risultare negativo, la reazione corrispondente, evidentemente, non è spontanea:*
  è spontanea la reazione inversa.

La differenza di potenziale chimico determina la spontaneità

μ^3

Esempio:

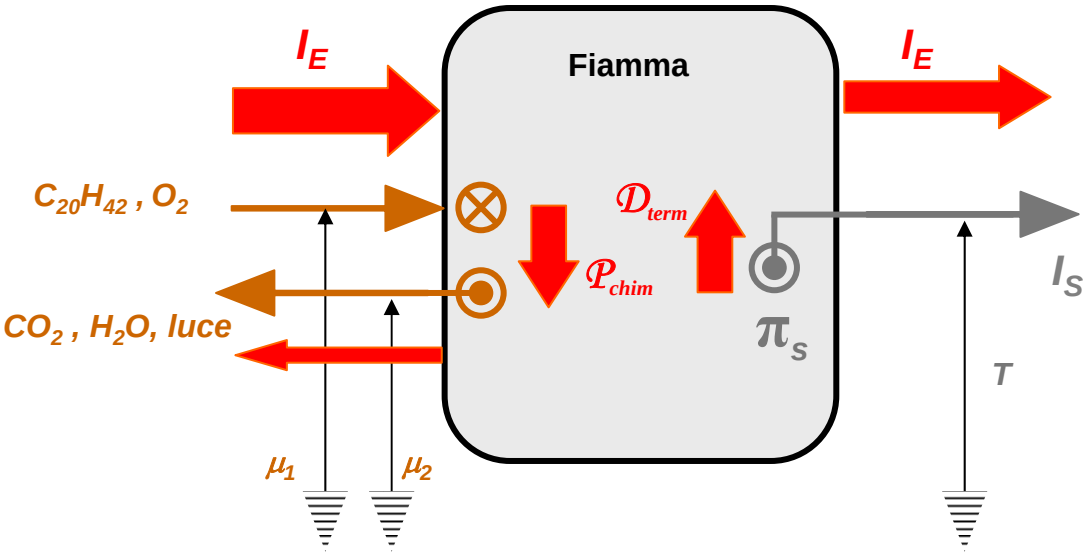
$$2\,H_2 + 1\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

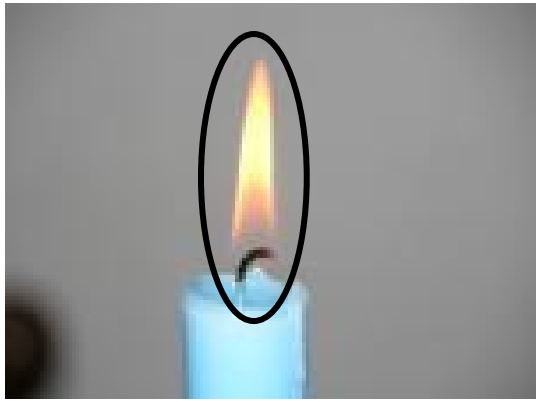
$$\Delta\mu^0 = \left[2(-237\ kJ/mol)\right] - \left[2\cdot 0 kJ/mol + 1\cdot 0 kJ/mol\right] = -474\ \ kJ/mol$$

$$\Delta\mu^0 < 0\ \ kJ/mol$$

Attenzione: questa relazione ci dice che la reazione può avvenire spontaneamente alle condizioni standard: questo non vuol ancora dire che la reazione possa avvenire spontaneamente anche alle condizioni operative scelte. Occorre infatti determinare $\Delta\mu$ tenendo conto della dipendenza del potenziale chimico da temperatura, pressione e concentrazione.

Il diagramma di flusso dell'Energia





http://www.swisseduc.ch/chemie/schwerpunkte/kerze/

$$\mathcal{P}_{chim} = \Delta\mu_R \; I_n$$

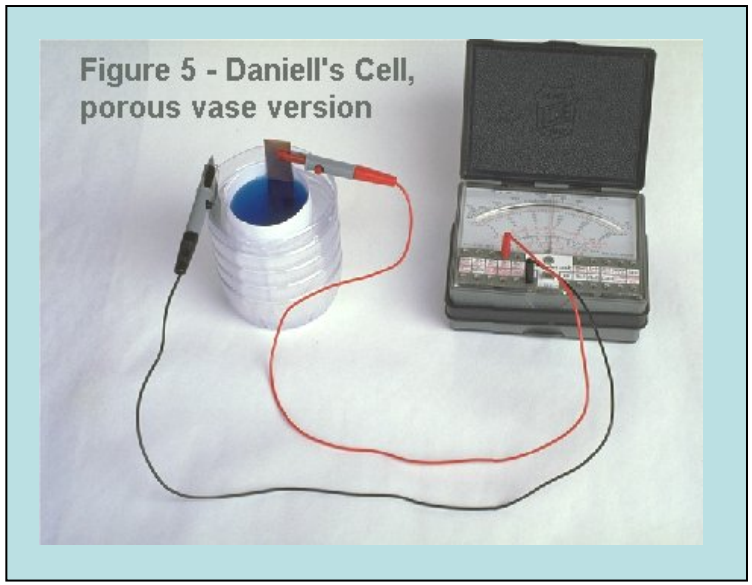
La *potenza chimica* $\mathcal{P}_{chim}$ rappresenta la quantità di energia che la reazione mette a disposizione per unità di tempo.

Nel caso in esame la reazione chimica NON è accoppiata con nessun altro processo e l'energia viene quindi dissipata (produzione di entropia).

Reazioni chimiche accoppiate ad un altro processo

μ^3

Esempio 1: cella elettrochimica Daniell



Un elettrodo di rame è immerso in una soluzione 0,1 M di solfato di rame; un elettrodo di zinco è immerso in una soluzione 0,1 M di solfato di zinco. I due comparti sono separati da un setto poroso.

