

**ZANICHELLI**

Giuseppe Valitutti

Marco Falasca

Patrizia Amadio

# Lineamenti di chimica

**ZANICHELLI**

Capitolo 14

# La termodinamica

**ZANICHELLI**

# Sommario

1. I sistemi scambiano energia con l'ambiente
2. Trasformazioni esotermiche e trasformazioni endotermiche
3. La combustione produce calore
4. Il primo principio della termodinamica
5. Perché avvengono le reazioni chimiche?
6. L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

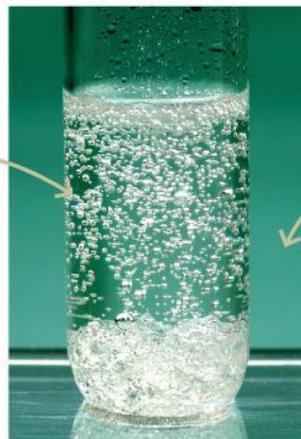
# I sistemi scambiano energia con l'ambiente

La **termodinamica** studia i *trasferimenti di energia* che interessano la materia.

La **termochimica** è il settore della termodinamica che studia gli *scambi di calore* che avvengono *durante una reazione chimica*.

Il **sistema** è la porzione di materia oggetto di studio.

Il sistema è formato da tutti i reagenti e prodotti nella provetta.



L'ambiente è ciò che circonda il sistema che stiamo studiando.

L'Universo è l'unione di sistema + ambiente.

# I sistemi scambiano energia con l'ambiente

Il sistema può essere:

1. **aperto**: scambia con l'ambiente *sia materia sia energia*
2. **chiuso**: scambia con l'ambiente *soltanto energia*
3. **isolato**: non scambia con l'ambiente *né materia né energia*.



# Trasformazioni esotermiche e trasformazioni endotermiche

**Reazioni esotermiche:** trasferiscono calore dal sistema all'ambiente

**Reazioni endotermiche:** assorbono calore dall'ambiente

30 °C

25 °C

20 °C

si aggiunge  $\text{NaOH}_{(s)}$

si aggiunge  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$

acqua a temperatura ambiente

**REAZIONE ESOTERMICA**  
L'aggiunta di NaOH fa aumentare la temperatura della soluzione, che scalda a sua volta l'ambiente circostante.

**REAZIONE ENDOTERMICA**  
Dopo l'aggiunta di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la soluzione si raffredda e il calore si trasferisce dall'ambiente circostante al sistema.

# Trasformazioni esotermiche e trasformazioni endotermiche

A livello microscopico:

- l'**energia termica** di un corpo è la somma dell'energia cinetica di tutte le sue particelle
- l'**energia chimica** di un corpo è l'energia potenziale immagazzinata nei legami chimici delle sue particelle.

In tutte le **reazioni esotermiche** avviene la *trasformazione di energia chimica in energia termica*.

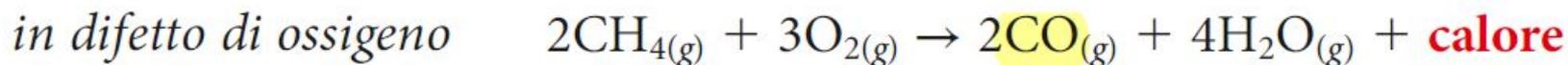
In tutte le **reazioni endotermiche** (più rare) avviene la *trasformazione di energia termica in energia chimica*.

# La combustione produce calore

La **combustione** è una reazione esotermica tra due sostanze molto reattive che si dicono **combustibile** e **comburente**.

Di solito, il combustibile contiene carbonio e/o idrogeno, il comburente contiene atomi molto elettronegativi (N, O, F).

Il rapporto tra combustibile e comburente influenza il prodotto della combustione.



# La combustione produce calore

Per studiare le reazioni di combustione si usa la **bomba calorimetrica**.

