Termochimica

Simone Meloni

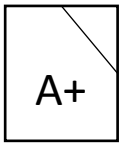
Sommario delle lezioni precedenti

- Unità di misura
- Leggi di conservazione: massa ed energia
- Struttura atomica:
  - nuclei, elettroni, modelli dell'atomo, isotopi, ioni
  - Tabella periodica
- Grandezze chimiche: mole, numero di Avogadro, massa atomico, molecule, massa molecolare
- Struttura Atomica: evidenze sperimentali, modello di Bohr, teoria di Schroedinger, funzione d'onda, numeri quantici, orbitali
- Tabella periodica: proprieta' periodiche degli elementi
  - Atomi polielettronici: regola di Hund, principio di Pauli e Aufabau
  - Proprieta' periodiche
- Nomenclatura:
  - Introduzione ai tipi di legame
  - Ioni, Sali, Ossidi, Anidridi, Idrati
- Legami chimici e molecole:
  - Ionico, covalente e metallico
  - Geometria molecolare
- Reazioni chimiche e stechiometria:
  - Equazione di una reazione chimica e suo bilanciamento
  - Tipi di reazione: dissociazione, precipitazione
  - Reazioni RedOx
- Gas e loro leggi
  - Gas perfetti

Prova di autovalutazione
NON simulazione d'esame

- 15 domande
- 90 minuti totali
- **Prova ANONIMA!!!**

- Scaricare app gratuita Exam Manager
- Registrarsi
- Scegliere icona «esame», la seconda da sinistra in basso
- Inserire **codice: biotecmed01**



NB: La app permette di accedere alla prova UNA SOLA VOLTA: **attenzione,** l'uscita dalla app prima del completamento dell'intera prova non ne permette la valutazione.

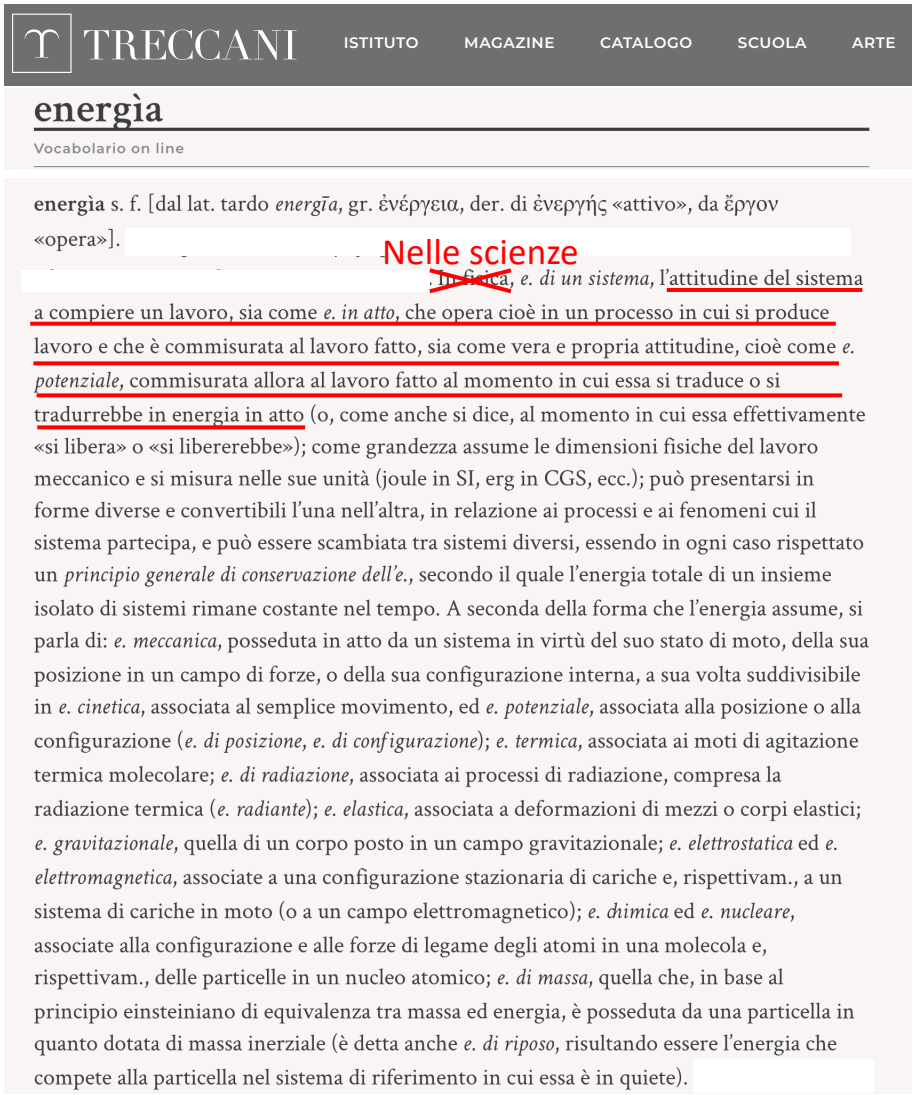
- **Disponibile dalle ore 15 del 09/10/2019 alle 20 del 13/10/2019**
- **Prova svolta disponibile nel minisito da lunedi 14 pomeriggio**

Obiettivi della lezione

- Energia e sue trasformazioni
- Conservazione dell’energia
- Energia e la chimica
- Entalpia

Energia

- L'attitudine di un Sistema di compiere lavoro (meccanica)
- Energia meccanica (cinetica e potenziale), termica (agitazione molecolare), …, chimica (energia degli elettroni nei loro stato e legami chimici), …



TRECCANI ISTITUTO MAGAZINE CATALOGO SCUOLA ARTE

energìa

Vocabolario on line

energìa s. f. [dal lat. tardo *energīa*, gr. ἐνέργεια, der. di ἐνεργής «attivo», da ἔργον «opera»].

