

ZANICHELLI

James E. Brady
Neil D. Jespersen
Alison Hyslop
Maria Cristina Pignocchino

Chimica.blu

seconda edizione

ZANICHELLI

Capitolo 18

Termodinamica: il motore delle reazioni chimiche

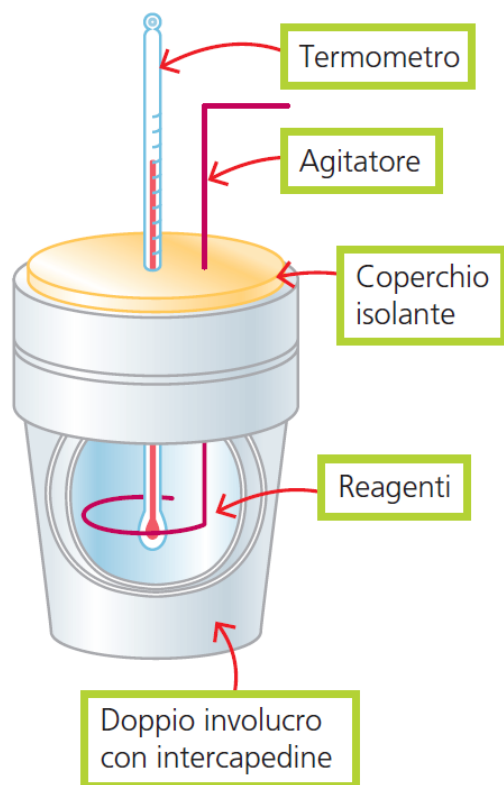
ZANICHELLI

Sommario

1. Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica
2. Le equazioni termochimiche
3. L'entalpia delle trasformazioni
4. Le trasformazioni spontanee
5. L'energia libera e la spontaneità delle reazioni
6. La variazione di energia libera

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

La quantità di calore assorbito o liberato in una reazione chimica è detta **calore di reazione** (q).



Il calore di reazione si misura con il **calorimetro**.

- La variazione di temperatura è condizionata dalla massa del liquido.
- A parità di massa, la variazione di temperatura dipende dalla composizione del liquido.

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

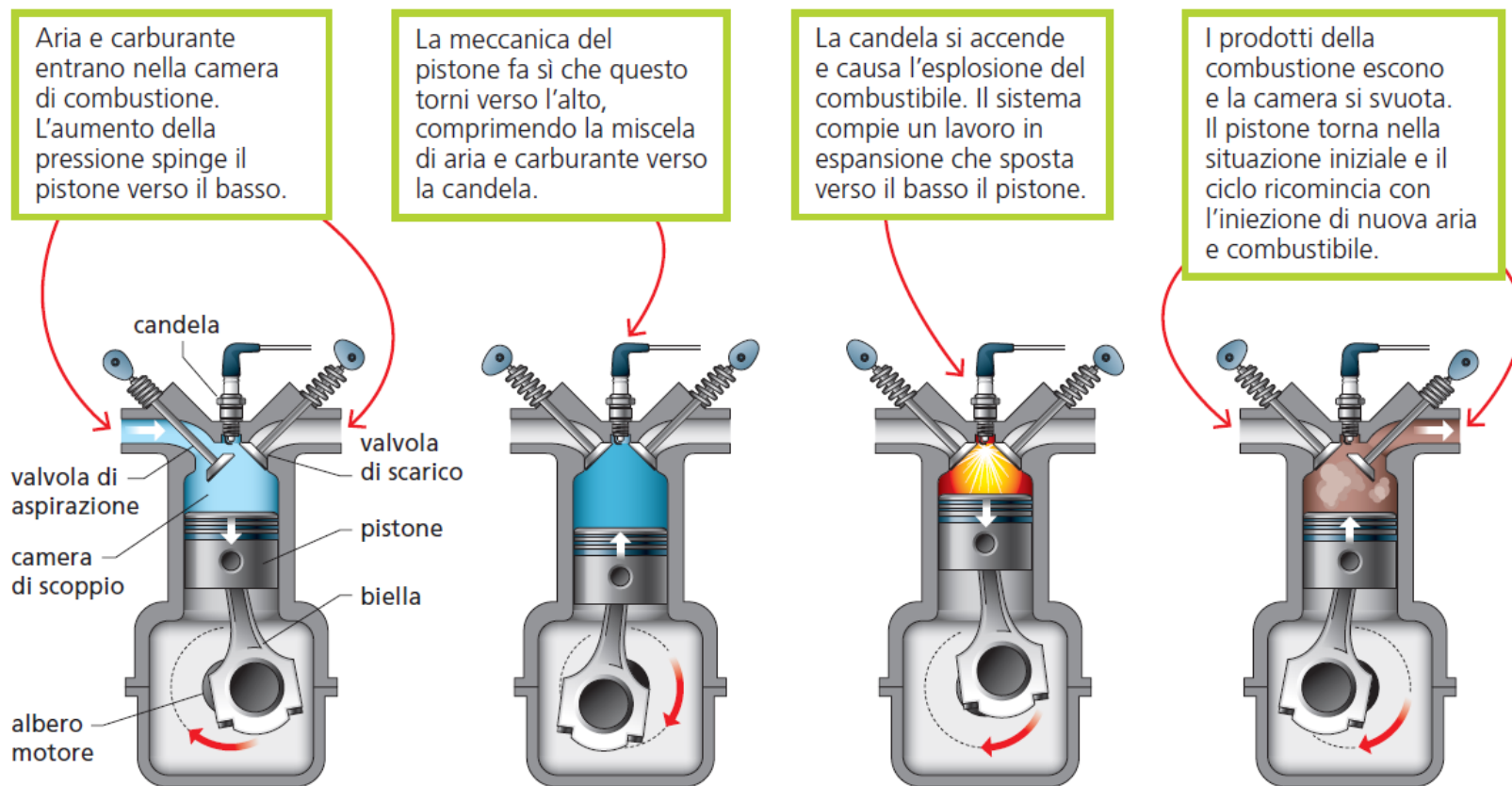
Il **calore specifico**, s , è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C la temperatura di un grammo di una determinata sostanza. Si misura in $\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ ed è una proprietà intensiva.