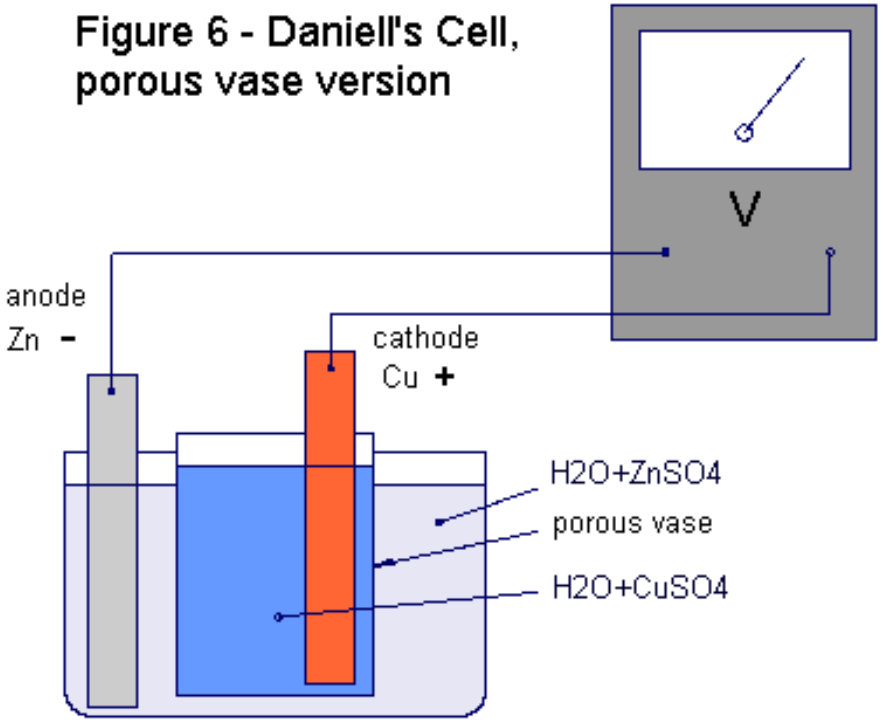
$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$$

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^-$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Rappresentazione schematizzata

Sperimentalmente si osserva che in queste condizioni si instaura una situazione di equilibrio elettro – chimico caratte-rizzata da $\Delta\varphi = 1{,}11$ V.



(disegno tratto da www.funsci.com – Electrochemistry)

Si tratta ora quindi di analizzare il raggiungimento dell'equilibrio per la seguente reazione di ossido – riduzione:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Per i potenziali chimici, dalle considerazioni precedenti sappiamo:

forme stabili

$$\mu_{Cu_{(s)}} = \mu^o_{Cu_{(s)}} = \mu_{Zn_{(s)}} = \mu^o_{Zn_{(s)}} = 0\ kJ/mol$$

dipendenza dalla concentrazione

$$\mu_{Cu^{2+}_{(aq)}} = \mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Cu^{2+}_{(aq)}\right]$$

$$\mu_{Zn^{2+}_{(aq)}} = \mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Zn^{2+}_{(aq)}\right]$$

e quindi per l'insieme della reazione:

$$\Delta\mu_R = \left(\mu_{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mu_{Cu_{(s)}}\right) - \left(\mu_{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mu_{Zn_{(s)}}\right) =$$

$$= \left(\mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Zn^{2+}_{(aq)}\right]\right) - \left(\mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}} + \mu_d \log\left[Cu^{2+}_{(aq)}\right]\right) =$$

$$= \left(\mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} - \mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}}\right) + \mu_d \log\left(\frac{\left[Zn^{2+}_{(aq)}\right]}{\left[Cu^{2+}_{(aq)}\right]}\right) = \Delta\mu^0{}_R$$

nel nostro caso $[Zn^{2+}]=[Cu^{2+}]$

Dato che le soluzioni considerate hanno la medesima molarità (ossia 0,1 M) e che dalle tabelle abbiamo

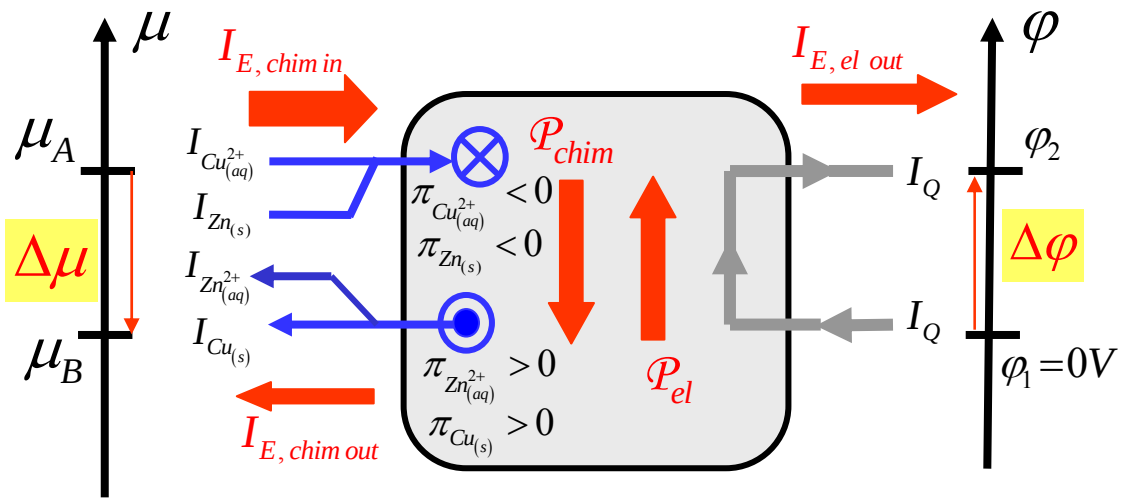
$$\mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}} = 65,52\ kJ/mol \qquad \mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} = -147,03\ kJ/mol$$

per la "spinta" della reazione otteniamo (supponendo di lavorare alle condizioni standard):

$$\left|\Delta\mu_R\right| = \left|\mu^o_{Zn^{2+}_{(aq)}} - \mu^o_{Cu^{2+}_{(aq)}}\right| = \left|-147,03 - 65,52\right|\ kJ/mol$$

$$= 212,57\ kJ/mol$$

Quale relazione lega la variazione del potenziale chimico $\Delta\mu$ e la differenza di potenziale elettrico $\Delta\varphi$ a disposizione?



