



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



9.A PRE-REQUISITI



9.B PRE-TEST

9.C OBIETTIVI



9.1 INTRODUZIONE



9.2 IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



9.3 ENTALPIA - REAZIONI ESOTERMICHE ED ENDOTERMICHE

9.3.1 LEGGI DI HESS E LAVOISIER LAPLACE



9.4 IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA E L'ENTROPIA - VALUTAZIONE DELLA SPONTANEITA' DI UNA REAZIONE

9.V VERIFICA SE HAI CAPITO

ESERCIZI



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



9.A PRE-REQUISITI

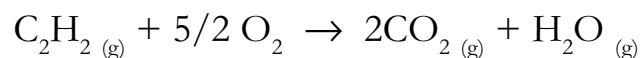
Prima di iniziare a lavorare su questa Unità, dovresti essere in grado di:

- definire la materia ed i suoi attributi fondamentali;
- spiegare il significato dei passaggi di stato;
- spiegare il significato della reazione chimica e del simbolo di reazione;
- conoscere in termini generali le principali forme di energia;
- calcolare i rapporti in peso di reagenti e prodotti che partecipano ad una reazione chimica;
- definire il concetto di mole ed applicarlo a calcoli.



9.B PRE-TEST

In una torcia ossi-acetilenica ha luogo la reazione:



Sapendo che alla temperatura di 25°C l'entalpia standard di combustione dell'acetilene è $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -1300 \text{ kJ/mol}$, calcola alla stessa temperatura la quantità di calore che si libera nella combustione di 0,260 kg di C_2H_2 .

[Soluzione](#)

9.C OBIETTIVI

Al termine di questa Unità dovrai essere in grado di:

- definire un sistema, specificando le caratteristiche di sistemi aperti, chiusi e isolati;
- distinguere fra processi esotermici ed endotermici;
- definire le grandezze termodinamiche energia interna, entalpia, entropia ed energia libera;
- definire le condizioni standard per i processi termodinamici;
- enunciare il primo ed il secondo principio della termodinamica;
- enunciare la legge di Hess e la legge di



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



Lavoisier-Laplace e comprenderne il significato;

- comprendere il significato dell'entalpia di formazione delle sostanze;
- comprendere in termini generali il criterio termodinamico per valutare la spontaneità di una reazione.

9.1 INTRODUZIONE

La termodinamica applica concetti di portata generale a sistemi all'equilibrio, valutando le variazioni di energia che accompagnano trasformazioni di vario genere ed apportando un contributo fondamentale nella comprensione di questi fenomeni; d'altra parte, essa non dà indicazioni sui meccanismi o sulla velocità di reazione, studiati nell'ambito della cinetica chimica.

La porzione limitata di materia che viene studiata è un SISTEMA, mentre gli INTORNI sono le parti dell'universo con cui il sistema può interagire, attraverso trasferimenti di materia e di energia.

Esistono diversi tipi di sistemi:

Un sistema **aperto** scambia energia e materia con l'ambiente esterno

Un sistema **chiuso** scambia energia ma non materia con l'ambiente esterno

Un sistema **isolato** non scambia né energia né materia con l'ambiente esterno

Lo STATO di un sistema viene definito dai valori che assumono un certo numero di variabili, come, ad esempio, temperatura, pressione, volume e concentrazione delle specie presenti; ogni proprietà che assume un valore univoco quando lo stato del sistema è definito rappresenta una FUNZIONE DI STATO di quel sistema. Sono funzioni di stato, ad esempio, l'energia interna (E), l'entalpia (H) e l'energia libera (G).

Lo stato di un sistema può variare in seguito ad un



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



processo fisico o chimico; la corrispondente variazione di una funzione di stato del sistema non dipende dal cammino percorso, ma soltanto dallo stato iniziale e da quello finale. Possiamo quindi determinare la variazione (Δ) di una certa funzione dovuta ad una determinata trasformazione.