La **capacità termica**, C , è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C la temperatura di una massa m di sostanza: $C = m s$. È una proprietà estensiva.

$$q = C \Delta t$$

$$q = m s \Delta t$$

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica



Il funzionamento di un motore a scoppio a quattro tempi.

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

Il **lavoro** di espansione compiuto, w , si può calcolare conoscendo la pressione atmosferica e la variazione di volume cui il sistema va incontro:

$$w = - P \Delta V$$

$$\Delta V = V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}}$$

Trasformazione	Variazione di volume	Lavoro	Processo
Espansione	$\Delta V > 0$ (positivo)	$w < 0$ (negativo)	esoergonico (il sistema libera energia nell'ambiente)
Contrazione	$\Delta V < 0$ (negativo)	$w > 0$ (positivo)	endoergonico (il sistema assorbe energia dall'ambiente)

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

Primo principio della termodinamica: il calore di reazione e il lavoro compiuto da un sistema sono equivalenti. L'energia può essere trasferita in vari modi ma non può essere né creata né distrutta.

$$\Delta E = q + w$$

Se il lavoro e/o calore è negativo il sistema libera energia.

Se il lavoro e/o calore è positivo il sistema assorbe energia.

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

Stato di un corpo → composizione, pressione, temperatura e volume.

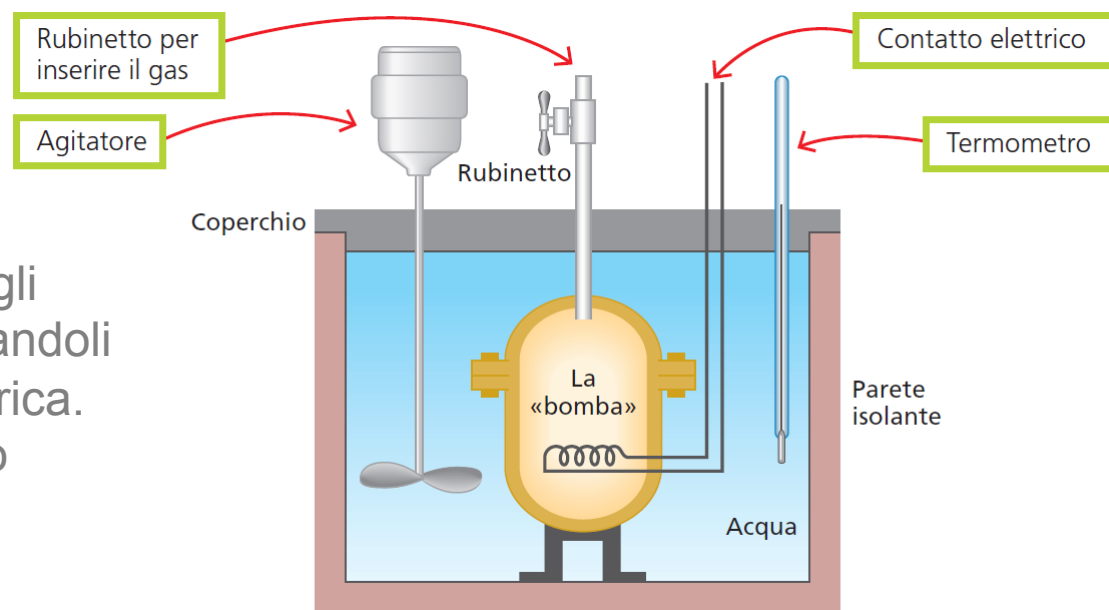
Una **funzione di stato** dipende soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema e non dalle modalità o dal meccanismo con cui esso viene raggiunto. Non può essere misurata in modo assoluto, ma se ne possono misurare le variazioni.