$$\Delta\mu \;?\leftrightarrow\; \Delta\varphi$$

Rispondiamo a questa domanda utilizzando:

1) l'accoppiamento tra la corrente di sostanza I_n e la corrente elettrica I_Q

$$I_Q = \left(2 \cdot e \cdot N_A\right) I_n = 2\,\mathcal{F}\, I_n$$

dove $\mathcal{F} = 9{,}65\ 10^4$ C/mol è la costante di Faraday

2) la conservazione dell'energia

$$\mathcal{P}_{chim} = \mathcal{P}_{el}$$

Quindi ci aspettiamo, all'equilibrio, una differenza di potenziale elettrico

$$\mathcal{P}_{chim} = I_n \left|\Delta\mu\right| \ , \qquad \mathcal{P}_{el} = I_Q \, \Delta\varphi$$

$$\mathcal{P}_{chim} = \mathcal{P}_{el}$$

$$I_Q = 2 \mathcal{F} I_n$$

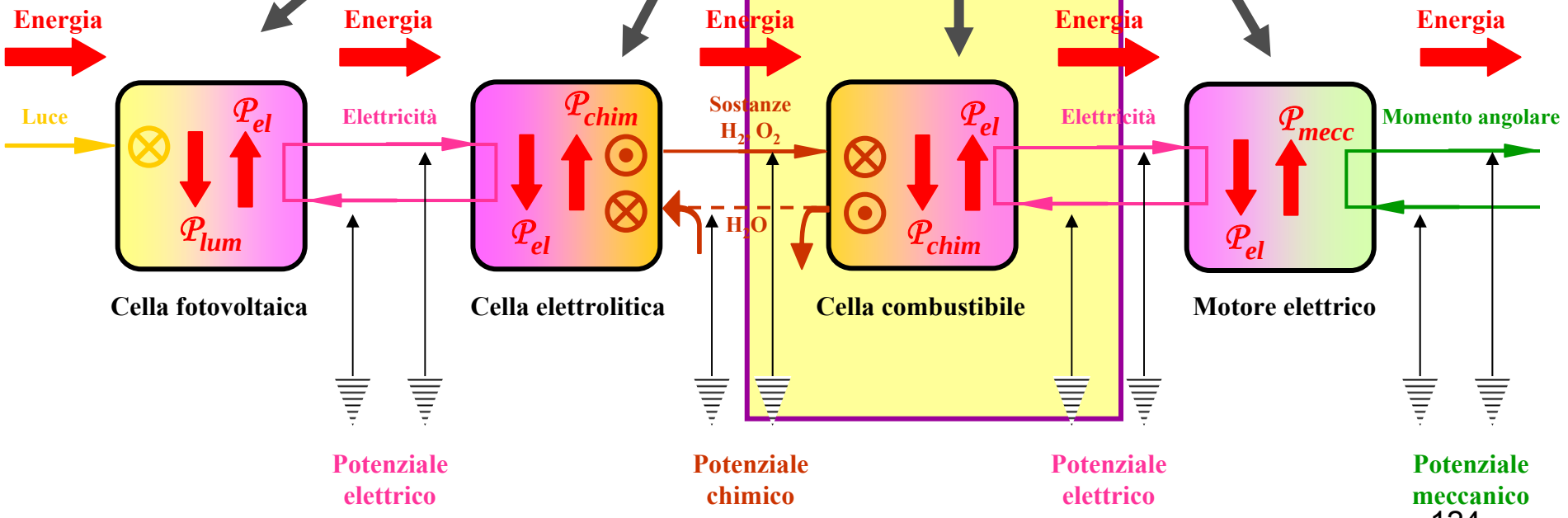
$$I_n \left|\Delta\mu\right| = I_Q \, \Delta\varphi = 2 \mathcal{F} I_n \, \Delta\varphi$$

$$\Delta\varphi = \frac{\left|\Delta\mu\right|}{2\mathcal{F}} = \frac{212{,}57 \ kJ/mol}{2 \cdot 9{,}65 \ 10^4 \ C/mol} = 1{,}10 \ V$$

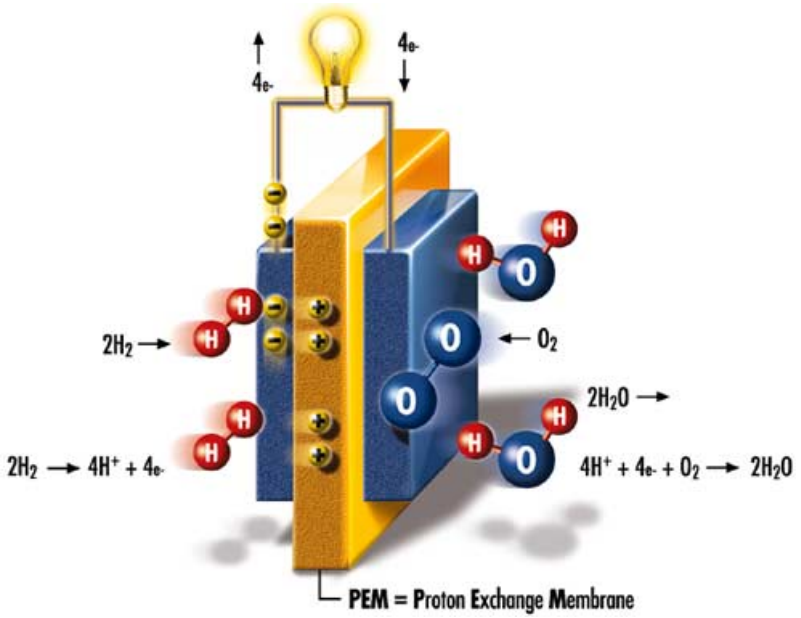
in ottimo accordo con il valore sperimentale.

