

Termochimica

Le reazioni chimiche endotermiche ed esotermiche

Dott. Rosanna Attioli - 18/4/2014

Sommario

- **1.** L'«ABC» dei trasferimenti energetici
- **2.** Le reazioni scambiano energia con l'ambiente
- **3.** Durante le reazioni varia l'energia chimica del sistema
- **4.** L'energia chimica si trasforma in energia termica e viceversa
- **5.** Le funzioni di stato
- **6.** Il primo principio della termodinamica
- **7.** Le reazioni di combustione
- **8.** Il calore di reazione e l'entalpia
- **9.** L'entalpia di reazione
- **10.** Trasformazioni spontanee e non spontanee
- **11.** L'entropia e il secondo principio della termodinamica
- **12.** L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

1. L'«ABC» dei trasferimenti energetici

La **termodinamica** è la scienza che si occupa di tutti i possibili trasferimenti di energia che interessano la materia.

La **termochimica** è un ramo della termodinamica che si occupa degli scambi di calore durante una trasformazione chimica.

1. L'«ABC» dei trasferimenti energetici

Con il termine **sistema** s'intende l'oggetto di indagine.

Tutto ciò che circonda il sistema costituisce l'**ambiente**.

sistema + ambiente = **universo**



1. L'«ABC» dei trasferimenti energetici

I **sistemi aperti** scambiano energia e materia con l'ambiente.

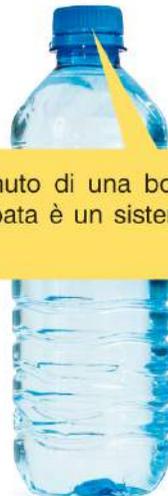
I **sistemi chiusi** scambiano con l'ambiente soltanto energia ma non materia.

I **sistemi isolati** non scambiano con l'ambiente né energia né materia.

Una compressa effervescente che si scioglie in un bicchiere d'acqua è un sistema aperto.



Il contenuto di una bottiglia tappata è un sistema chiuso.



Il contenuto di un thermos è un sistema isolato.



2. I sistemi scambiano energia con l'ambiente

Le reazioni che avvengono con produzione di calore, cioè trasferiscono energia dal sistema all'ambiente, si dicono **esotermiche**.

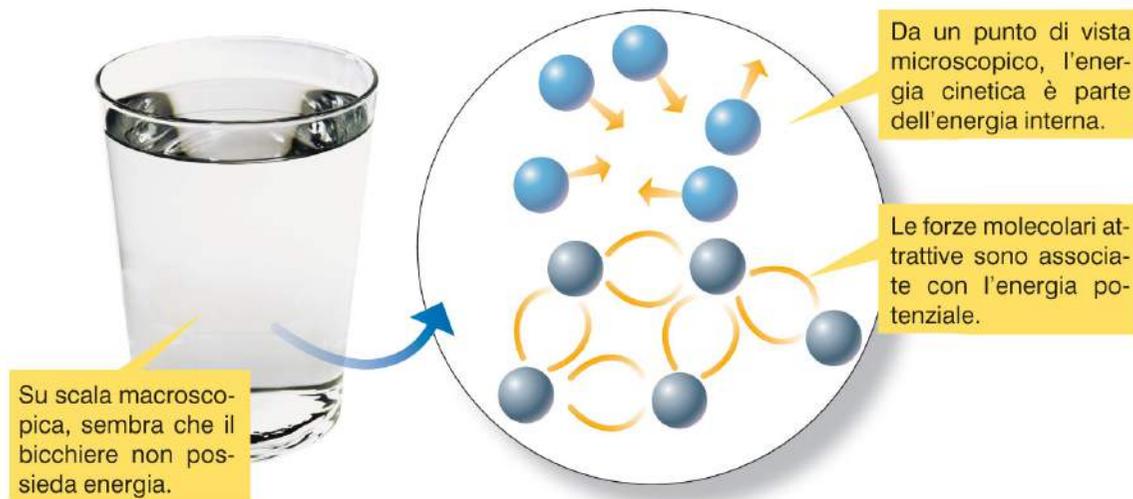
Le reazioni che avvengono con assorbimento di calore dall'ambiente si dicono **endotermiche**.