1. q e w (presi singolarmente) *non* sono funzioni di stato, poiché i loro valori dipendono *solo* dal percorso per passare dallo stato iniziale a quello finale;
2. la somma di q e w , ΔE , è una funzione di stato.

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

In un sistema a **volume costante** ($w = 0$), la variazione di energia interna è uguale al calore di reazione.

$$\Delta E = q_V$$



Il contenuto calorico degli alimenti si misura bruciandoli in una bomba calorimetrica. Il calore dell'acqua dello strumento aumenta.

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

In un sistema a **pressione costante**, la variazione di energia interna avviene sotto forma di calore e di lavoro di espansione.

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = q_p - P \Delta V$$

L'**entalpia**, **H**, include sia l'energia interna di un sistema sia il possibile lavoro dovuto alla variazione di volume.

$$\Delta E + P \Delta V = q_p$$

$$\Delta H = q_p$$

$$H = E + PV$$

Il calore di reazione e il primo principio della termodinamica

L'entalpia è una funzione di stato.

$$H = E + PV$$

Variazione di entalpia		Segno algebrico	Tipo di reazione	Scambi di energia
$H_{\text{finale}} > H_{\text{iniziale}}$	$\Delta H > 0$	+	Reazione endotermica	Il sistema assorbe energia dall'ambiente
$H_{\text{finale}} < H_{\text{iniziale}}$	$\Delta H < 0$	-	Reazione esotermica	Il sistema emette energia nell'ambiente

Se una reazione coinvolge soltanto sostanze solide e liquide, i valori di ΔV sono trascurabili e quindi ΔE e ΔH sono sostanzialmente identici.

Le equazioni termochimiche

Il **calore standard di reazione** (ΔH°) è il valore di ΔH di una reazione che si svolge in condizioni standard e in cui il numero effettivo di *moli* delle sostanze coinvolte è specificato dai coefficienti di reazione.

Condizioni standard \rightarrow pressione di **1 bar**, temperatura di **25 °C** (298,15 K), concentrazione **1 M** se in soluzione.



Un'equazione che comprende il valore di ΔH° è chiamata **equazione termochimica**.

Le equazioni termochimiche

Reazione diretta → decorre da sinistra a destra.

Reazione inversa → decorre da destra a sinistra.

Per una reazione inversa, l'entalpia iniziale diventa quella della reazione diretta e viceversa.



LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si usa la bomba calorimetrica per determinare il contenuto energetico di un alimento?**

Quando 1,000 g di olio d'oliva vengono bruciati completamente in atmosfera di ossigeno puro in una bomba calorimetrica, la temperatura dell'acqua nello strumento passa da 22,000 °C a 22,241 °C. La capacità termica del calorimetro è 9,032 kJ °C⁻¹. Quanti kilojoule contiene un grammo di olio d'oliva?

- ▶ **Come si scrive un'equazione termochimica?**

La seguente equazione termochimica si riferisce alla reazione fra idrogeno e ossigeno che produce acqua. Questa reazione è svolta, per esempio, dal batterio *Thermotoga*.



Qual è l'equazione termochimica della reazione che produce 1,000 mol di H₂O?

Le equazioni termochimiche

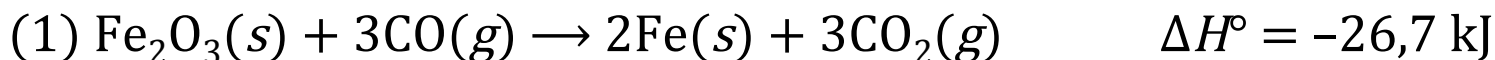
Legge di Hess: il ΔH° complessivo di una qualsiasi reazione che si può svolgere attraverso più stadi è pari alla somma dei ΔH° dei singoli stadi.