Esempio 2: la cella a combustibile









La cella a combustibile (immagine: versione H_2 / aria): principio di funzionamento e parti costitutive

$$4H^+ + 1O_2 + 4\,e^- \longrightarrow 2H_2O$$

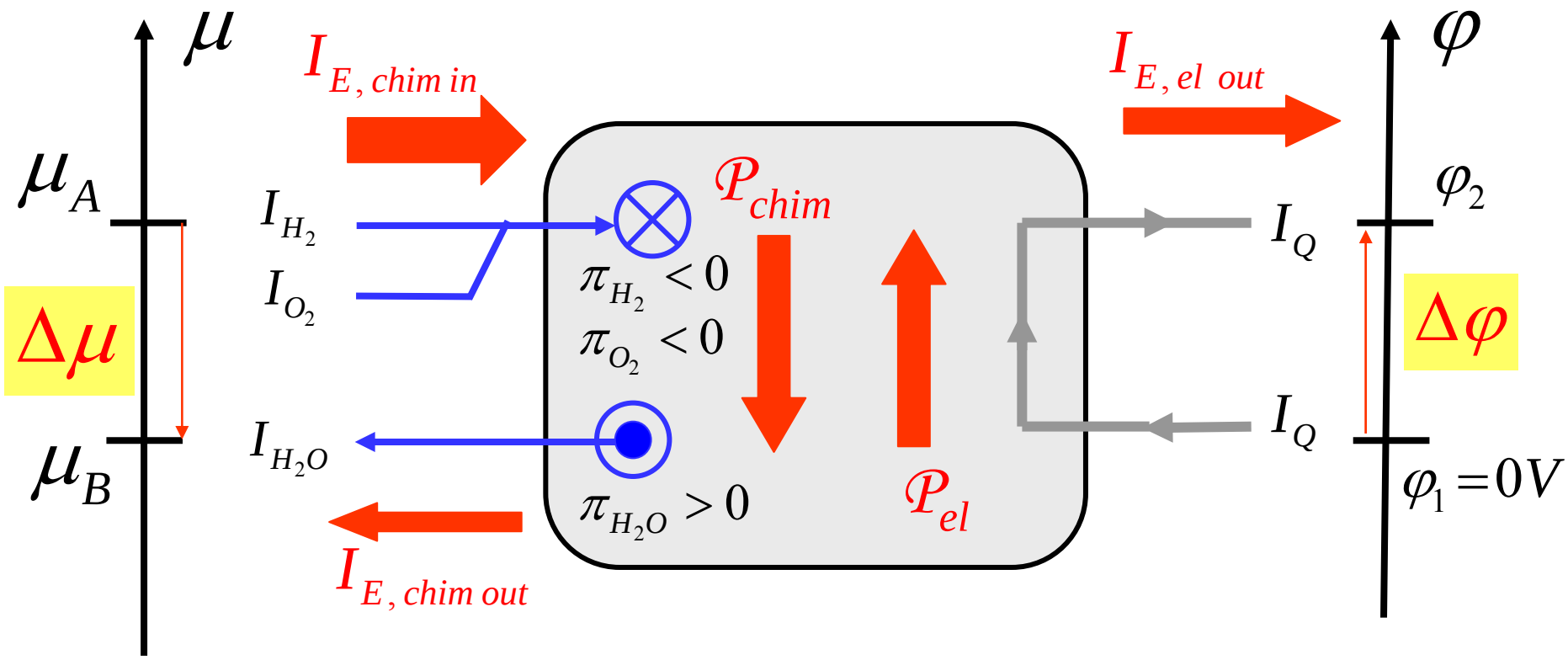
$$2\,H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4\,e^-$$

$$2\,H_2 + 1O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Cella combustibile a diidrogeno ideale (schematizzazione)

μ^3

$$\underbrace{2H_2 + 1O_2}_{A} \longrightarrow \underbrace{2H_2O}_{B}$$



Il valore della differenza di potenziale chimico dipende dalle condizioni in cui si trovano diossigeno e diidrogeno sulla membrana. Ipotesi:

diidrogeno alla pressione standard p^0

diossigeno alla pressione $p = 0{,}21\ p^0$

$$\Delta\mu_R = 2\mu^0{}_{H_2O} - \left(2\mu^0{}_{H_2} + \mu_{O_2}\right) =$$

$$= 2\mu^0{}_{H_2O} - \left(2\mu^0{}_{H_2} + \mu^0{}_{O_2} + \mu_d \log\left[\frac{p_{O_2}}{p^0_{O_2}}\right]\right)$$

$$= \left[2(-237\ \frac{kJ}{mol})\right] - \left[2\cdot 0 + 1\cdot 0 + 5{,}7\ \frac{kJ}{mol}\log[0{,}21]\right]$$

$$= -470\ \ kJ/mol$$

Misurando la differenza di potenziale elettrico, possiamo determinare il *coefficiente di prestazione* ε della cella a combustibile reale:

$$\mathcal{P}_{el} = \varepsilon \, \mathcal{P}_{chim}$$

Sperimentalmente: $\Delta\varphi = 0,64\ V$

Quindi, ricordando:

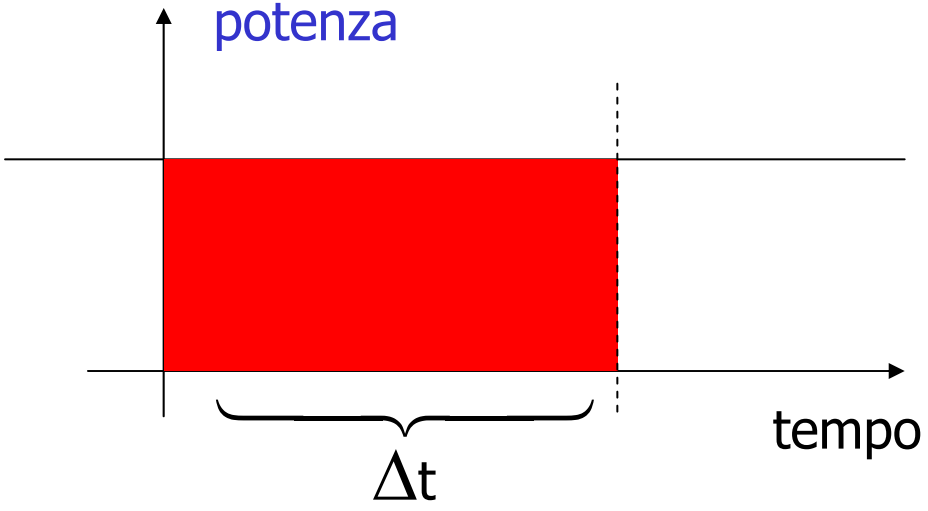
$$\mathcal{P}_{chim} = I_n \left|\Delta\mu\right| \ , \quad \mathcal{P}_{el} = I_Q \, \Delta\varphi \quad e \quad I_Q = 4\,\mathcal{F}\, I_n$$

otteniamo $$I_Q \, \Delta\varphi = 4\,\mathcal{F}\, I_n \, \Delta\varphi = \varepsilon \ I_n \left|\Delta\mu\right|$$

$$\varepsilon = \frac{4\,\mathcal{F}\,\Delta\varphi}{\left|\Delta\mu\right|} = \frac{4 \cdot (9,65\ 10^4\ C/mol)\ 0,64\,V}{470\ kJ/mol} = 0,53$$

Dalla potenza all'energia

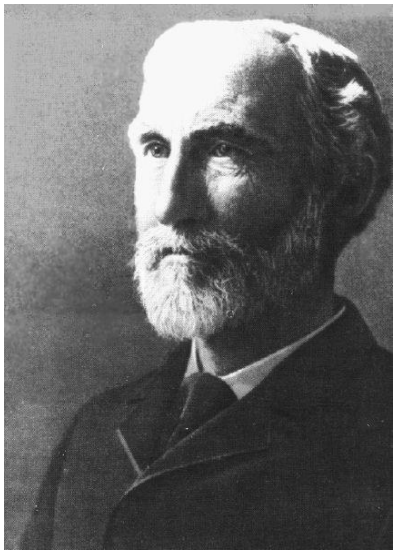
Caso particolare: situazione stazionaria



$$\mathcal{P}_{chim} = \Delta\mu_R \; I_n \qquad \Delta E = \mathcal{P}_{chim}\,\Delta t = \left(\Delta\mu_R \; I_n\right)\Delta t$$



5 Uno sguardo d'assieme

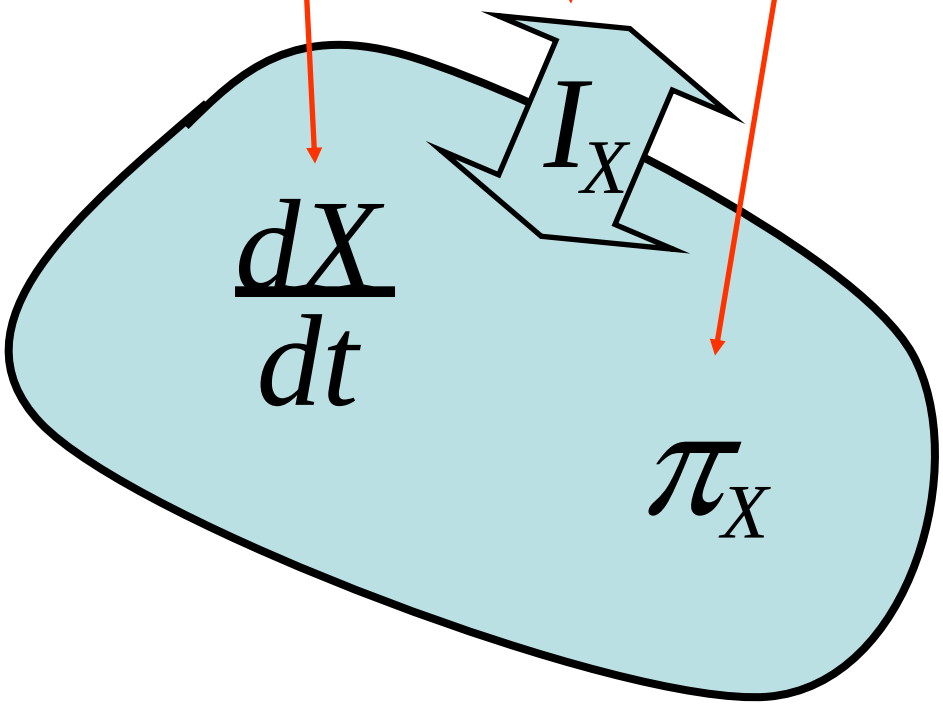


Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

One of the principal objects of practical research…is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity.