Nelle scienze

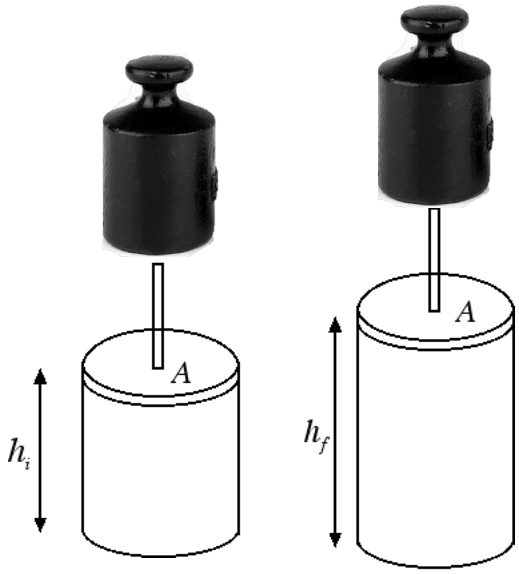
fisica, *e. di un sistema*, l'attitudine del sistema a compiere un lavoro, sia come *e. in atto*, che opera cioè in un processo in cui si produce lavoro e che è commisurata al lavoro fatto, sia come vera e propria attitudine, cioè come *e. potenziale*, commisurata allora al lavoro fatto al momento in cui essa si traduce o si tradurrebbe in energia in atto (o, come anche si dice, al momento in cui essa effettivamente «si libera» o «si libererebbe»); come grandezza assume le dimensioni fisiche del lavoro meccanico e si misura nelle sue unità (joule in SI, erg in CGS, ecc.); può presentarsi in forme diverse e convertibili l'una nell'altra, in relazione ai processi e ai fenomeni cui il sistema partecipa, e può essere scambiata tra sistemi diversi, essendo in ogni caso rispettato un *principio generale di conservazione dell'e.*, secondo il quale l'energia totale di un insieme isolato di sistemi rimane costante nel tempo. A seconda della forma che l'energia assume, si parla di: *e. meccanica*, posseduta in atto da un sistema in virtù del suo stato di moto, della sua posizione in un campo di forze, o della sua configurazione interna, a sua volta suddivisibile in *e. cinetica*, associata al semplice movimento, ed *e. potenziale*, associata alla posizione o alla configurazione (*e. di posizione*, *e. di configurazione*); *e. termica*, associata ai moti di agitazione termica molecolare; *e. di radiazione*, associata ai processi di radiazione, compresa la radiazione termica (*e. radiante*); *e. elastica*, associata a deformazioni di mezzi o corpi elastici; *e. gravitazionale*, quella di un corpo posto in un campo gravitazionale; *e. elettrostatica* ed *e. elettromagnetica*, associate a una configurazione stazionaria di cariche e, rispettivam., a un sistema di cariche in moto (o a un campo elettromagnetico); *e. chimica* ed *e. nucleare*, associate alla configurazione e alle forze di legame degli atomi in una molecola e, rispettivam., delle particelle in un nucleo atomico; *e. di massa*, quella che, in base al principio einsteiniano di equivalenza tra massa ed energia, è posseduta da una particella in quanto dotata di massa inerziale (è detta anche *e. di riposo*, risultando essere l'energia che compete alla particella nel sistema di riferimento in cui essa è in quiete).

Energia, lavoro e calore

- Espansione di un gas:
  - La pressione del gas nel cilindro > Pressione esercitata dal peso che insiste sul pistone
  - Il gas si espande e solleva il pistone
  - Il gas nel cilindro ha esercitato un lavoro pari a

    forza peso del peso x spostamento del peso

  - l'energia del gas compresso si è trasformata in energia potenziale (gravitazionale) del peso: **m x g x h**