Se si dividono o si moltiplicano tutti i coefficienti di un'equazione per un certo fattore, anche ΔH° deve essere diviso o moltiplicato per lo stesso fattore.

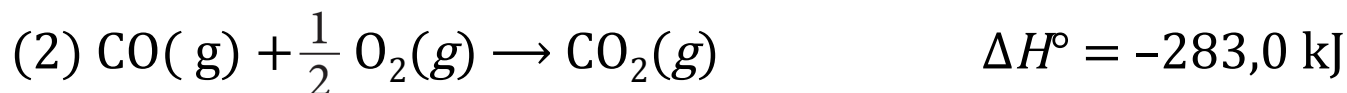
LA CHIMICA CON METODO

► **Come si può utilizzare la legge di Hess?**

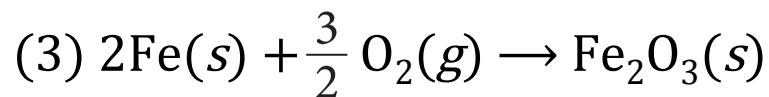
Il monossido di carbonio si usa in metallurgia per rimuovere l'ossigeno dagli ossidi metallici e ottenere, così, il metallo libero. L'equazione termochimica per la reazione fra CO e ossido di ferro(III), Fe₂O₃, è:



L'equazione della combustione di CO è:



Utilizziamo queste due equazioni per calcolare il valore di ΔH° della seguente reazione:



L'entalpia delle trasformazioni

- **Calore standard di combustione (ΔH°_c)** → quantità di calore liberata quando una mole di **combustibile** viene completamente bruciata in atmosfera di ossigeno puro in condizioni standard.
- **Calore standard di formazione (ΔH°_f)** → quantità di calore assorbita o liberata quando una mole della sostanza si forma dai suoi elementi in condizioni standard.
- **Calore di dissoluzione (ΔH_{sol})** → quantità di calore assorbita o liberata, a pressione costante, quando una mole di soluto si scioglie in un solvente per formare una soluzione.

Le trasformazioni spontanee

Una **trasformazione spontanea** è un evento che si realizza senza intervento esterno.

Una volta iniziato, un **evento spontaneo** tende a proseguire fino al termine. Un **evento non spontaneo**, al contrario, può procedere solo fino a quando perdura l'intervento esterno.



Le trasformazioni spontanee

Le trasformazioni spontanee avvengono quando:

- diminuisce l'energia interna (reazione esoergonica);
- aumenta l'entropia.

L'**entropia** (**S**) descrive il numero di modi equivalenti in cui l'energia si può distribuire in un sistema.



Due modi di contare 10 con le banconote.

Sei modi di contare 10 con le monete.

Le trasformazioni spontanee

L'entropia si definisce matematicamente come:

$$S = \frac{H}{T} \left(\text{o l'equivalente } \frac{q_P}{T} \right)$$

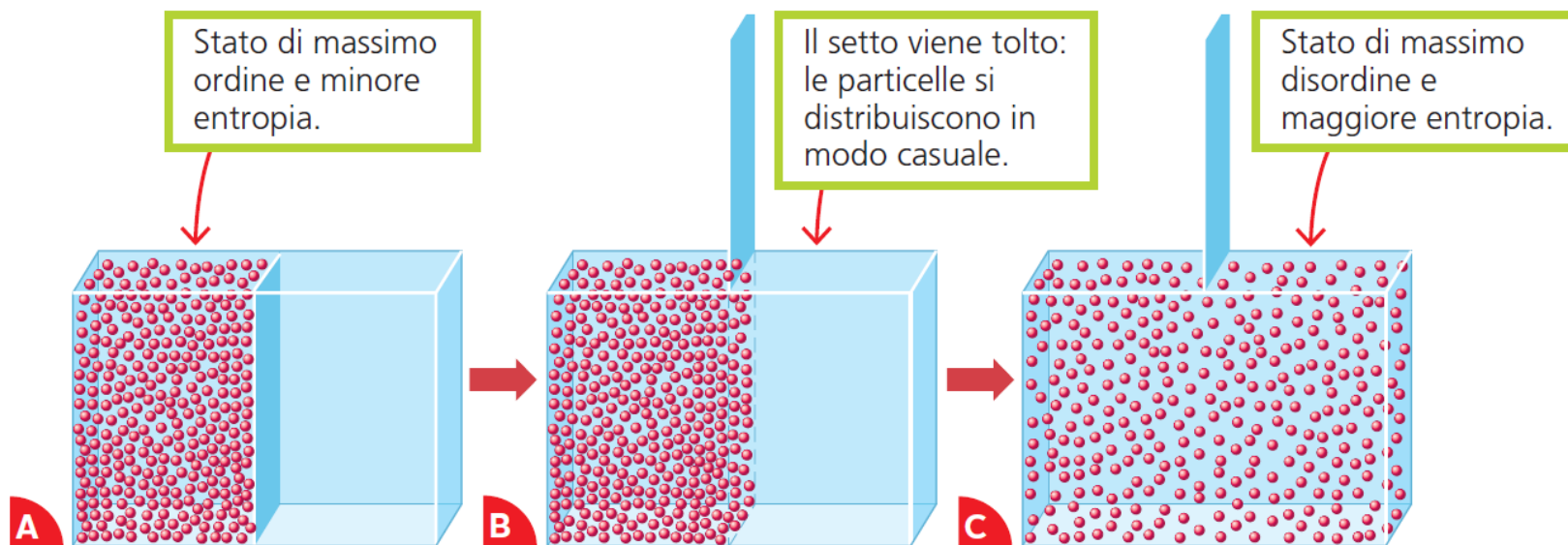
L'entropia è una *funzione di stato*.