Per ogni grandezza estensiva è possibile scrivere una relazione di bilancio della forma:

$$\frac{dX}{dt} = I_X + \pi_X$$



Equazione di bilancio

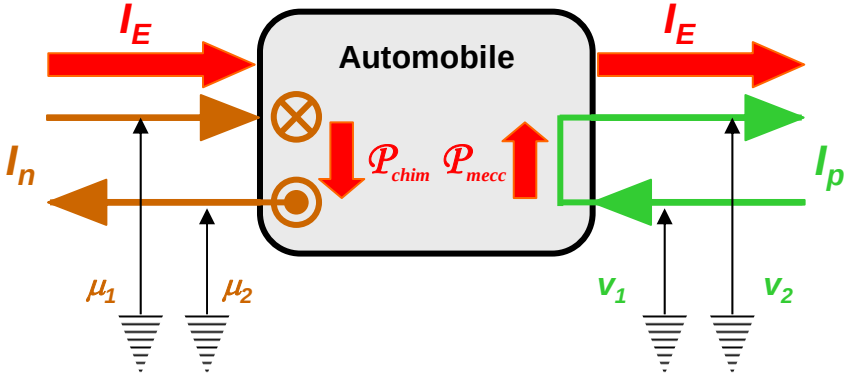
X: misura della grandezza

I_X: misura dell'intensità di corrente

π_X: misura del tasso di produzione/distruzione (o annichilamento)

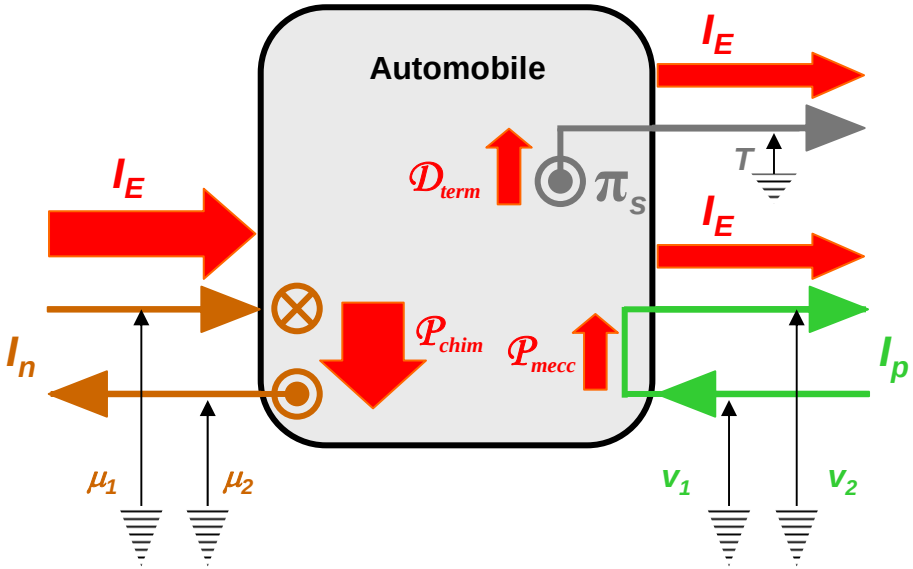
Campo di studio	Grandezza estensiva	Grandezza intensiva	Corrente associata	Trasporto di energia	Scambi di energia
Idraulica	**Volume d'acqua V**	**Pressione P**	Corrente d'acqua I_V	$I_E = I_V \cdot P$	$\mathcal{P} = I_V \cdot \Delta P$
Elettricità	**Carica elettrica Q**	**Potenziale elettrico φ**	Corrente elettrica I_Q	$I_E = I_Q \cdot \varphi$	$\mathcal{P} = I_Q \cdot \Delta \varphi$
Meccanica (traslazioni)	**Quantità di moto p_x**	**Velocità v_x**	Corrente meccanica (traslazioni) I_{px} (o forza F)	$I_E = I_{px} \cdot v_x$	$\mathcal{P} = I_{px} \cdot \Delta v_x$
Meccanica (rotazioni)	**Quantità di moto angolare L_x**	**Velocità angolare ω_x**	Corrente meccanica (rotazioni) I_{Lx} (o momento della forza M_{mecc})	$I_E = I_{Lx} \cdot \omega_x$	$\mathcal{P} = I_{Lx} \cdot \Delta \omega_x$
Termologia	**Entropia S**	**Temperatura assoluta T**	Corrente d'entropia I_S	$I_E = I_S \cdot T$	$\mathcal{P} = I_S \cdot \Delta T$
Chimica	**Quantità chimica n**	**Potenziale chimico μ**	Corrente chimica (o di quantità chimica) I_n	$I_E = I_n \cdot \mu$	$\mathcal{P} = I_n \cdot \Delta \mu$





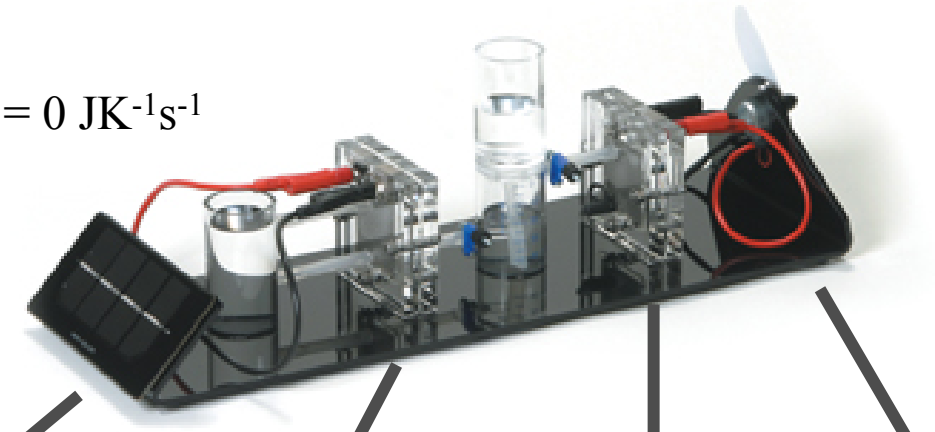
Aspetti dissipativi $\mathcal{D}_{Ter}$ $\varepsilon < 1$ $\pi_s > 0$ Ct s^{-1}
(processi irreversibili)

