

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 NH_4Cl , 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*.

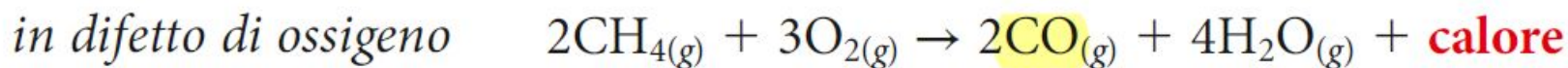
In tutte le **reazioni endotermiche** (più rare) avviene la *trasformazione di energia termica in energia chimica*.

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**.

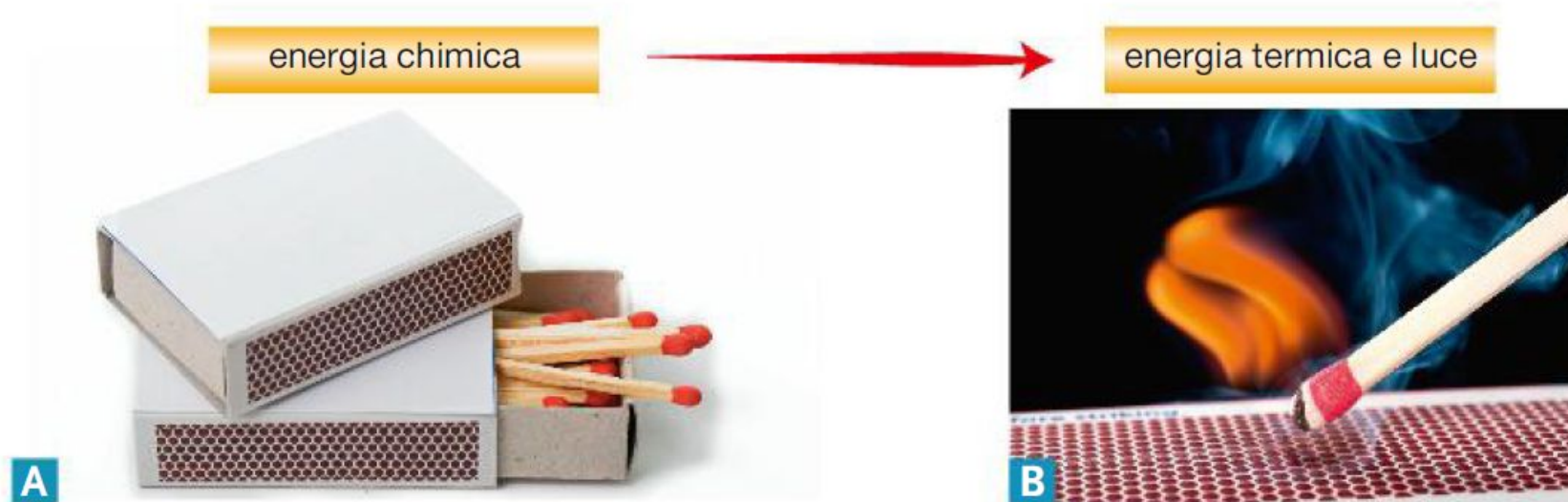
Il **potere calorifico** è il rapporto tra il calore liberato durante la combustione, a pressione costante, e la massa del combustibile.

Combustibili – Fattori nutritivi	Potere calorifico		
	kJ/g	kcal/100 g	kcal/g
idrogeno, H ₂	120	—	—
metano, CH ₄	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.

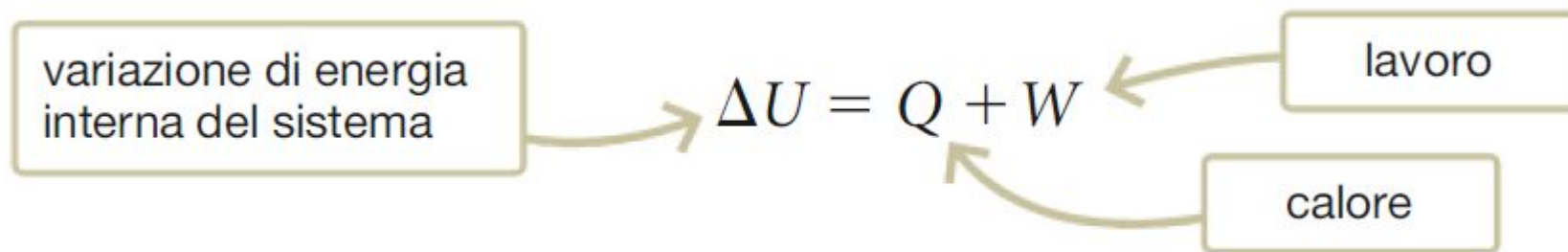
Trasformazioni endoergoniche: assorbono energia, sotto forma di calore o di lavoro.