Fattori che influenzano l'entropia in modo prevedibile:

1. il volume (dei gas);
2. la temperatura del sistema;
3. lo stato fisico;
4. il numero di molecole coinvolte.

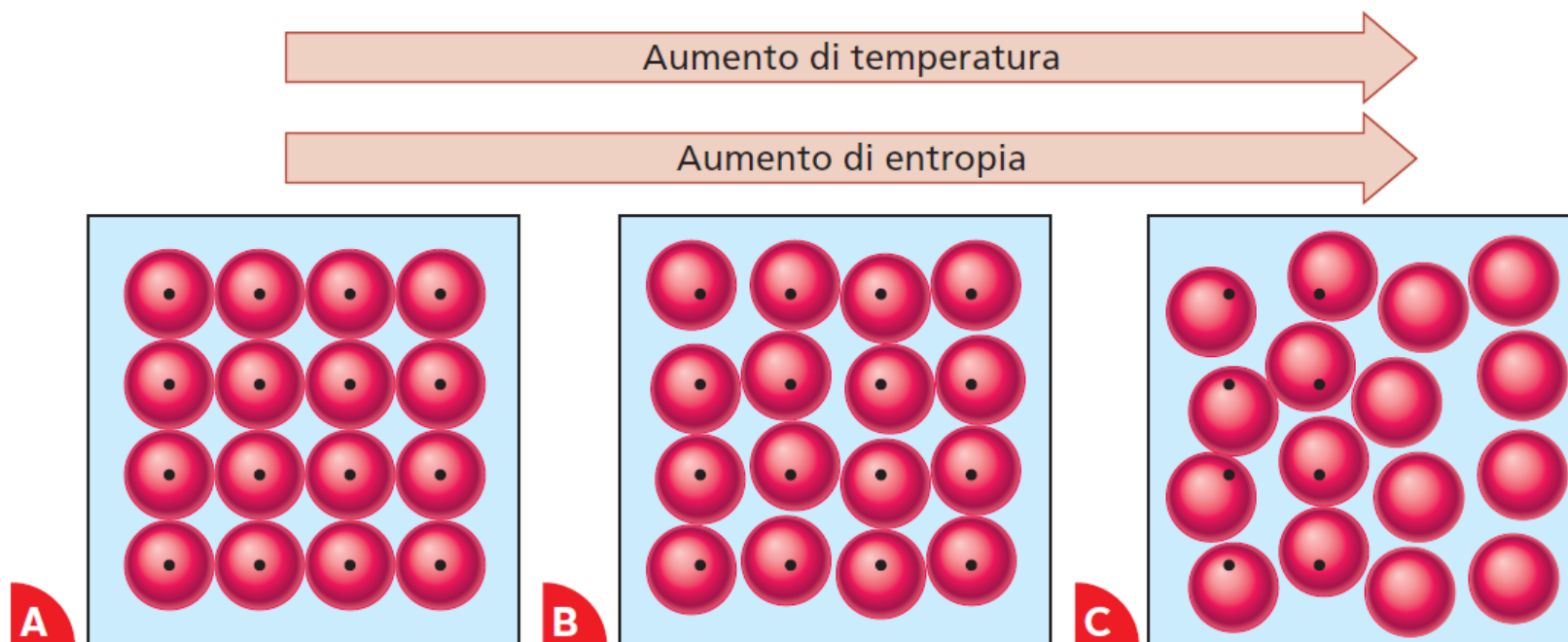
Le trasformazioni spontanee

L'aumento del volume dei gas aumenta l'entropia.