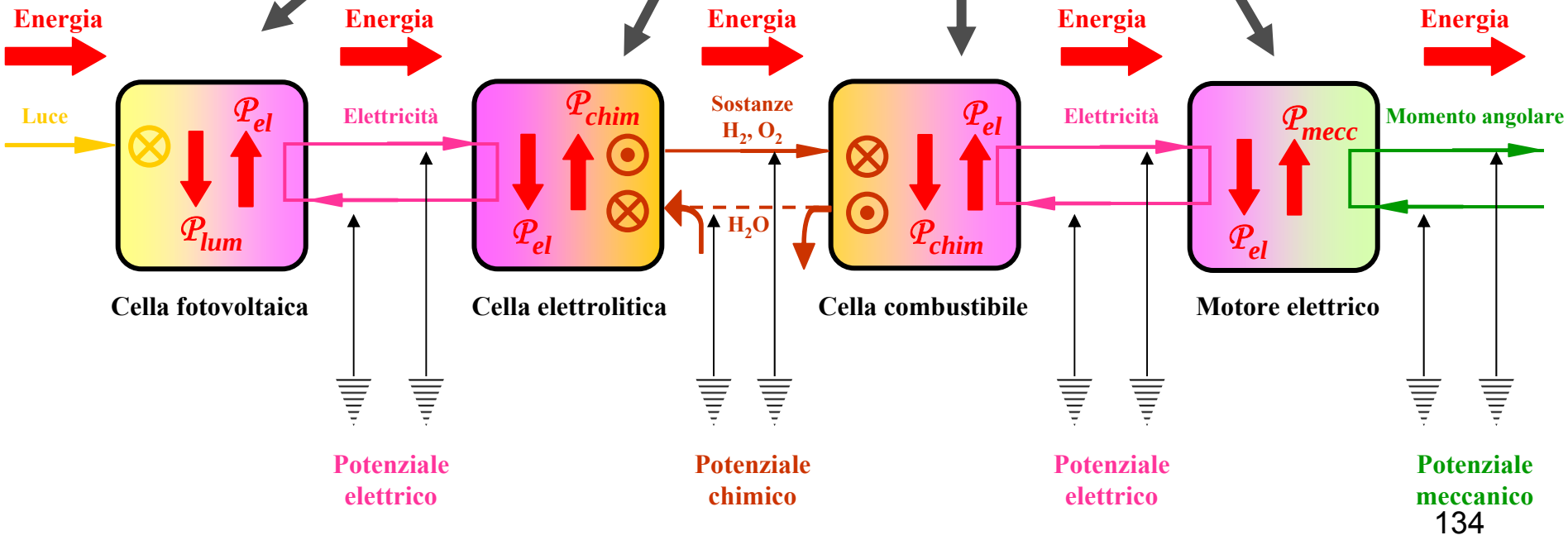




Efficienza del 100 %

Processi reversibili: $\pi_s = 0\ JK^{-1}s^{-1}$





Il potenziale chimico μ



Elemento / Sostanza semplice



Grafite C

$\mu° = 0$ kJmol^{-1}



Azoturo di sodio NaN_3

$\mu° = +91$ kJmol^{-1}



Marmo $CaCO_3$

$\mu° = -1128$ kJmol^{-1}



Diamante C

$\mu° = +3$ kJmol^{-1}

6 C

0 kJmol^{-1}

più stabile

> 0 kJmol^{-1}

altre

varie forme allotropiche

> 0 kJmol^{-1}

< 0 kJmol^{-1}

$$Ca + C + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 1\,CaCO_3$$

Sostanze semplici

Sostanze composte

per

per

μ°
298 K 101 kPa

convenzioni



dipende da

Approssimazione "zero" μ(p,T,c)

$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^0}\right)$$ per (g)

Pressione

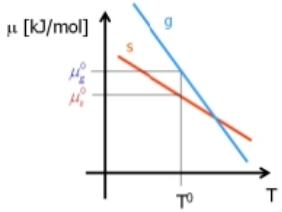
$$\mu_A(p) = \mu_A^0 + \overline{V}_A^0(p - p^0)$$ per (s) e (l)

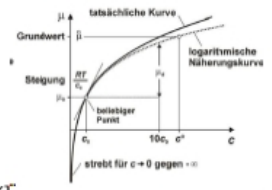
$$\mu_A(T) = \mu_A^0 - \overline{s}_A^0(T - T^0)$$

Temperatura

$$\mu_A(c_A) = \mu_A^0 + RT\ln[A]$$

Concentrazione





determina la

Spinta Δμ

Corrente In

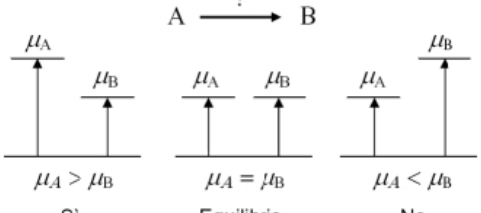
$$I_n = \frac{|\Delta\mu|}{R_{chimica}}$$

Resistenza

dipende da

Catalisi
Superficie di contatto
Temperatura

Casi



esprime

bilancio energetico

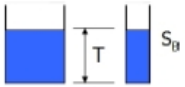
bilancio termico



Energia

Entropia S

Riallocazione



Produzione

$$I_{S(prodotta)} = \frac{\Delta\mu_{(Reazione)}}{T} \cdot I_{n(R)}$$



Energia per portatore

J / mol

Pressione [Pascal]

J / m^3

Potenziale elettrico[Volt]

J / C

Velocità [m/s]

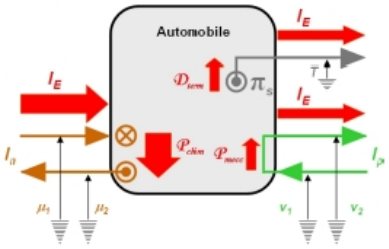
J / Hy

Temperatura [K]