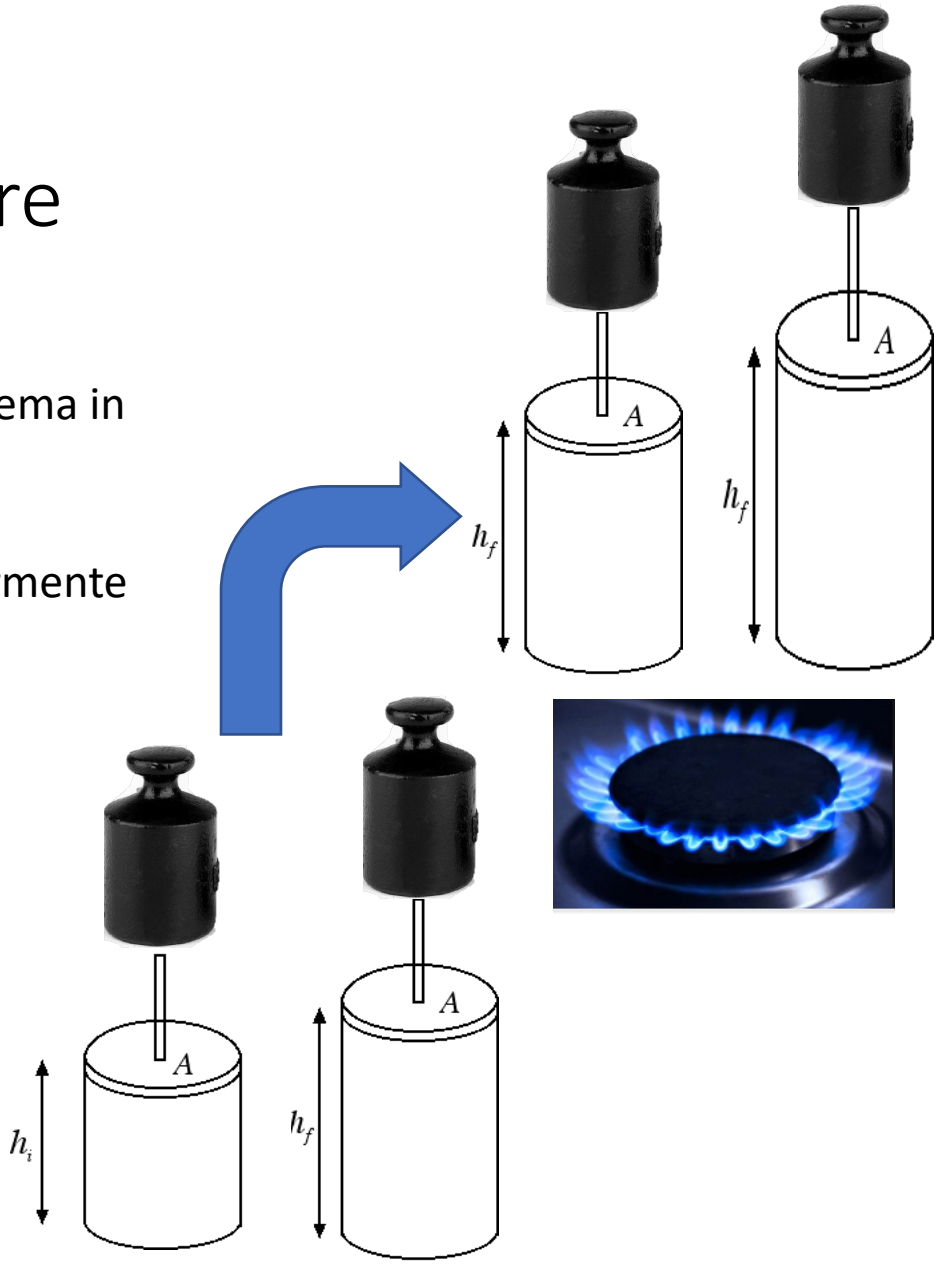


Il Lavoro non è un'energia ma un trasferimento di energia …dal gas al peso nel nostro esempio

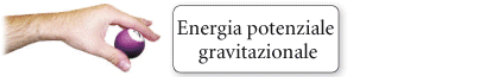
Energia, lavoro e calore

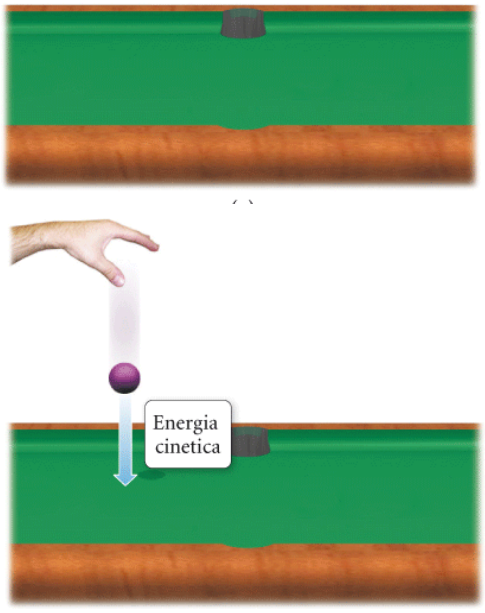
- Riscaldamento di un gas:
  - Riscaldiamo ora il cilindro del sistema in quiete
  - La pressione del gas cresce
  - Il gas si espande e solleva ulteriormente il peso
  - Il calore assorbito dal gas è stato trasformato in lavoro

Anche il calore non è un'energia ma un trasferimento di energia… che il gas usa per aumentare la Propria energia potenziale che usa per compiere lavoro: sollevare ulteriormente il peso.