9.2 IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

L'energia, comunemente definita come la capacità di compiere lavoro, può manifestarsi in varie forme (ad esempio, calore, lavoro meccanico, ecc.). Tra i diversi tipi di lavoro, si fa spesso riferimento al lavoro compiuto da un gas che si espande a P costante, passando da un volume V_1 ad un volume V_2 :

$$W = P (V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Scambio di energia
sistema \rightarrow ambiente esterno
 \leftarrow

Lo scambio di energia tra un sistema l'ambiente esterno avviene attraverso calore e lavoro.

Il PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

esprime la conservazione dell'energia:

$$\Delta E = q - w$$

la variazione di energia interna del sistema (ΔE) è data dal calore ceduto/acquistato e dal lavoro compiuto; riguardo al segno di q e di w , convenzionalmente:



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



$q > 0$ se assorbito dal sistema



$q < 0$ se ceduto dal sistema

$w > 0$ se compiuto dal sistema

$w < 0$ se compiuto dall'intorno sul sistema



ESEMPIO

In una reazione esotermica, un sistema cede al suo intorno 8,243 J (1,970 cal). Durante la reazione si formano dei gas che sollevano un pistone compiendo un lavoro di 4,184 J (1,000 cal). Calcola ΔE .

Il calore viene ceduto dal sistema al suo intorno, quindi è negativo:

$$q = - 8,243 \text{ J } (- 1,970 \text{ cal})$$

Il lavoro viene compiuto dal sistema sull'intorno ed

è positivo:

$$w = 4,184 \text{ J } (1,000 \text{ cal})$$

$$\Delta E = q - w = - 8,243 \text{ J } - 4,184 \text{ J } = - 12,427 \text{ J}$$

$$= - 1,970 \text{ cal } - 1,000 \text{ cal } = - 2,970 \text{ cal}$$

9.3 ENTALPIA - REAZIONI ESOTERMICHE ED ENDOTERMICHE

- In base al primo principio della termodinamica, se si opera a V costante (cioè $\Delta V = 0$), e non si considerano tipi di lavoro diversi da $P\Delta V$, non viene compiuto lavoro meccanico, e la variazione di energia interna coincide con il calore assorbito o ceduto dal sistema.

- Operando, invece, a P costante, come spesso accade, $P\Delta V$ non è nullo e risulta utile introdurre una nuova funzione, chiamata **ENTALPIA** (H). H, che è una funzione di stato, viene valutata in termini di ΔH tra stato iniziale e finale.





TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



ENTALPIA

$$H = E + PV$$

Variazione di entalpia (processi a P costante)

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

$$\Delta E = q - P\Delta V \text{ (I principio t.d)}$$

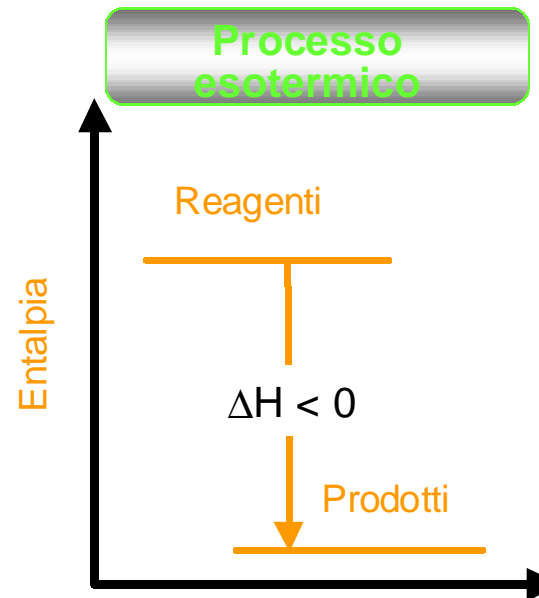
$$q_p = \Delta H \quad (\text{calore di reazione a } P = \text{costante})$$

$$q_v = \Delta E \quad (\text{calore di reazione a } V = \text{costante})$$

La TERMOCHIMICA è il ramo della termodinamica che studia gli scambi di energia associati alle trasformazioni fisiche e chimiche; le equazioni termochimiche specificano la quantità di calore ceduta o acquistata dal sistema. Distinguiamo due tipi di reazioni:

• REAZIONI ESOTERMICHE

La reazione è accompagnata da sviluppo di calore, la temperatura dei prodotti supera la temperatura ambiente ed il calore prodotto viene ceduto all'ambiente circostante (contenuto termico dei prodotti minore di quello dei reagenti, $\Delta H < 0$).