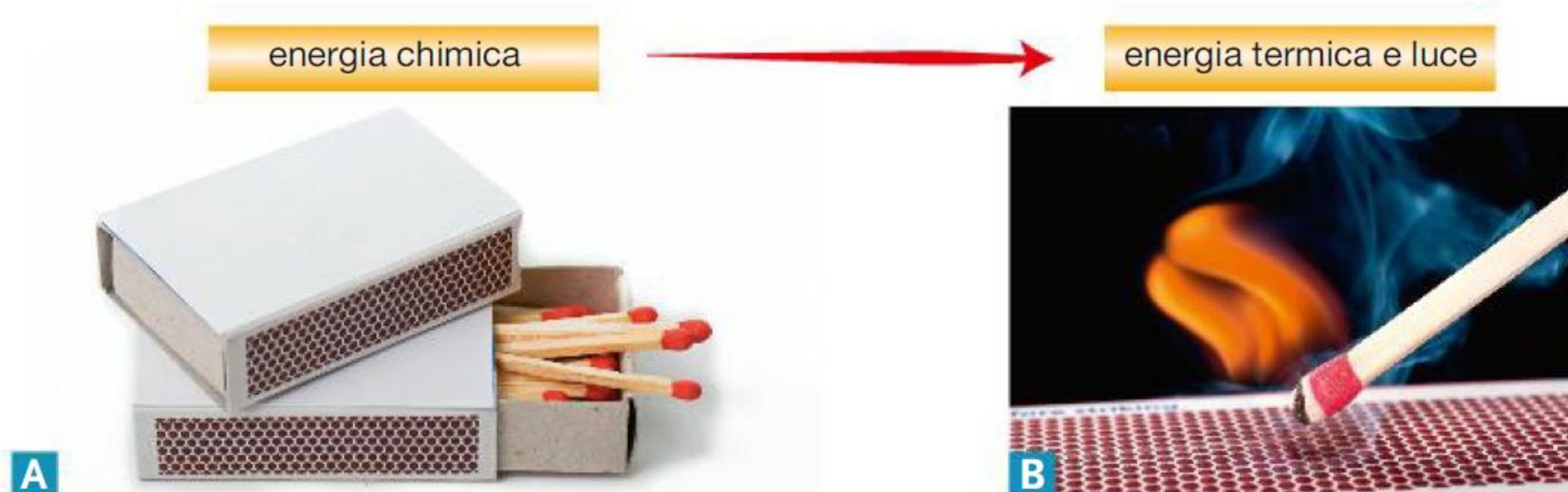
Il **potere calorifico** è il rapporto tra il calore liberato durante la combustione, a pressione costante, e la massa del combustibile.

Combustibili – Fattori nutritivi	Potere calorifico		
	kJ/g	kcal/100 g	kcal/g
idrogeno, H <sub>2</sub>	120	—	—
metano, CH <sub>4</sub>	50	—	—
benzina	46	—	—
alcol etilico	26,5	630	6,3
grassi	38	909	9,1
amido (zuccheri)	16	383	3,8
proteine	17	407	4,1



# Il primo principio della termodinamica

**Primo principio della termodinamica:** l'energia può essere convertita da una forma all'altra, ma non può essere né creata né distrutta.



# Il primo principio della termodinamica

Il calore ( $Q$ ) non è l'unico modo per trasferire energia: un sistema può anche cedere o assorbire energia sotto forma di **lavoro** ( $W$ ).