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

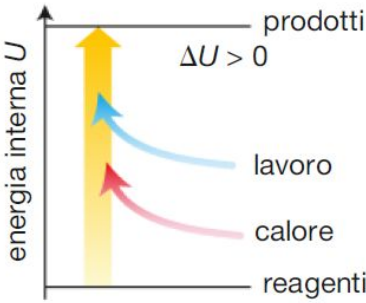
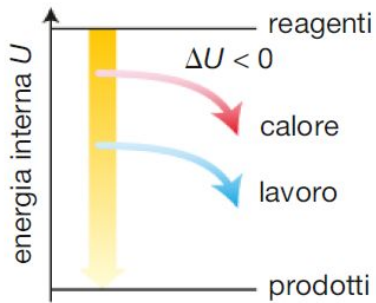
L'**energia interna** (U) di un sistema è una grandezza estensiva che corrisponde alla somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale di tutte le particelle che compongono il sistema.

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



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?

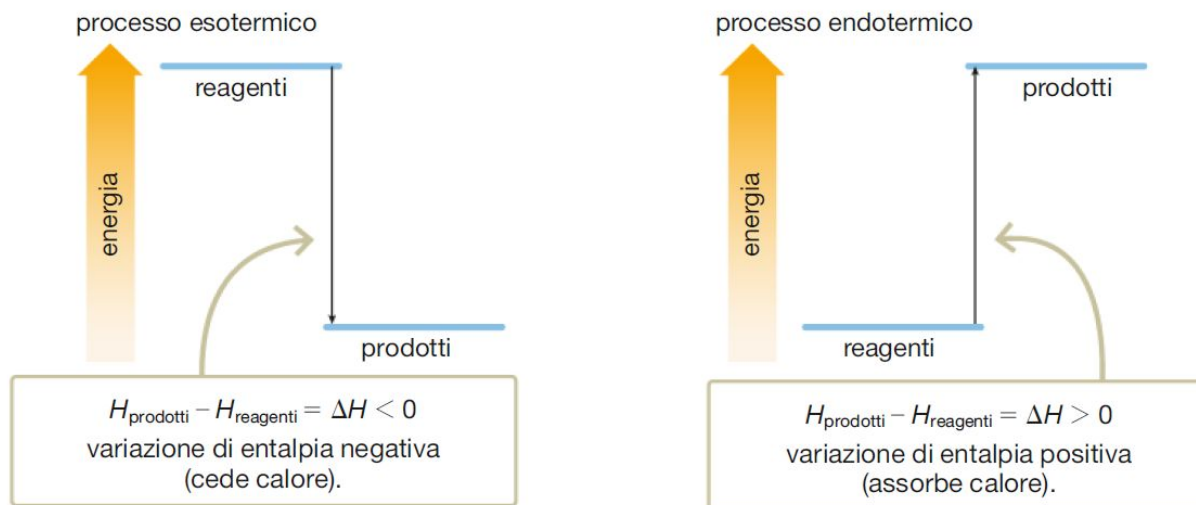
L'energia liberata nelle reazioni esotermiche è dovuta alla formazione di **legami chimici più forti** (cioè a più bassa energia potenziale) di quelli dei reagenti. I prodotti saranno più *stabili* dei reagenti, cioè più in basso nella scala di reattività chimica.

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 ΔH	Segno di ΔS	Segno di $-T\Delta S$	Segno di ΔG	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 spontanea a tutte le temperature , perché la variazione ΔG è sempre negativa.
-	-	+	-/+	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$	La reazione è spontanea a temperature basse . 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 spontanea ad alta temperatura . A bassa temperatura diventa spontanea la reazione opposta.
+	-	+	+	$3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{O}_{3(g)}$	ΔG è sempre positiva. A tutte le temperature è spontanea la reazione opposta , ossia la decomposizione dell'ozono.