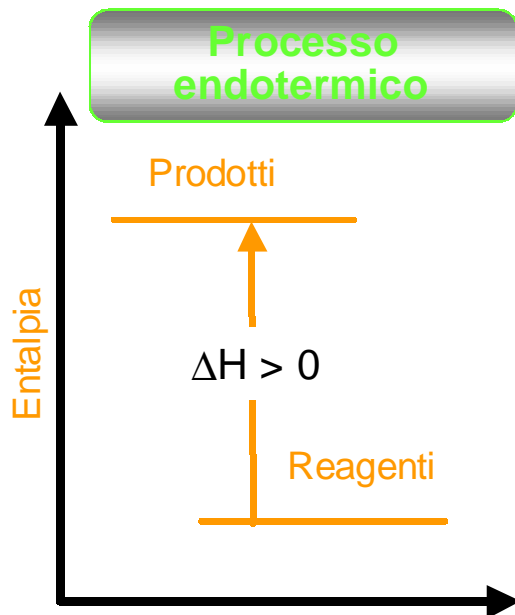


TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



• REAZIONI ENDOTERMICHE

Affinché la reazione possa avvenire è necessario fornire energia dall'esterno, in quanto il contenuto energetico dei prodotti è maggiore rispetto a quello dei reagenti ($\Delta H > 0$).



ESEMPIO

Calcola il calore che si sviluppa quando 4,20 l di H_2 reagiscono con eccesso di N_2 alla pressione di 200,0 atm e alla temperatura di 523 K, ponendo per la formazione dell'ammoniaca $\Delta H = - 46,19$ kJ/mol.

Calcoliamo le moli di H_2 che reagiscono, attraverso l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{200,0 \times 4,20}{0,0821 \times 523} = 19,6 \text{ mol di } H_2$$

Dalla stechiometria della reazione ($1/2 N_2 + 3/2 H_2 \rightarrow NH_3$) si osserva che sono necessarie $3/2$ moli di H_2 per ottenere una mole di NH_3 . Allora, partendo da 19,6 moli di H_2 si ottengono:

$$3/2 : 1 = 19,6 : x \quad x = 19,6 \times 2/3 = 13,1 \text{ moli di } NH_3$$

Il calore sviluppato sarà:

$$q = 13,1 \text{ mol} \times 46,19 \text{ kJ mol}^{-1} = 605 \text{ kJ}$$



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI

9.3.1 LEGGI DI HESS E LAVOISIER LAPLACE

Per confrontare e combinare valori di ΔH relativi a reazioni diverse sono state scelte delle condizioni di riferimento.

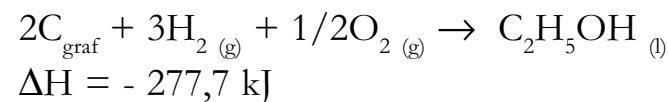
STATI STANDARD

- GAS: il gas puro a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$
- LIQUIDI: liquido puro a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$
- SOLIDI: forma allotropica stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$
- agli elementi nei loro stati standard si attribuisce $H = 0$

Le variazioni di entalpia che si riferiscono a trasformazioni tra stati standard vengono indicati con ΔH° ; esistono tabelle in cui sono riportati, ad esempio, i ΔH° relativi alla formazione di un composto a partire dagli elementi (ΔH° di formazione, $\Delta H^\circ_{\text{form}}$), alla combustione completa ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$), a passaggi di stato ($\Delta H^\circ_{\text{fusione}}$, ΔH°

evaporazione, ecc.).