The diagram shows three beakers in a row, each containing a thermometer. The middle beaker is labeled 'acqua a temperatura ambiente' (water at room temperature) and has a thermometer reading of 25 °C. An arrow points from the middle beaker to the left beaker, labeled 'si aggiunge NaOH_(s)'. The left beaker's thermometer reads 30 °C. A yellow callout box below the left beaker contains the text: 'L'aggiunta di NaOH fa aumentare la temperatura della soluzione, che scalda a sua volta l'ambiente circostante.' An arrow points from the middle beaker to the right beaker, labeled 'si aggiunge NH₄Cl_(s)'. The right beaker's thermometer reads 20 °C. A yellow callout box below the right beaker contains the text: 'La soluzione si raffredda e il calore si trasferisce dall'ambiente circostante al sistema.'

3. Durante la reazioni varia l'energia chimica del sistema

L'**energia termica** di un corpo è l'energia cinetica connessa con il movimento di tutte le sue particelle (atomi, molecole, ioni).

L'**energia chimica** è l'energia potenziale immagazzinata nei legami chimici che uniscono le sue particelle.



3. Durante la reazioni varia l'energia chimica del sistema

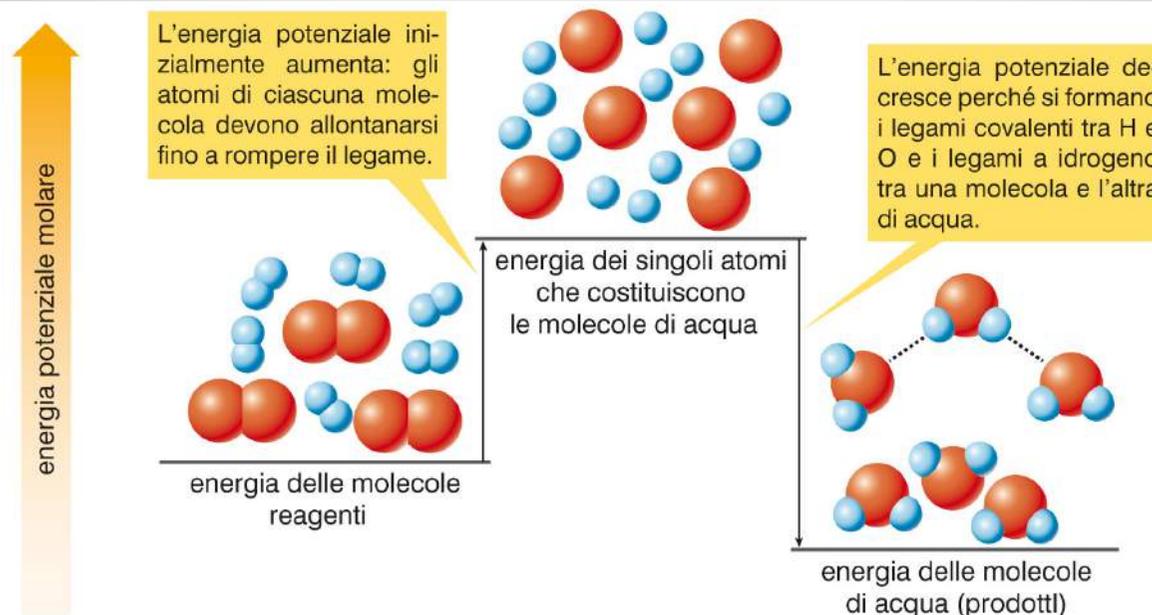
L'energia chimica di una sostanza dipende dal tipo di particelle di cui è composta e dal modo in cui interagiscono fra loro.