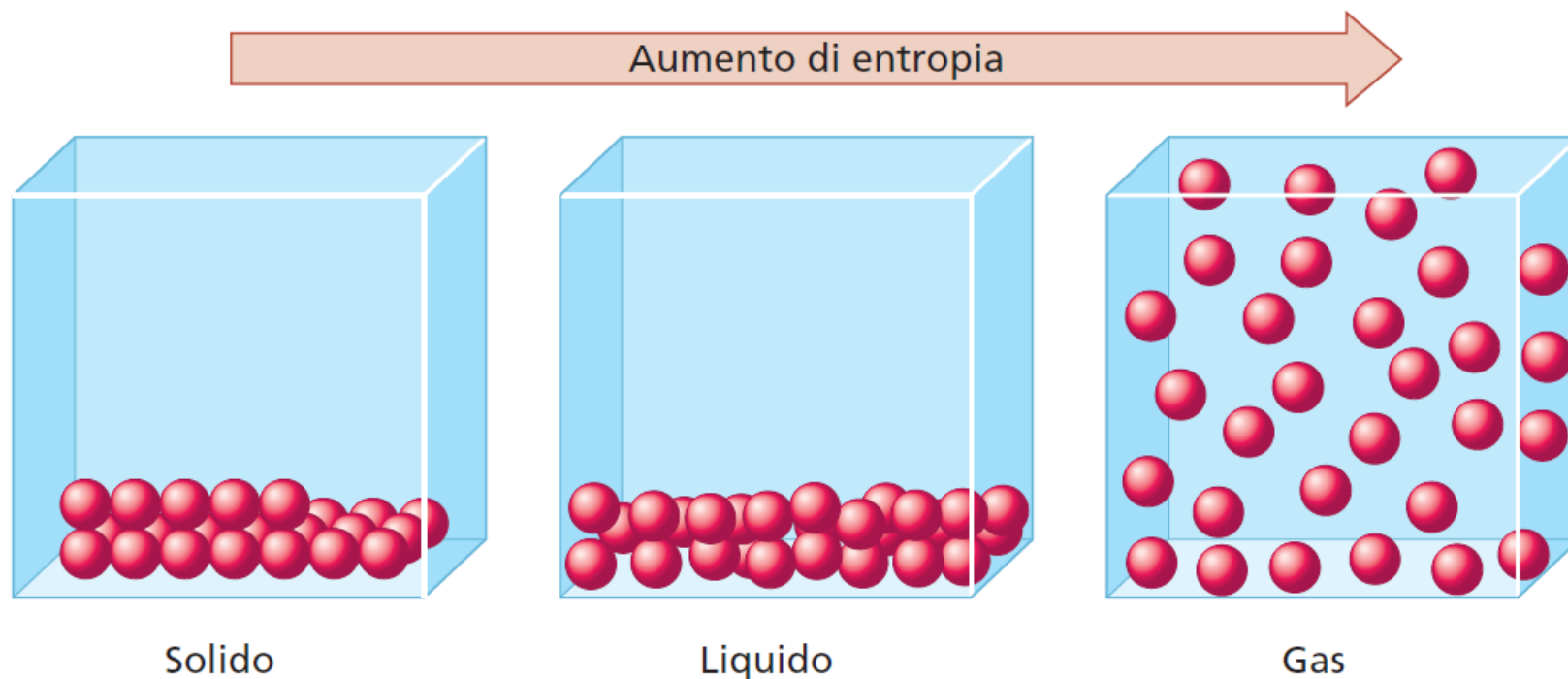
Le trasformazioni spontanee

L'aumento della temperatura del sistema aumenta l'entropia.



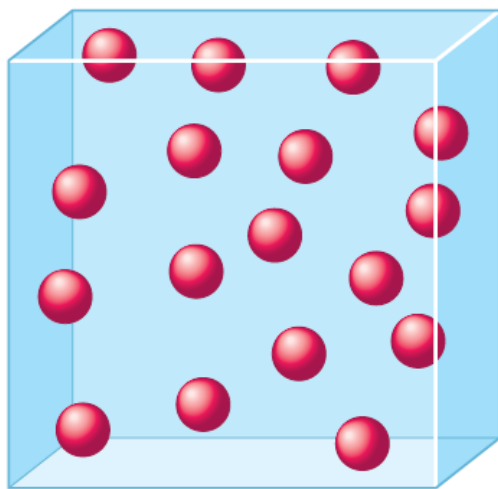
Le trasformazioni spontanee

Un gas ha entropia maggiore di un liquido che, a sua volta, ha entropia maggiore di un solido.

