

TERMOCHIMICA

Studio del calore in gioco in una reazione chimica

Le reazioni chimiche possono coinvolgere **scambi di energia**

Le forme energetiche coinvolte abitualmente negli scambi di energia sono il **calore** ed il **lavoro**.

Es. di reazione che coinvolge lo scambio di energia:

FOTOSINTESI



COMBUSTIONE CARBOIDRATI



FORME di ENERGIA

Energia cinetica: energia legata al movimento di un corpo:

$$E = 1/2mv^2$$

Energia potenziale: contributo al contributo energetico dovuto alle interazioni tra le particelle

$$U(r) = -G M.m/r \text{ energia potenziale gravitazionale}$$

$$U(h) = mgh$$

SI

$$1J = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2/\text{sec}^2$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

SISTEMA, AMBIENTE ed UNIVERSO



Figura 6.4

Con «sistema» si indica il campione o la miscela di reazione in esame. Ciò che si trova al di fuori del sistema è detto «ambiente esterno»; il sistema e l'ambiente esterno nel loro complesso costituiscono l'«universo».

LEGGE di CONSERVAZIONE dell'ENERGIA

L'energia non può essere né creata né distrutta

Definizione: Si definisce **Energia interna (U)** di un sistema l'**energia totale delle particelle** contenute in un campione.

Tale forma di energia comprende l'energia cinetica e quella potenziale.

Prima legge della termodinamica: L'energia interna di un sistema isolato si mantiene costante (l'energia dell'universo si conserva)

Un sistema isolato è un sistema che non scambia massa, né calore, né lavoro (l'universo è un sistema isolato!!).

In seguito vedremo l'espressione matematica di questo principio.

PROPRIETA' di STATO

Proprietà di una sostanza che non dipende dal modo in cui tale sostanza è stata preparata.

Sono proprietà di stato: energia interna, pressione, volume e temperatura, ecc...

La variazione di una proprietà di stato, a seguito di una trasformazione non dipende da come avviene il passaggio tra lo stato iniziale e finale.

Esempio:

Supponiamo di fondere 1 mole di ghiaccio e poi, successivamente di evaporarla per avere 1 mole di vapor acqueo e di portare il sistema alla $P = 1 \text{ atm}$ e la $T = 273^\circ\text{C}$. Il sistema occuperà un dato volume.

Supponiamo di sublimare (in opportune condizioni) direttamente 1 mole di ghiaccio in vapor acqueo nelle stesse condizioni di P e T finali. Che valore avrà il volume finale??

CALORE

Energia che si trasferisce in virtù di una differenza di temperatura tra sistema ed ambiente. Si simboleggia con q .

Il calore non è una proprietà di stato!!

Quando il calore “fluisce” dal sistema all’ambiente, per convenzione, la quantità di calore scambiata (q) ha segno negativo. In questo caso chi presenta temperatura maggiore, il sistema o l’ambiente esterno??

Quando il calore “fluisce” dall’ambiente al sistema la quantità di calore scambiato ha segno positivo.

LAVORO

Definizione: prodotto scalare del vettore forza che si oppone allo spostamento per il vettore spostamento.

$$w = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{S} = F \Delta S \cos \theta$$

Nel caso di un sistema all'interno di un cilindro munito di pistone, i vettori forza e spostamento hanno la stessa direzione e $\cos \theta = 1$. Il lavoro si riduce al prodotto dei moduli di F e ΔS .

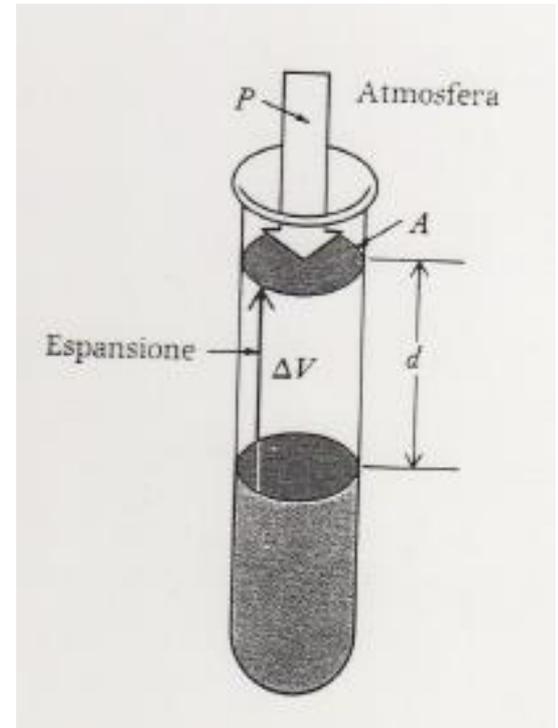
Elaborando:

$$P = F/A; F = PA. d \text{ coincide con lo spostamento}$$

$$w = PAd; \mathbf{w} = \mathbf{P} \Delta \mathbf{V} \text{ (lavoro meccanico di espansione)}$$

$w > 0$ se il sistema aumenta di volume (esegue lavoro contro la pressione atmosferica)

$w < 0$ se l'ambiente esterno esegue lavoro sul sistema.



.....Se $\Delta V = 0$, $w=0$

u.d.m. del lavoro (Joule oppure $l \cdot \text{atm}$)

$$101 \text{ J} = 1 \text{ l} \cdot \text{atm}$$

Prima legge della termodinamica (dal punto di vista matematico)

$$U = q - w$$

Se l'unica forma di lavoro è quello meccanico di espansione e $\Delta V = 0$; $U = q$

Se la trasformazione avviene a volume costante il calore scambiato si identifica con la variazione di una proprietà di stato!!!