Per approfondire può essere utile la visione di questo video:

<http://www.scuola.rai.it/articoli/le-reazioni-endotermiche-ed-esotermiche/9216/default.aspx>

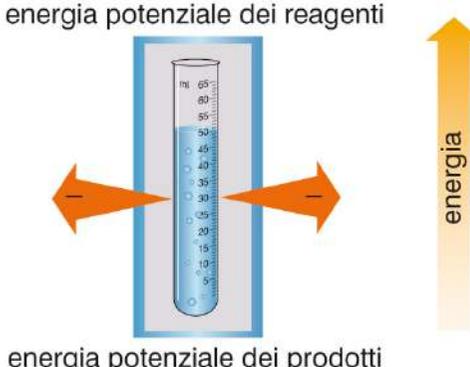
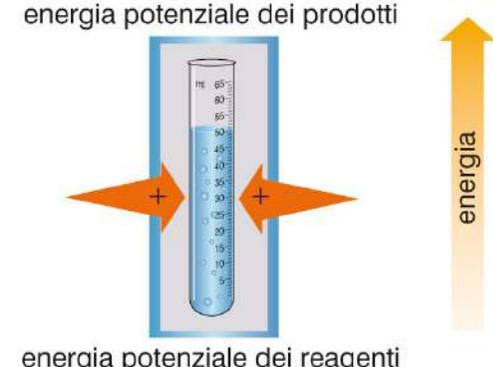
4. L'energia chimica si trasforma in energia termica e viceversa

In tutte le reazioni esotermiche diminuisce l'energia chimica del sistema e aumenta la sua energia termica, con trasformazione di energia chimica in energia termica.



4. L'energia chimica si trasforma in energia termica e viceversa

In tutte le reazioni endotermiche aumenta l'energia chimica del sistema e diminuisce la sua energia termica, con trasformazione di energia termica in energia chimica.

Reazioni esotermiche	Reazioni endotermiche
Si formano molecole più stabili con legami più forti.	Si formano molecole meno stabili con legami più deboli.
L'energia potenziale del sistema diminuisce e si produce calore, che si trasferisce nell'ambiente.	L'energia potenziale del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall'ambiente.
<p>energia potenziale dei reagenti</p>  <p>energia potenziale dei prodotti</p>	<p>energia potenziale dei prodotti</p>  <p>energia potenziale dei reagenti</p>

5. Le funzioni di stato

Le **funzioni di stato** descrivono lo stato di un sistema.

Le loro **variazioni** dipendono soltanto dallo **stato iniziale** e dallo **stato finale** della trasformazione, e non dal percorso attraverso il quale si realizza la trasformazione.

Il calore e il lavoro **non** sono funzioni di stato.

6. **Il primo principio della termodinamica**

Il **primo principio della termodinamica** afferma che l'energia può essere convertita da una forma all'altra, ma non può essere né creata né distrutta.

L'aumento (o la diminuzione) di energia di un sistema è uguale alla quantità di energia che esso riceve (o cede) mediante scambi di calore o di lavoro con l'ambiente: l'energia interna (che si misura in joule).

6. 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 corpo o il sistema.

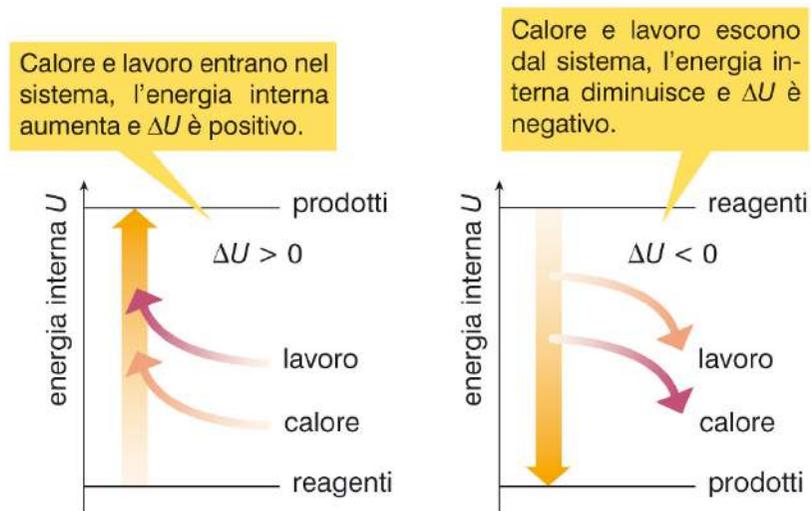
In base al primo principio della termodinamica, la variazione di energia interna ΔU di un sistema può essere scritta come:

$$\Delta U = q + w$$

6. Il primo principio della termodinamica

Per convenzione, lavoro e calore sono negativi se determinano una riduzione dell'energia interna del sistema.

Sono positivi se aumentano l'energia interna del sistema.