**Trasformazioni esoergoniche:** rilasciano energia, sotto forma di calore o di lavoro.

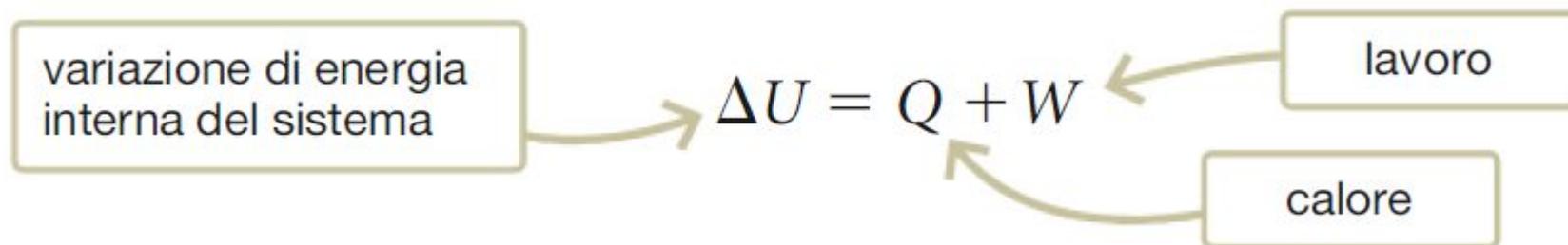
**Trasformazioni endoergoniche:** assorbono energia, sotto forma di calore o di lavoro.

Sia il calore sia il lavoro sono forme di *energia in transito*.  
Ciò che si accumula, invece, è l'*energia interna*.

# Il primo principio della termodinamica

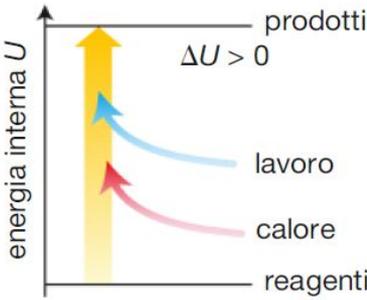
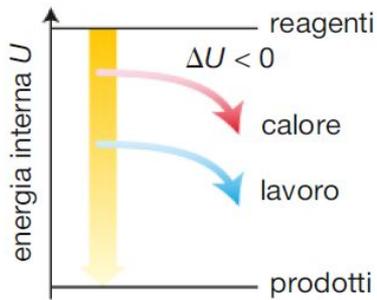
L'**energia interna** ( $U$ ) di un sistema è una grandezza estensiva che corrisponde alla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale di tutte le particelle che compongono il sistema.

Non si può misurare il valore assoluto  $U$  di un sistema, ma è possibile calcolare la variazione  $\Delta U$  ( $U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$ ).



# Il primo principio della termodinamica

I flussi di energia *in uscita* dal sistema assumono valore *negativo*, mentre quelli *in entrata* assumono valore *positivo*.

Aumento di energia interna $U$	Diminuzione di energia interna $U$
Il sistema assorbe 70 kJ di calore, segno (+); 15 kJ di lavoro sono fatti sul sistema, segno (+). La sua energia interna aumenterà di 85 kJ e la variazione di energia interna sarà positiva ( $\Delta U > 0$ ).	30 kJ di calore sono emessi dal sistema, segno (-); 20 kJ di lavoro sono fatti dal sistema, segno (-). Il sistema perderà 50 kJ di energia interna e la variazione di energia interna sarà negativa ( $\Delta U < 0$ ).
Variazione di energia interna: $\Delta U = +70 \text{ kJ} + (+15 \text{ kJ}) = +85 \text{ kJ}$	Variazione di energia interna: $\Delta U = -30 \text{ kJ} + (-20 \text{ kJ}) = -50 \text{ kJ}$
	

# Perché avvengono le reazioni chimiche?

Alcune reazioni hanno elevata tendenza ad avvenire, mentre altre no.

La facilità con cui avviene una reazione dipende da:

- tendenza a formare **legami più forti**
- tendenza a formare sistemi con **maggior disordine (entropia)**.