Tutto il calore fornito va ad incrementare l'energia interna del sistema.

Tutto il calore che "fuoriesce" dal sistema va a diminuire l'energia interna del sistema.

ENTALPIA

Definizione:

$$H = U + PV$$

È una funzione (proprietà) di stato!

Prendiamo in esame un processo, sia esso chimico e/o fisico che avviene a **P=K**:

Per una legge sui differenziali:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Che in questo caso si riduce a $dH = dU + PdV$.

Ma PdV ($P\Delta V$) è il lavoro meccanico di espansione w .

$$dH = dU + w$$

Per il primo principio della termodinamica

$$dH = dq \text{ che per integrazione: } \Delta H = \Delta q$$

In questo caso il calore scambiato si identifica con la variazione di una altra funzione di stato: L'**ENTALPIA**

Per il chimico è molto utile tale funzione di stato perché la maggior parte delle reazioni che si conducono, avvengono a $P=K$.

Riassumendo: il calore scambiato in un processo dipende, in genere, dal percorso svolto per passare dallo stato iniziale a quello finale.

Tale calore NON dipende dal percorso svolto in due casi:

$$\Delta V = 0 \rightarrow q = \Delta U$$

$$\Delta P = 0 \rightarrow q = \Delta H$$

PROCESSO ENDOTERMICO ed ESOTERMICO

Un processo è **endotermico** se la sua avvenuta implica un assorbimento di calore dall'ambiente.

Un processo è **esotermico** se la sua avvenuta implica un rilascio di calore all'ambiente.

Esercizio

A $P=K$ un processo esotermico ha una variazione di entalpia positiva o negativa???

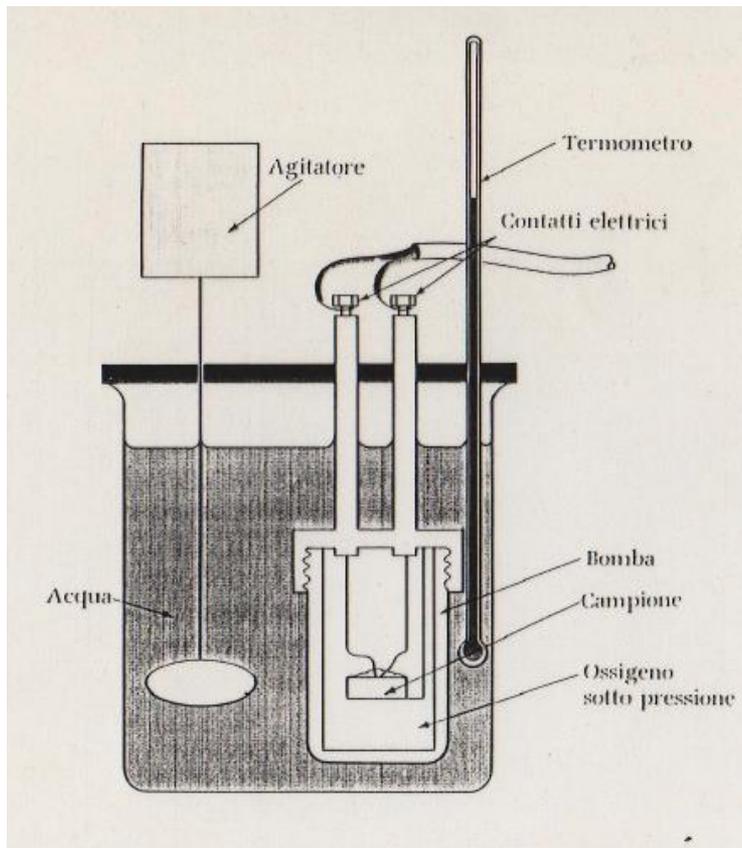
Esempi di reazioni esotermiche sono le combustioni.

Esempi di reazioni endotermiche sono le vaporizzazioni.

CALORIMETRIA

Misura delle quantità di calore in gioco in determinati processi.

Strumento utilizzato: Il **calorimetro**



Grazie ai contatti elettrici si fa avvenire la reazione.

La quantità di calore (sviluppata per es.) serve totalmente a far aumentare la T dell'acqua nel recipiente.

Grazie alla relazione $q = C \Delta T$ si misura la quantità di calore in gioco.

C = capacità termica [quantità di calore necessaria per innalzare la T del sistema di 1°C(K)]

C è caratteristico per ogni calorimetro.

In questo calorimetro $\Delta V = 0$.

Quindi $q = \Delta U$

Esistono calorimetri in cui la reazione viene fatta avvenire a $P=K$ e quindi la quantità di calore in gioco è uguale al ΔH .

Tabella 6.1 Capacità termica specifica di alcuni materiali

Sostanza	Capacità termica specifica, $J/(K \cdot g)$
Aria	1,01
Benzene	1,05
Ottone	0,37
Rame	0,38
Etanolo	2,42
Vetro (Pirex)	0,78
Granito	0,80
Marino	0,84
Polietilene	2,3
Acciaio inossidabile	0,51
Acqua	4,18

c_m , calore specifico [quantità di calore necessaria per innalzare di 1°C(K) la temperatura di 1g della sostanza in esame]

Differenza C e c_m ??? U.d.m di C ??

Quale sostanza utilizzereste per misurare piccole quantità di calore??
E per misurare grandi quantità??

Esercizio:

Quanto calore occorre fornire a 2g di acqua per innalzare la sua temperatura di 10°C?

Il calorimetro a tazza di caffè



▲ FIGURA 6.9 Calorimetro a tazza di caffè Un calorimetro a tazza di caffè misura le variazioni di entalpia per le reazioni chimiche in soluzione.