6. Il primo principio della termodinamica

La quantità di energia scambiata tra sistema e ambiente è uguale alla differenza tra l'energia interna dei prodotti e l'energia interna dei reagenti:

$$\Delta U = U_{\text{prodotti}} - U_{\text{reagenti}}$$

L'energia dei sistemi isolati rimane costante:

$$\Delta U = 0.$$

7. Le reazioni di combustione

La **combustione** è una reazione fra un combustibile (spesso contenente carbonio e/o idrogeno) e un comburente (contenente atomi ad alta elettronegatività) in cui si libera un'elevata quantità di energia.



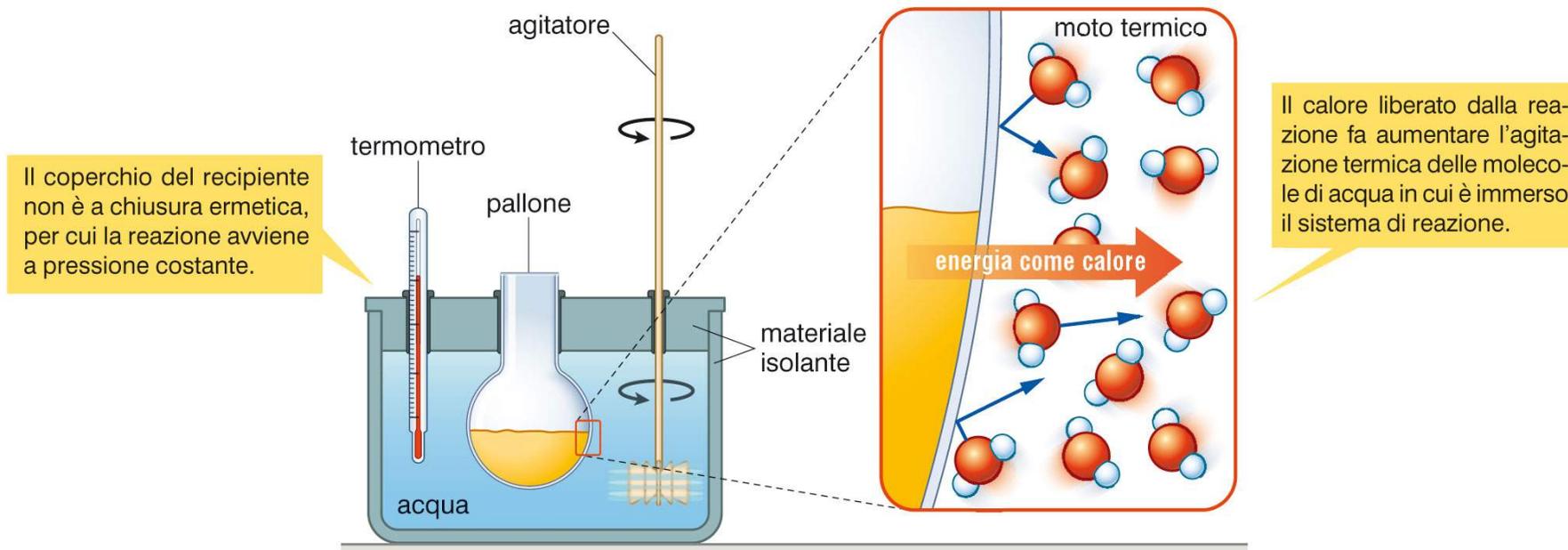
7. Le reazioni di combustione

La quantità di calore (kJ) emesso o assorbito da una reazione, si determina misurando la variazione di temperatura dell'ambiente esterno.