# Perché avvengono le reazioni chimiche?

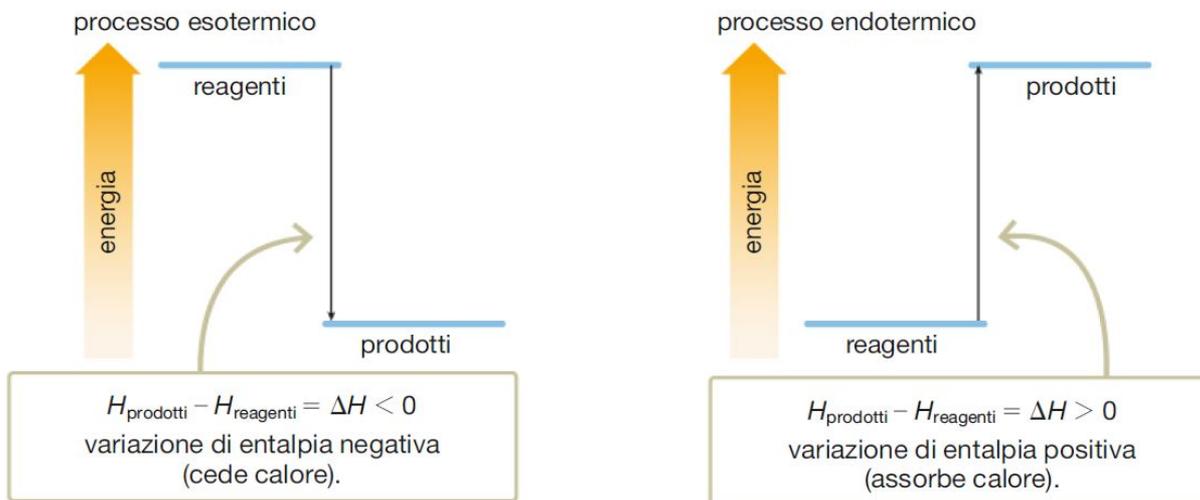
L'energia liberata nelle reazioni esotermiche è dovuta alla formazione di **legami chimici più forti** (cioè a più bassa energia potenziale) di quelli dei reagenti. I prodotti saranno più *stabili* dei reagenti, cioè più in basso nella scala di reattività chimica.

L'**entalpia** ( $H$ ) è il livello di energia potenziale delle sostanze.

# Perché avvengono le reazioni chimiche?

**Reazioni esotermiche:** l'entalpia diminuisce ( $\Delta H < 0$ ) e il sistema cede calore all'ambiente ( $Q = -\Delta H$ ).

**Reazioni endotermiche:** l'entalpia aumenta ( $\Delta H > 0$ ) e il sistema assorbe calore dall'ambiente ( $Q = +\Delta H$ ).



# Perché avvengono le reazioni chimiche?

Alcuni processi, come la dispersione di un solvente in un soluto, provocano un **aumento del disordine** al livello microscopico. Viceversa in altri, come la solidificazione, si ha un aumento dell'ordine microscopico.

L'**entropia (S)** è la grandezza fisica che misura il disordine di un sistema.

È una quantità sempre positiva: soltanto la sua variazione, che si verifica durante una trasformazione o una reazione, può assumere valori negativi.

Fase	S
solida	43
liquida	65
gassosa	209

# L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

La tendenza a formare legami più forti ( $\Delta H < 0$ ) e la tendenza a formare sistemi con maggior disordine ( $\Delta S > 0$ ) sono esigenze contrapposte.

L'**energia libera (G)** dipende dall'entalpia, dalla temperatura assoluta e dall'entropia del sistema.

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

Una qualsiasi trasformazione chimica o fisica risulta spontanea se  $\Delta G < 0$ .

# L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

Segno di $\Delta H$	Segno di $\Delta S$	Segno di $-T\Delta S$	Segno di $\Delta G$	Esempio di reazione	Spiegazione della reazione
-	+	-	-	$2\text{H}_2\text{O}_{2(l)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	La reazione è <b>spontanea a tutte le temperature</b> , perché la variazione $\Delta G$ è sempre negativa.
-	-	+	-/+	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	La reazione è <b>spontanea a temperature basse</b> . A temperature alte è spontanea la reazione opposta, cioè la decomposizione del cloruro di ammonio.
+	+	-	-/+	$\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightarrow 2\text{HI}_{(g)}$	La reazione è <b>spontanea ad alta temperatura</b> . A bassa temperatura diventa spontanea la reazione opposta.
+	-	+	+	$3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{O}_{3(g)}$	$\Delta G$ è sempre positiva. A tutte le temperature è <b>spontanea la reazione opposta</b> , ossia la decomposizione dell'ozono.