J / Ct

Analogie





P_{chim} [J/s] $= -\Delta\mu\, I_n$

Efficienza ε (0–1)

$$E = \varepsilon E + (1-\varepsilon)E$$

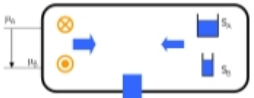
E utilizzata

E dissipata

Pmecc

D_{term}

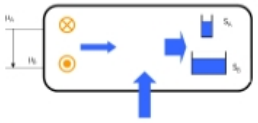
P_{chem}



esotermica



esotermica

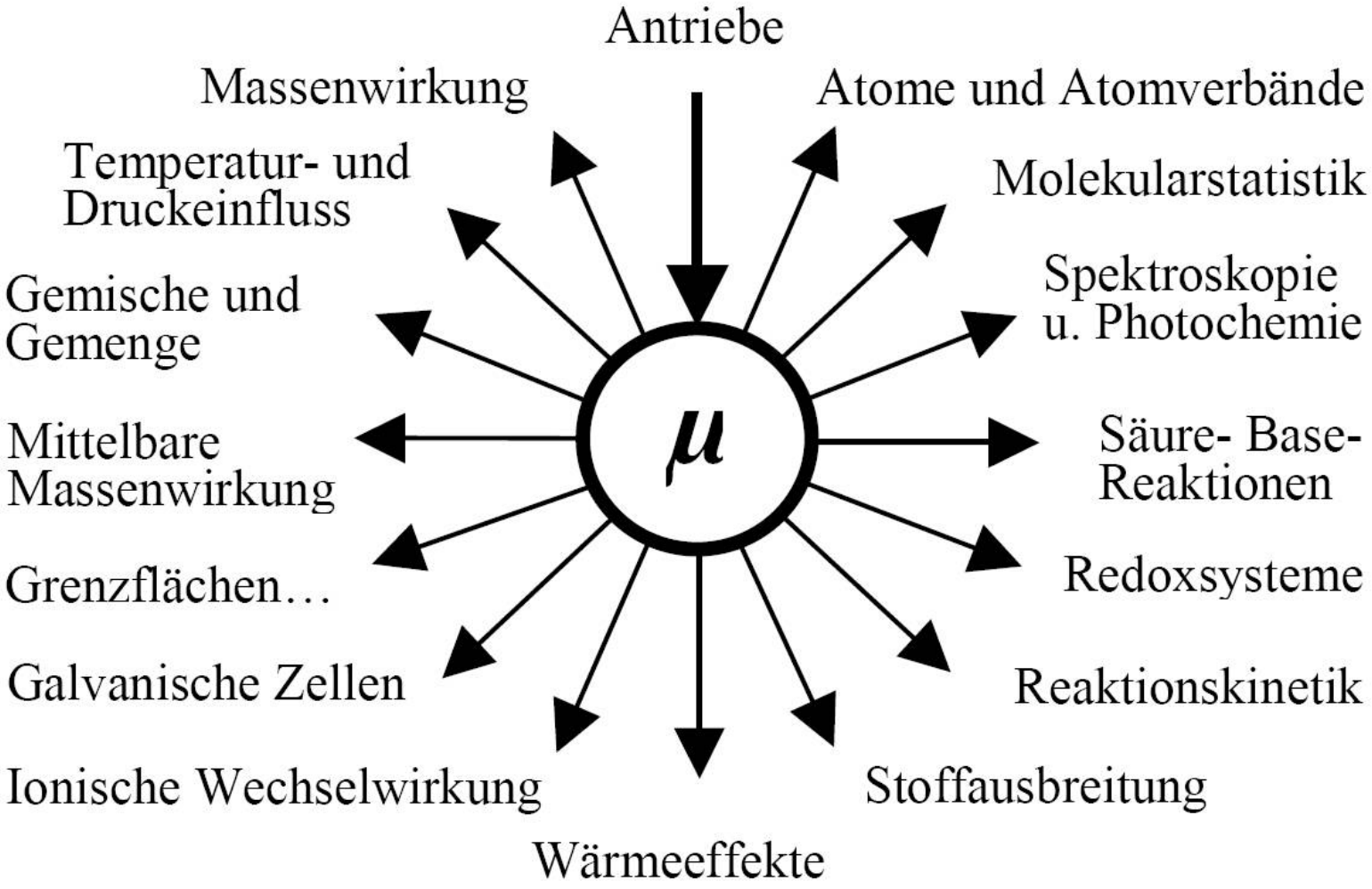


endotermica

Il Potenziale chimico μ



μ^5



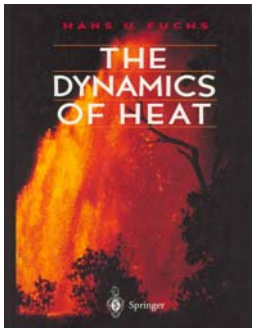
Slide di G. Job

Letteratura sull'argomento ...



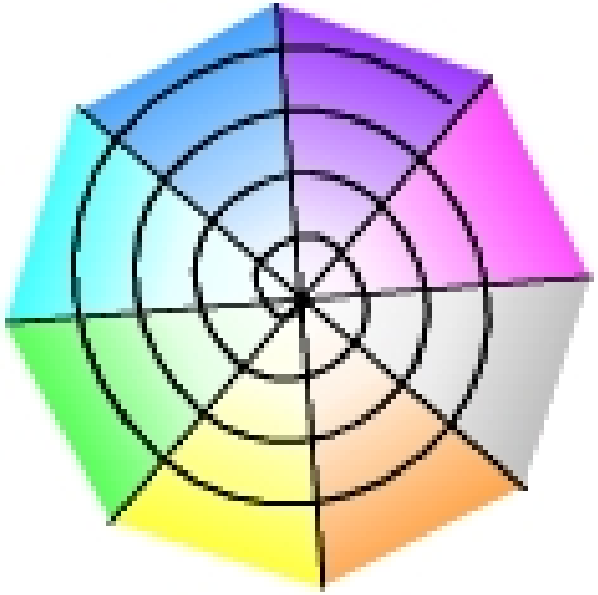
http://www.job-stiftung.de

http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/



H. Fuchs, *The dynamics of heat*, Springer, New York, 1996 (capitolo IV)

N. Hauf, *Corso di Chimica per i licei*, Karlsruhe (dispense postume)



... e adesso si può iniziare …