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

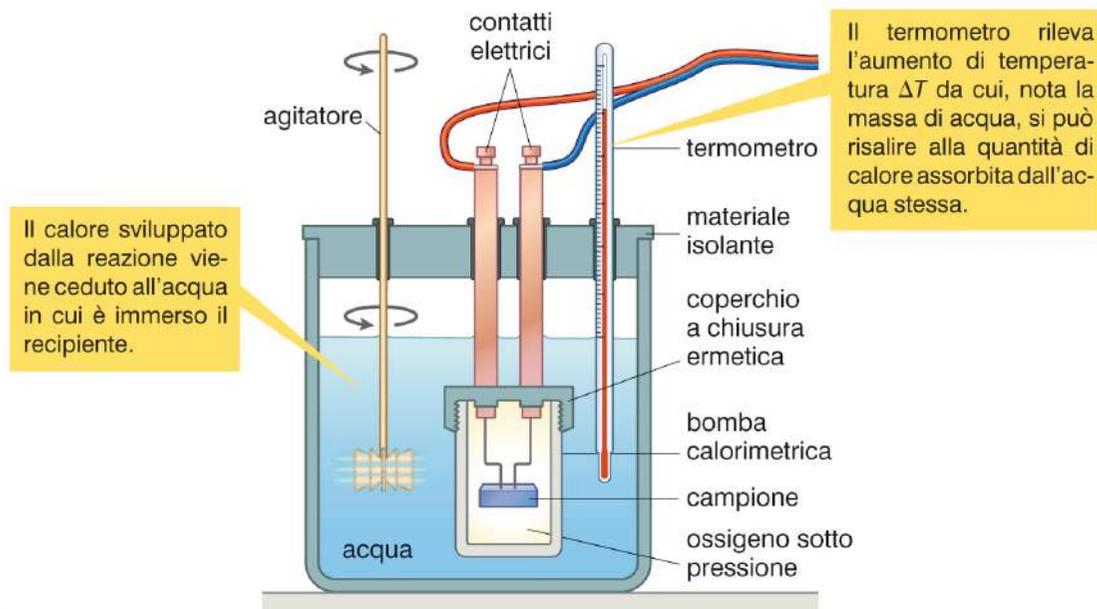
Q = calore; c = calore specifico; m = massa di acqua nel calorimetro

Il calore sviluppato si misura con il **calorimetro**.



7. Le reazioni di combustione

Il **potere calorifico** esprime la quantità di calore liberato, a pressione costante, della combustione di 1 kg di combustibile e si misura con la **bomba calorimetrica**.



7. Le reazioni di combustione

Il **metabolismo energetico** è la serie di reazioni consecutive attraverso le quali avviene la lenta combustione degli alimenti nell'organismo.

Per approfondire la differenza tra calore e temperatura si propone la visione dei seguenti video:

[http://www.youtube.com/watch?](http://www.youtube.com/watch?v=4r_2h34jZf0&index=3&list=PLED3E143762985E4B)

[v=4r_2h34jZf0&index=3&list=PLED3E143762985E4B](http://www.youtube.com/watch?v=4r_2h34jZf0&index=3&list=PLED3E143762985E4B)

[http://www.youtube.com/watch?](http://www.youtube.com/watch?v=5ZIHML-9Iqc&index=4&list=PLED3E143762985E4B)

[v=5ZIHML-9Iqc&index=4&list=PLED3E143762985E4B](http://www.youtube.com/watch?v=5ZIHML-9Iqc&index=4&list=PLED3E143762985E4B)

8. Il calore di reazione e l'entalpia

La variazione di energia interna di un sistema dipende dal numero di legami spezzati e da quello di legami formati, e dalla forza dei legami di reagenti e prodotti.

La variazione di energia interna ΔU di un sistema chimico è uguale al calore Q_v scambiato a volume costante

$$\Delta U = Q_v$$

8. Il calore di reazione e l'entalpia

A volume costante:

in una reazione esotermica $\Delta U < 0$

in una reazione endotermica $\Delta U > 0$

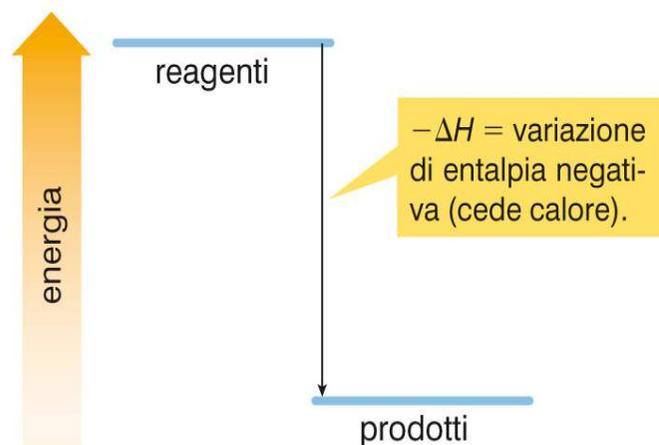
A pressione costante, per calcolare la quantità di calore prodotta da una reazione che forma gas, si utilizza la variazione di una nuova grandezza, **l'entalpia.**