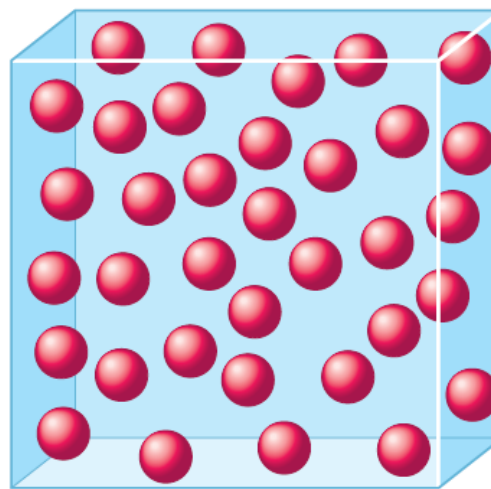


Le trasformazioni spontanee

L'aumento del numero di molecole coinvolte aumenta l'entropia.



Entropia minore



Entropia maggiore

L'energia libera e la spontaneità delle reazioni

Secondo principio della termodinamica: quando nell'universo si realizza un evento spontaneo, si verifica sempre un aumento dell'entropia complessiva ($\Delta S_{\text{totale}} > 0$).

A temperatura e pressione costanti, una trasformazione è spontanea solo se è accompagnata da una diminuzione dell'energia libera del sistema ($\Delta G < 0$).

$$G = H - TS$$

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

L'energia libera e la spontaneità delle reazioni

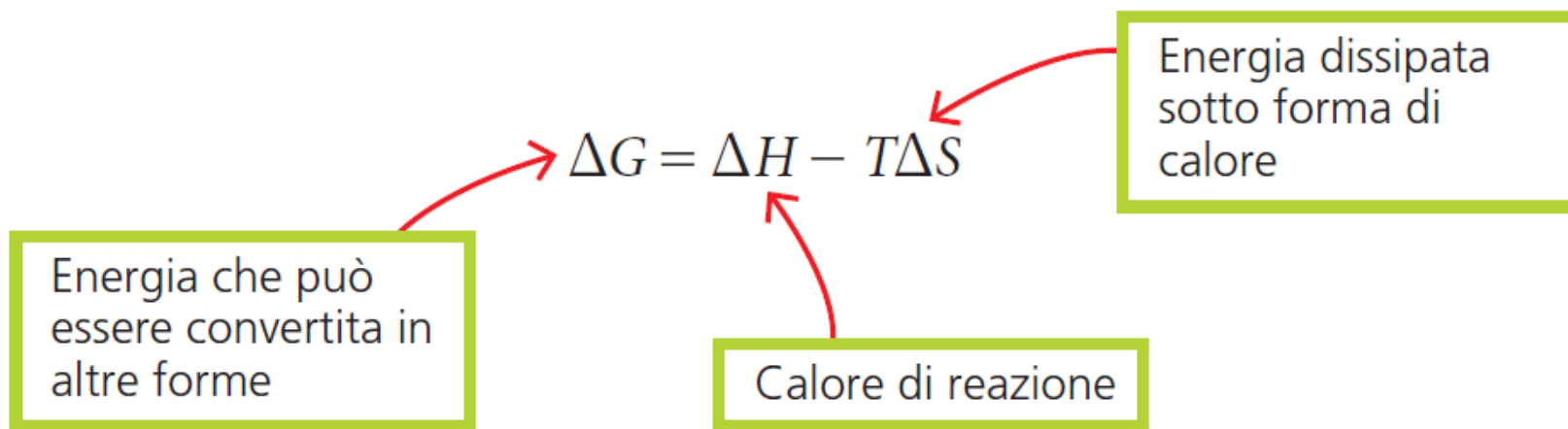
Tre fattori influenzano la spontaneità di una reazione: variazione di entalpia, variazione di entropia, temperatura.