Dato che anche le trasformazioni fisiche (*passaggi di stato*) comportano variazioni di energia, nelle equazioni termochimiche è necessario indicare lo stato fisico di tutti i reagenti e prodotti; per la stessa ragione, se un solido può esistere in più di una forma allotropica, questa va specificata. Ad esempio:



C_{graf}	carbonio nella forma allotropica grafite
$H_{2(g)}$	idrogeno allo stato gassoso
$O_{2(g)}$	ossigeno allo stato gassoso
$C_2H_5OH_{(l)}$	alcol etilico allo stato liquido

Le equazioni termochimiche possono essere maneggiate seguendo alcune leggi fondamentali:

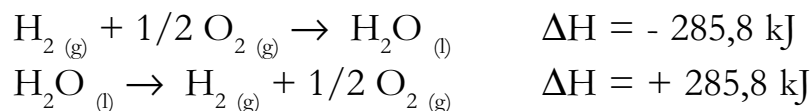




TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



1. **LEGGE DI LAVOISIER- LAPLACE:** il calore richiesto per decomporre una sostanza è uguale al calore sviluppato nella sua formazione. Quindi, invertendo il senso della reazione, va invertito anche il segno del ΔH . Ad esempio:



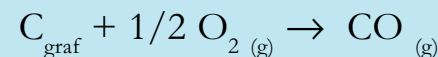
2. **LEGGE DI HESS:** il calore sviluppato in un processo chimico a pressione costante è indipendente dal fatto che il processo avvenga in uno o più stadi. Questa legge deriva dal fatto che l'entalpia è una funzione di stato e che le sue variazioni dipendono unicamente dagli stati iniziale e finale e non dal cammino percorso.

Applicando queste leggi è possibile ricavare quei calori di reazione che non possono essere misurati direttamente, a partire da reazioni di cui sono noti i ΔH .

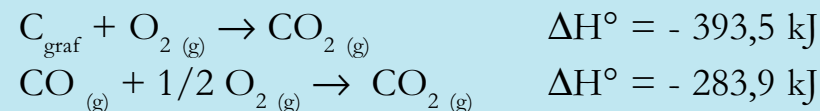
ESEMPIO

Calcola il ΔH° di formazione dell'ossido di carbonio dagli elementi, sapendo che per $\text{CO}_{2(g)}$ $\Delta H^\circ_{\text{form}} = - 393,5 \text{ kJ/mol}$ e che per l'ossidazione di $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CO}_{2(g)}$ $\Delta H^\circ = - 283,9 \text{ kJ/mol}$.

La reazione di cui vogliamo calcolare ΔH° è:



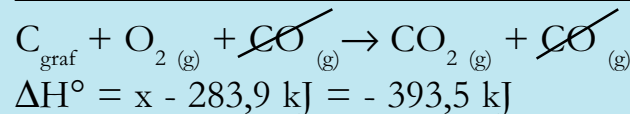
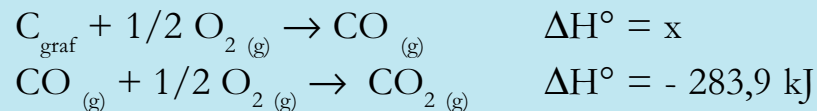
I valori di ΔH° di cui disponiamo si riferiscono alle reazioni:



che possono essere combinate per dare la reazione di formazione di CO_2 in due stadi:



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



La reazione-somma, semplificando CO, corrisponde alla reazione di formazione di CO₂, il cui ΔH è noto. Il ΔH incognito è dato da:



$$x = - 393,5 \text{ kJ} + 283,9 \text{ kJ} = - 109,6 \text{ kJ/mol}$$



9.4 IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA E L'ENTROPIA - VALUTAZIONE DELLA SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE



Una trasformazione chimica o fisica è generalmente spontanea se attraverso di essa l'energia del sistema viene resa minima; a temperature non troppo elevate,



molte reazioni esotermiche, che comportano una diminuzione di energia interna, sono spontanee. Tuttavia, soprattutto ad alte temperature, vi sono anche reazioni endotermiche spontanee. Ciò porta ad ipotizzare che nella valutazione della spontaneità di una reazione vada considerato un altro fattore, oltre alla diminuzione del contenuto energetico.