8. Il calore di reazione e l'entalpia

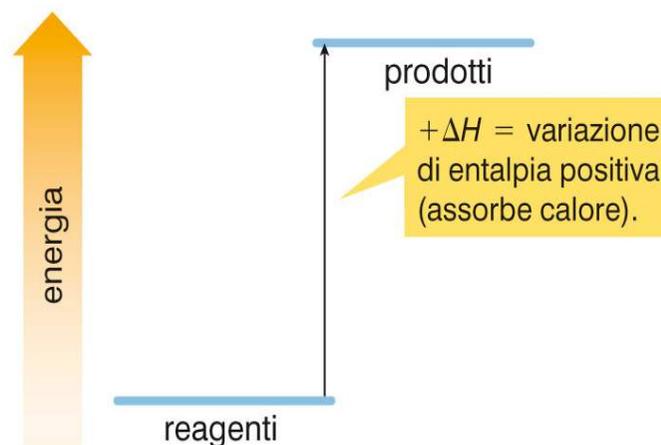
In un sistema chimico, la **variazione di entalpia** ΔH è uguale al calore Q_p scambiato a pressione costante

$$Q = \Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Processo esotermico



Processo endotermico

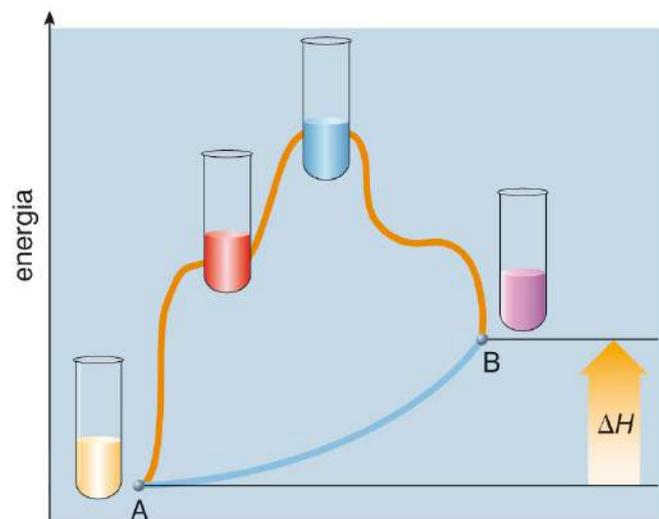


8. Il calore di reazione e l'entalpia

$\Delta H = -Q$ reazioni esotermiche

$\Delta H = +Q$ reazioni endotermiche

L'entalpia è una funzione di stato, quindi ΔH dipende dall'entalpia dello stato iniziale e dello stato finale e non dal percorso fatto.



9. L'entalpia di reazione

La rappresentazione completa e corretta di una reazione chimica prevede anche la precisazione della variazione di entalpia:



L'entalpia di reazione dipende dalla temperatura e dalla pressione.

I valori generalmente riportati nelle tabelle si riferiscono alla temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 atm.

9. L'entalpia di reazione

Lo **stato standard** di ciascun elemento o composto è lo stato di aggregazione più stabile che esso presenta alla pressione di 1 atm (10^5 Pa) e alla temperatura di 25°C (298 K).

L'entalpia standard di formazione di un composto è la variazione di entalpia che accompagna la formazione di una mole di un composto a partire dagli elementi che lo costituiscono, ciascuno nel proprio stato standard. *Per convenzione, l'entalpia standard di formazione di un elemento a 25 °C e 1 atm, è uguale a zero.*

10. Trasformazioni spontanee e non spontanee

Un fenomeno si dice **spontaneo** quando avviene senza interventi esterni.

Le reazioni spontanee possono essere sia esotermiche che endotermiche.

Le reazioni spontanee procedono sempre verso l'aumento del disordine, ovvero verso la dispersione di energia e di materia.