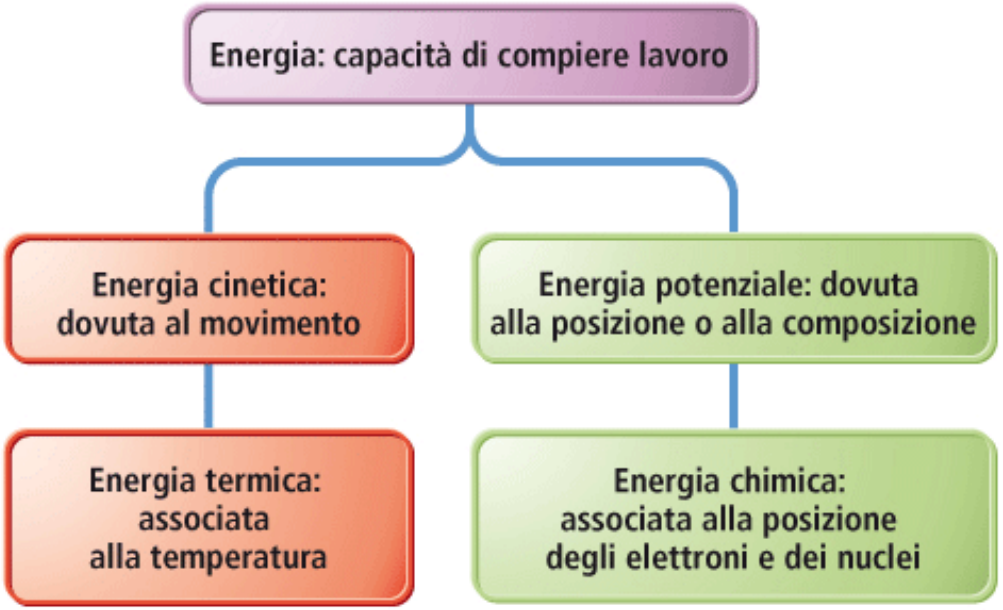


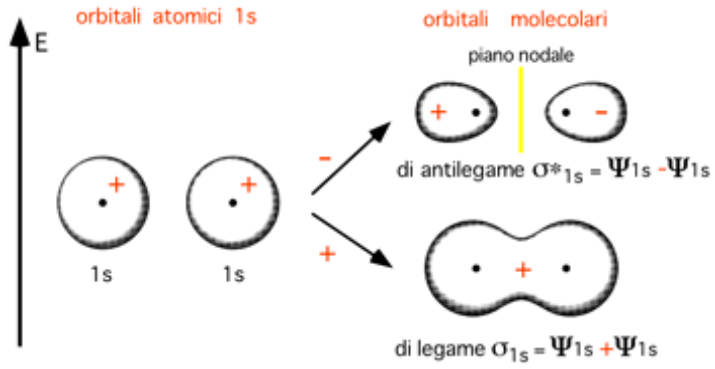
Tipi di energia





N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES





Unità di misura dell'energia

- SI: **joule** (**j**) = Kg x m^2 / s^2
  - K = ½ m v^2
  - U = m g h

- Nei fenomeni *termici* si usa la **caloria** (**cal**) o la **chilocaloria** (kcal = 1000 cal)
  - 1 **kcal** → quantità di energia necessaria per innalzare di 1 grado 1Kg di acqua

TABELLA 6.1 Fattori di conversione dell'energia*

1 caloria (cal)	= 4.184 joule (J)
1 Caloria (Cal) o kilocaloria (kcal)	= 1000 cal = 4184 J
1 kilowattora (kWh)	= 3.60×10^6 J

*Tutti i fattori di conversione riportati in tabella sono esatti.

N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

Esercizi

- Per scaldare 2 Kg di acqua acqua quante calorie occorrono?
  - Quanti kJ?

- Quanti kj di lavoro servono per spostare alla sommità di una salita di 1km un vagone di una tonnellata?

Esercizi

- Per scaldare 2 Kg di acqua acqua quante calorie occorrono?

Dalla definizione di caloria, per scaldare 1Kg di acqua servono 2000cal, 2kcal

- Quanti kJ?

Considerando il cattore di correzione, 1 cal = 4.184 j, servono 2000 x 4.184 = 8368 j ~ 8.4 kj

TABELLA 6.1 Fattori di conversione dell'energia*

1 caloria (cal)	= 4.184 joule (J)
1 Caloria (Cal) o kilocaloria (kcal)	= 1000 cal = 4184 J
1 kilowattora (kWh)	= 3.60×10^6 J

*Tutti i fattori di conversione riportati in tabella sono esatti.

Esercizi

- Quanti kj di lavoro servono per spostare alla sommità di una salita di 1km un vagone di una tonnellata?
  - Quante kcal?

La differenza di energia (meccanica) tra lo stato in cui il vagone è a valle ed è in quota è m x g x Δh = m x g x ($h_f - h_i$) = 1000 x 9.8 x 1000 = 9.8 10^6 kg m^2/s^2 = 9.8x10^6 j = 9.8x10^3 kj

Ricordando il fattore di conversione, 9.8x10^3 / 4.184 ~ 2.3 10^3 kcal

TABELLA 6.1 Fattori di conversione dell'energia*

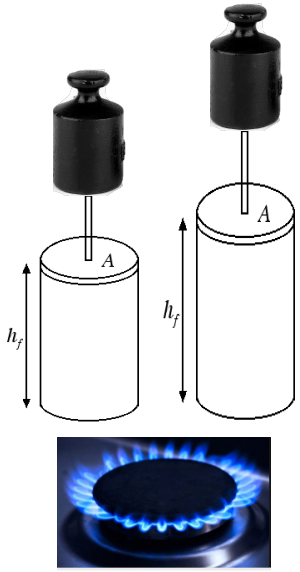
1 caloria (cal)	= 4.184 joule (J)
1 Caloria (Cal) o kilocaloria (kcal)	= 1000 cal = 4184 J
1 kilowattora (kWh)	= 3.60 × 10^6 J