Questo può essere identificato con la tendenza dei sistemi a raggiungere uno stato di maggior disordine; tale disordine può essere espresso da una funzione termodinamica chiamata **ENTROPIA** (S). Essa è una funzione di stato e le variazioni ΔS dipendono unicamente dagli stati iniziale e finale.

La condizione di aumento di disordine che caratterizza le trasformazioni spontanee può essere espressa come:

$$\Delta S > 0$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



Nella valutazione della **SPONTANEITÀ** di una reazione è quindi necessario integrare questi due aspetti, cioè la minimizzazione dell'energia e la massimizzazione dell'entropia. Solo in alcuni casi essi sono entrambi favorevoli ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$); più frequentemente, essi agiscono in opposizione (termine entalpico favorevole, termine entropico sfavorevole, o viceversa) e la spontaneità del processo dipende dal prevalere dell'uno o dell'altro termine.

L'effetto combinato dei due fattori è espresso da una nuova funzione termodinamica, l'ENERGIA LIBERA (G).

Energia libera di Gibbs (G)

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (P \text{ e } T \text{ costanti})$$

$\Delta G < 0$	spontaneo
$\Delta G = 0$	reversibile
$\Delta G > 0$	non spontaneo

Una diminuzione di energia libera può, quindi, derivare sia da una diminuzione di ΔH che da un aumento di ΔS ; le reazioni endotermiche spontanee sono più frequenti a temperature elevate in quanto, al crescere di T, aumenta il peso del termine entropico.



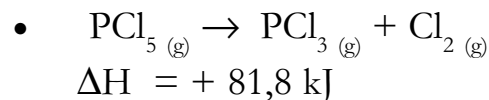
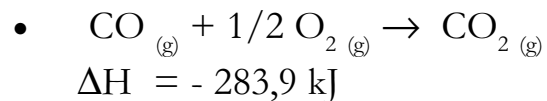
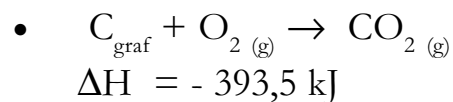
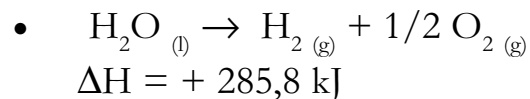
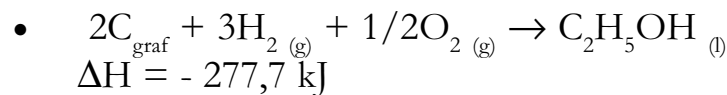
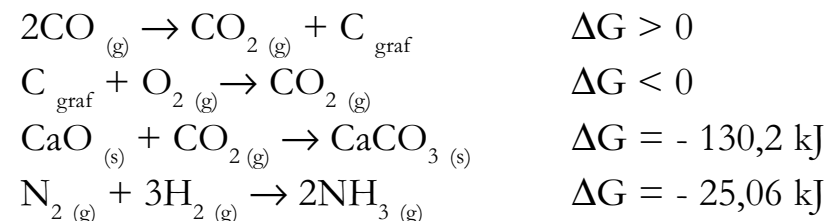
TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



9.V VERIFICA SE HAI CAPITO



9.V.1 In base al significato della funzione termodinamica **entalpia**, distingui tra le seguenti reazioni quelle esotermiche da quelle endotermiche:



9.V.2 Basandoti sul **criterio di spontaneità** per una reazione chimica, individua tra le seguenti reazioni quelle spontanee:



TERMODINAMICA CHIMICA E SPONTANEITA' DELLE REAZIONI



Soluzione Pre-Test



moli di acetilene = $260 \text{ g} / 26,038 \text{ g mol}^{-1} = 9,98 \text{ mol}$



Nella combustione di 1 mole di C_2H_2 si sviluppa una quantità di calore pari a 1300 kJ; il calore sviluppato nella combustione di 9,98 mol di acetilene è:



$$\begin{aligned}\Delta H &= \text{moli } (\text{C}_2\text{H}_2) \times \Delta H^\circ_{\text{comb}} = \\ &= 9,98 \text{ mol} \times (-1300 \text{ kJ mol}^{-1}) = -12974 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