11. L'entropia e il secondo principio della termodinamica

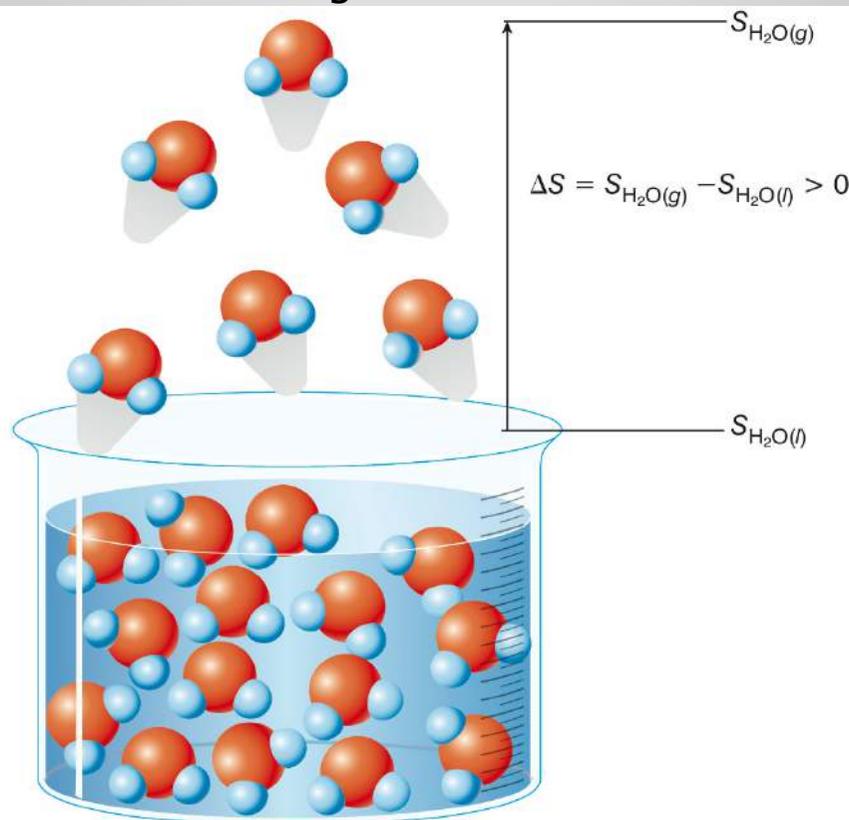
Lo stato liquido ha entropia maggiore di quello solido e quello gassoso ha entropia più elevata dello stato liquido.

L'entropia è maggiore quanto più intenso è il moto termico e quanto più libero è il movimento delle particelle.

11. L'entropia e il secondo principio della termodinamica

La variazione di entropia ΔS° corrisponde alla differenza tra l'entropia dei prodotti e quella dei reagenti.

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{prodotti}} - S^\circ_{\text{reagenti}}$$



11. L'entropia e il secondo principio della termodinamica

In generale, una qualsiasi trasformazione chimica o fisica spontanea è caratterizzata da

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Quando nell'universo si ha un evento spontaneo, è sempre accompagnato da un aumento di entropia.

L'entropia dell'universo è in costante aumento.

12. L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

L'**energia libera** G è una grandezza termodinamica che dipende dall'entalpia, dalla temperatura assoluta e dall'entropia del sistema

$$G = H - TS$$

Durante una reazione a temperatura e pressione costanti si ha una variazione dell'energia libera espressa dalla relazione:

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

12. L'energia libera: il motore delle reazioni chimiche

- la maggior parte delle reazioni spontanee è esotermica $\Delta H < 0$;
- le reazioni spontanee tendono all'aumento dell'entropia $\Delta S > 0$.

Tipo di reazione	Segno di ΔH	Segno di ΔS	Segno di $-T\Delta S$	Spontanea?	Esempio
esotermica, con aumento di entropia	-	+	-	sì, $\Delta G < 0$	$S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$
endotermica, con diminuzione di entropia	+	-	+	no, $\Delta G > 0$	$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$
esotermica, con diminuzione di entropia	-	-	+	soltanto se $T\Delta S < \Delta H$ (favorita a bassa T)	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$
endotermica, con aumento di entropia	+	+	-	soltanto se $\Delta H < T\Delta S$ (favorita ad alta T)	$CaCO_{3(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$