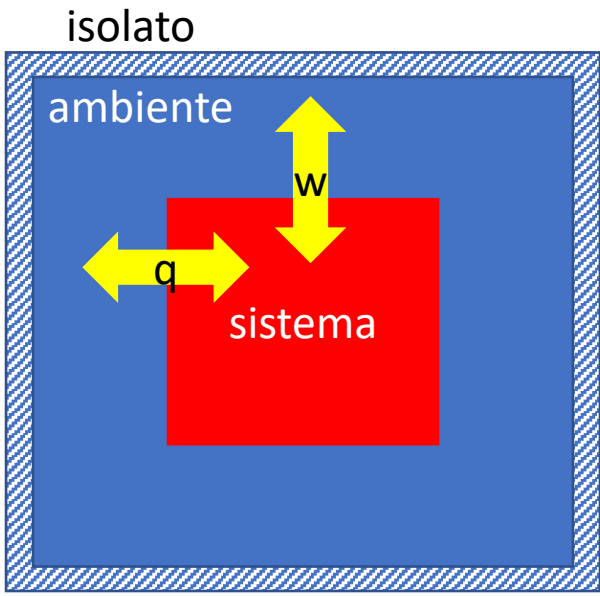
*Tutti i fattori di conversione riportati in tabella sono esatti.

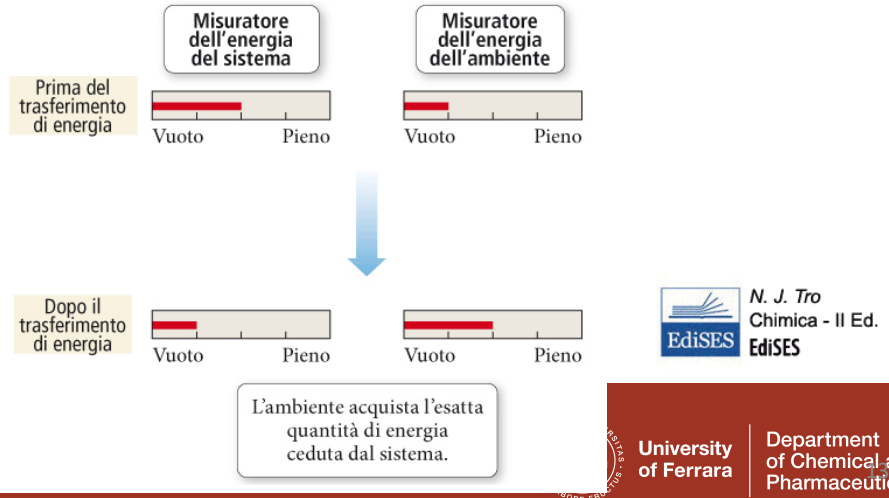
Termodinamica: 1° principio - Conservazione dell'energia

- In un **sistema isolato** l'energia si conserva.
  - L'**universo** è un sistema isolato
  - il becher usato per una reazione chimica no
  - Il pistone dell'esempio precedente nemmeno

- **Sistema**: parte dell'universo al quale siamo interessati
  - E.g. becher dove svolgiamo la reazione
- **Ambiente**: il resto
- **Sistema** e **ambiente** possono scambiare energia, che nel totale è conservata.



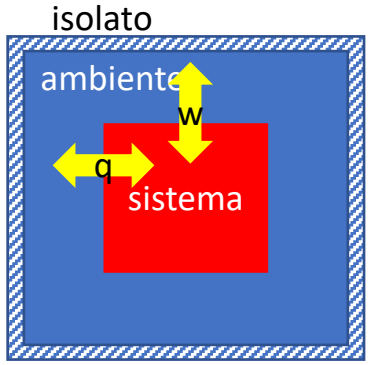


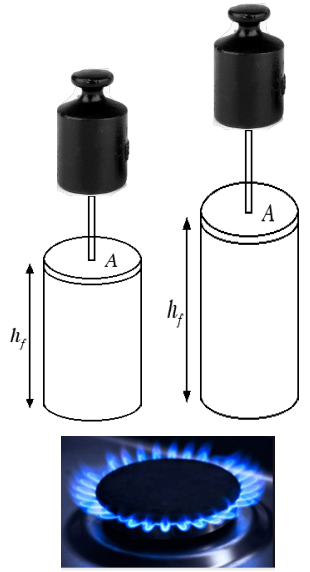


N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

Calore e Lavoro: definizioni (più) formali

- **Lavoro**: l'energia che viene trasferita dal sistema all'ambiente (per convenzione **negativo**) o dall'ambiente al sistema (per convenzione **positivo**) come risultato dell'effetto di una forza.



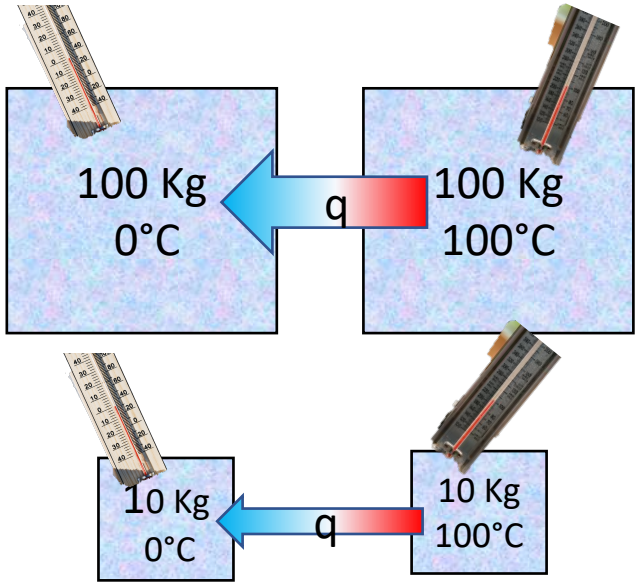


- **Calore**: l'energia che viene trasferita dal sistema all'ambiente (**negativa**) o dall'ambiente al sistema (**positiva**) come risultato di una differenza di temperatura