Esempio di reazione	ΔH	ΔS	Segno di ΔG	Spontaneità
Combustione $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$	< 0 La reazione è esotermica.	> 0 Un solido si consuma a favore di un gas: aumenta il disordine.	$(-) - T(+)$ $= -\Delta G < 0$	È spontanea a qualsiasi temperatura.
Fotosintesi (chimicamente è l'inverso di una combustione) $6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ $\Delta H = +2802,5 \text{ kJ/mol}$	> 0 La reazione è fortemente endotermica.	< 0 Da un gas e da un liquido si formano un solido e un gas: l'entropia diminuisce.	$(+) - T(-)$ $= +\Delta G > 0$	Non è spontanea a nessuna temperatura (per la fotosintesi, infatti, occorre il contributo energetico della radiazione solare).
Dissoluzione di nitrato di ammonio in acqua $NH_4NO_3 \longrightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ $\Delta H = +28,2 \text{ kJ/mol}$	> 0 La dissoluzione è endotermica.	> 0 Il reticolo cristallino si smantella e gli ioni passano in soluzione, quindi l'entropia aumenta.	$(+) - T(+)$ $\Delta G < 0$ solo se $\Delta H < T\Delta S$. Questo si verifica ad alte temperature.	È spontanea ad alte temperature.
Condensazione del vapore acqueo $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\Delta H = -43,9 \text{ kJ/mol}$	< 0 La condensazione è un fenomeno esotermico.	< 0 L'entropia diminuisce.	$(-) - T(-)$ $\Delta G < 0$ solo se $\Delta H > T\Delta S$. Questo si verifica a basse temperature.	È spontanea a basse temperature. Infatti la condensazione del vapore avviene solo in ambienti freddi.

La variazione di energia libera

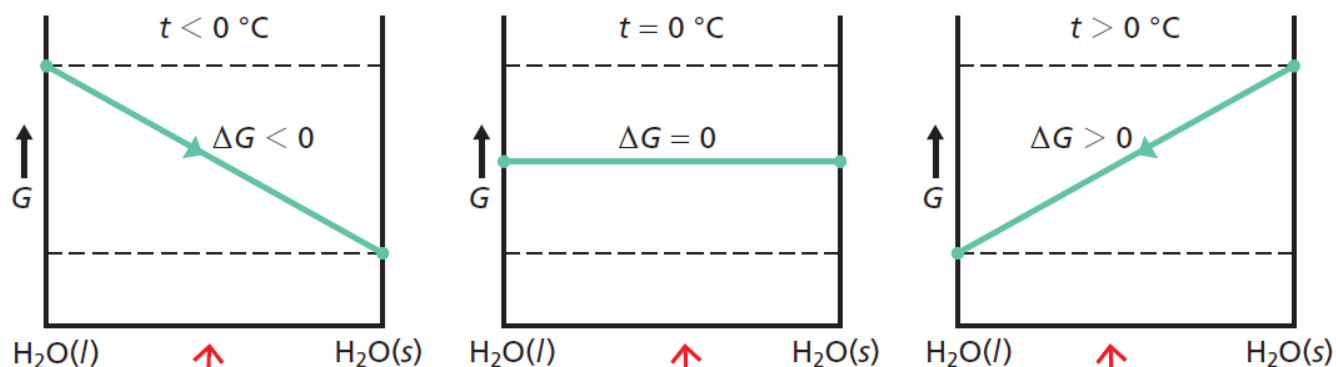
L'energia liberata da una reazione spontanea è spesso usata per compiere un lavoro.

In qualsiasi trasformazione chimica o fisica non è mai possibile recuperare il 100% dell'energia e trasformarla in lavoro.



La variazione di energia libera

Quando un sistema è in uno stato di equilibrio dinamico,
 $G_{\text{prodotti}} = G_{\text{reagenti}}$ e $\Delta G = 0$.



L'energia libera diminuisce fino a quando H_2O è completamente solida.

L'equilibrio ghiaccio-liquido esiste per qualsiasi rapporto di solido e liquido.

Per la solidificazione $\Delta G > 0$. La fusione è spontanea e avviene fino a quando H_2O è completamente in forma liquida.

La chimica in Agenda

L'efficienza energetica è il rapporto tra l'energia utilizzabile in uscita e l'energia in ingresso che caratterizza un certo sistema. L'energia in ingresso può essere chimica, elettrica, meccanica, calore o luce.

$$\eta = \frac{E_{\text{uscita}}}{E_{\text{ingresso}}}$$

La fotosintesi è la principale reazione che trasforma l'energia solare in energia chimica e ha un'efficienza energetica che oscilla dal 3% al 6%.

Altre fonti di energia pulita hanno valori di efficienza vari:

fonte di energia	efficienza energetica %, $\eta\%$
biomassa	3-6%
vento	37%
idroelettrico	35%
fotovoltaico	35%