  - La **temperatura** non è **calore**: **temperatura** (energia cinetica delle particelle) → **grado termico**; **calore** → **energia trasferita** a causa di una differenza di temperatura

  - Due blocchi di ferro di 100 Kg, inizialmente a 0°C e 100°C, scambiano 10 volte più calore di due blocchi di 10 kg alle stesse temperature: l'**energia** e' una quantità **estensiva** la **temperatura** è **intensiva**.

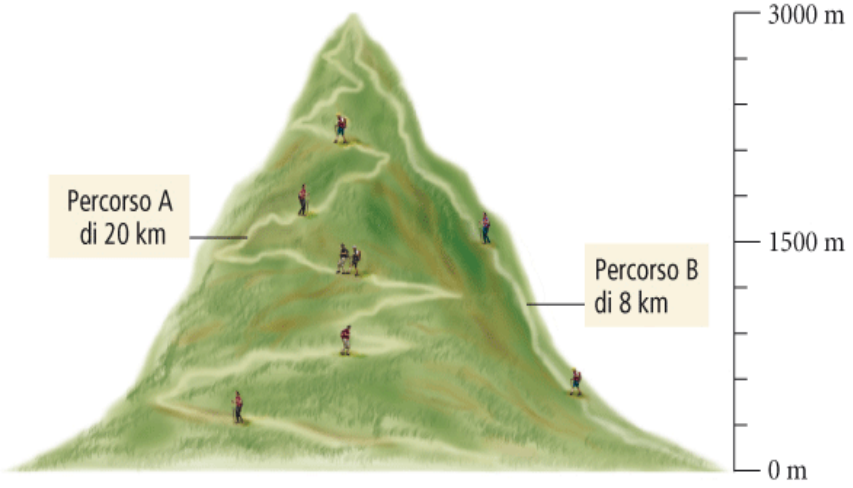
  - **Calore** e **energia** hanno le stesse unità di misura (j, cal, …), che sono diverse da quelle della **temperatura** (°C, K, …).



Termodinamica: variabili e funzione di stato

- **Variabili di stato**: grandezze che descrivono lo stato attuale del sistema:
  - Volume del sistema, composizione chimica, stato d'aggregazione, …
- **Funzione di stato**: grandezza che dipende solo dal stato (valore delle variabili) del sistema e non da come lo stato sia stato raggiunto.
  - **Energia interna**: somma dell'energia cinetica e potenziale di tutte le particelle che compongono il sistema

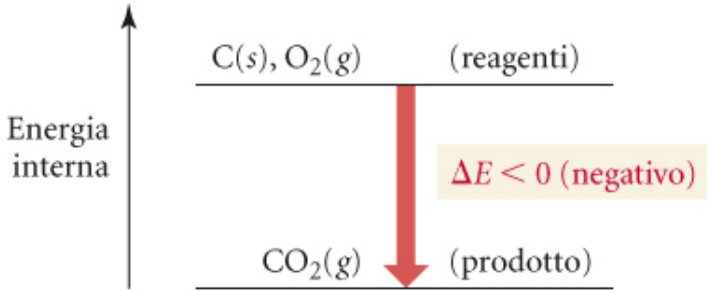
Una funzione di stato
Il cambiamento di altitudine dipende solo dalla differenza tra il valore iniziale e quello finale, non dal percorso seguito.

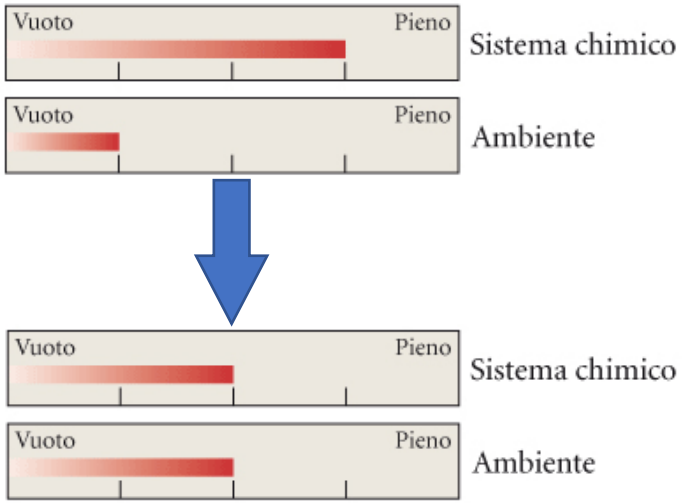


Energia e reazioni chimiche

$$\Delta E = E_{prod} - E_{reag}$$

$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$





ADDENDUM
(note sviluppate sulla lavagna luminosa a lezione)

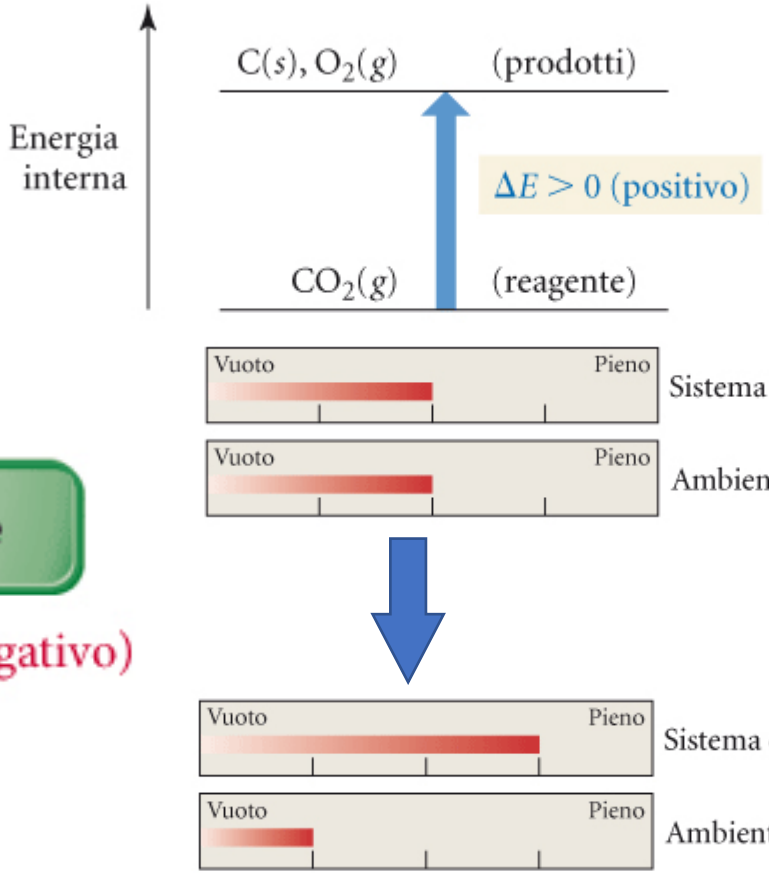
- Perchè se $\Delta E_{sist} < 0 \dashrightarrow \Delta E_{amb} = - \Delta E_{sist} > O$?

1. In un sistema isolato l'energia è conservata: energia iniziale e finale di un processo/reazione sono uguali: $E^i = E^f$
2. L'energia è una grandezza estensiva: l'energia di un corpo è somma dell'energia delle sue parti
3. L'universo, isolato, è, per definizione, l'unione del sistema, il centro della nostra attenzione, e dell'ambiente, il suo complemento.
   - L'energia dell'universo è somma dell'energia del sistema e dell'ambiente
4. $E^i_{Sist} + E^i_{Amb} = E^f_{Sist} + E^f_{Amb}$ con un po' (pochissima) algebra $E^f_{Sist} - E^i_{Sist} = E^i_{Amb} - E^f_{Amb}$ usando la definizione di variazione di energia si ottiene: $\Delta E_{Sist} = - \Delta E_{Amb}$

Energia e reazioni chimiche

$$\Delta E = E_{prod} - E_{reag}$$

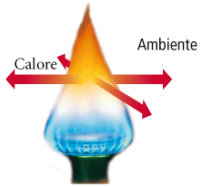
$CO_{2(g)} \longrightarrow C_{(s)} + O_{2(g)}$



Entalpia

- L'**energia interna** è una funzione del **volume** ma sperimentalmente è più semplice controllare la pressione
  - Barostato

- L'**Entalpia**, H, è «l'equivalente» dell'energia interna in un sistema nel quale si controlli la **pressione**.
  - Come caso particolare, e di particolare utilità per la chimica, l'entalpia è il calore (reversibile) scambiato (assorbito o ceduto) in una reazione che avviene a pressione costante
  - $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} > 0$, entalpia dei prodotti maggiore di quella dei reagenti: il processo è **endotermico**
  - $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} < 0$, entalpia dei prodotti minore di quella dei reagenti: il processo è **esotermico**



Esotermica

Entalpia: matematicamente

- $\Delta E = q + w$

- $H = E + PV^{*}$ $\Delta H = q + w + \Delta P\,V + P\,\Delta V = q + \cancel{\Delta P\,V} = q_p$

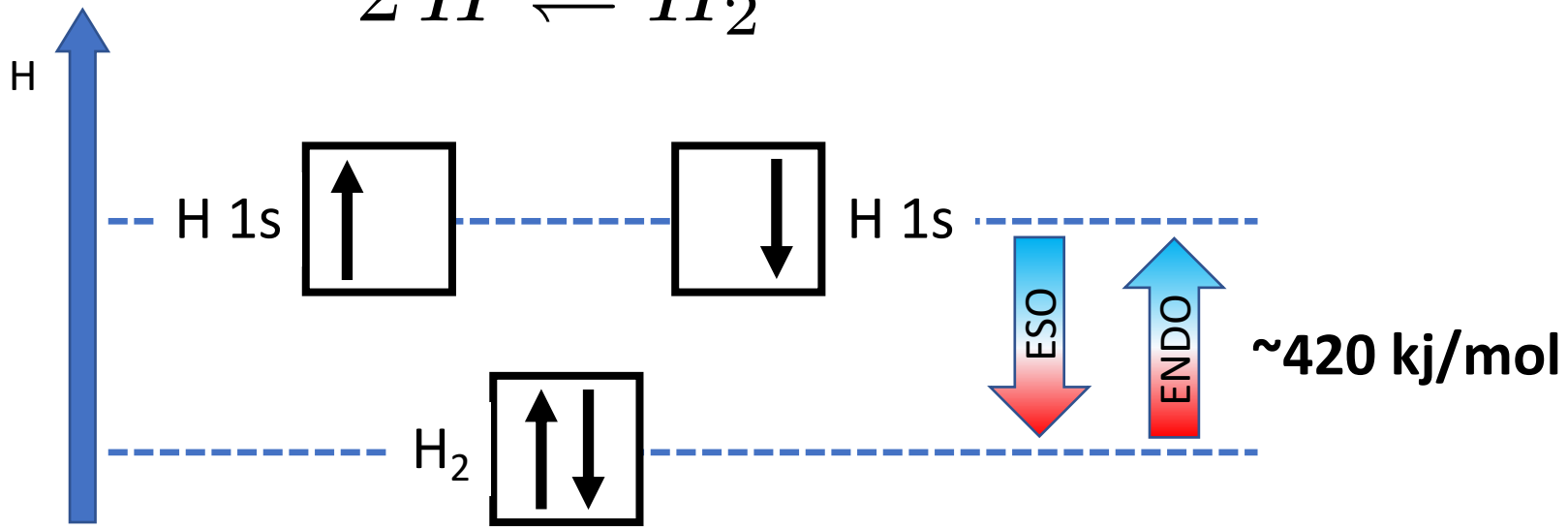
  $w_{exp} = - P\,\Delta V$ $\qquad$ P = cost

* Gli studenti più interessati agli aspetti matematici e che vogliano approfondire l'argomento possono considerare la trasformazione E ⇢ H come una trasformata di Legendre.

Entalpia e chimica

- $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} > 0$ reazione **endotermica**
- $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} < 0$ reazione **esotermica**

$$2\,H \rightleftharpoons H_2$$



Entalpia e chimica

- $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} > 0$ reazione **endotermica**
- $\Delta H = H_{prod} - H_{reag} < 0$ reazione **esotermica**

L'entalpia corrisponde all'energia di legame cambiata di segno: tanto più il legame è forte tanto maggiore è la variazione di entalpia, positiva se si deve rompere il legame, negativa se si deve formare.

Legame	Energia di legame (kJ/mole)
C-C	347
C=C	610
C≡C	836
C-H	414
O-H	497
C=O	749
O=O	498

Esercizi

- Calcolare l'entalpia di reazione per mole di molecola organica delle seguenti reazioni e stabilire se siano endo o esotermiche

$$2\,CH_3 - CH_3 + 7\,O_2 \rightarrow 6\,H_2O + 4\,CO_2$$

$$CH_2 = CH_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

$$2\,CH \equiv CH + 5\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 4\,CO_2$$

Esercizi

$$2\,CH_3 - CH_3 + 7\,O_2 \rightarrow 6\,H_2O + 4\,CO_2$$

Reagenti: 2 x 6 x C-H + 2 x C-C + 7 x O=O

- 2 x 6 x 414 + 2 x 347 + 7 x 498 = 9148 kj/mol

Prodotti: 6 x 2 x O-H + 4 x 2 x C=O

- 6 x 2 x 497 + 4 x 2 x 749 = - 11956 kj/mol

Legame	Energia di legame (kJ/mole)
C-C	347
C-H	414
O-H	497
C=O	749
O=O	498

ΔH_R = - 11956 + 9148 = -2808 kj = -1404 kj/mol C_2H_6

1 mol C_2H_6 : -1404 kj/

ADDENDUM
(sollecitato da una vostra domanda)

- Si può spiegare lo svolgimento dell'esercizio precedente sfruttando il fatto che l'entalpia è una funzione di stato.
  - La variazione di entalpia tra reagenti e prodotti dipende solo dallo stato iniziale e finale e non da come quest'ultimo sia stato raggiunto a partire dal primo.
- Possiamo quindi immaginare di spezzare la reazione in due step, nel primo «atomizziamo» i reagenti, rompendo tutti i legami che uniscono gli atomi nelle molecole. Nel secondo ricomponiamo gli atomi formando i legami che portano ai prodotti.

$$2\,CH_3 - CH_3 + 7\,O_2 \rightarrow 2\,C + 12\,H + 14\,O \rightarrow 6\,H_2O + 4\,CO_2$$

  - Il primo step richiede l'entalpia necessaria a rompere gli atomi: l'ambiente dona al sistema quest'energia, la variazione di entalpia è quindi positiva
  - Il secondo step restituisce l'energia prodotta dalla formazione di legami: il sistema dona all'ambiente quest'energia, la variazione di entalpia è quindi negativa

$$\Delta H_{reaz} = \Delta H_{step1} + \Delta H_{step2}$$

Esercizi

$$CH_2 = CH_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Reagenti: 4 x C-H + C=C + 3 x O=O

- 4 x 414 + 610 + 3 x 498 = 3760 kj/mol

Prodotti: 2 x 2 x O-H + 2 x 2 x C=O

- 2 x 2 x 497 + 2 x 2 x 749 = - 4984 kj/mol

Legame	Energia di legame (kJ/mole)
C=C	610
C-H	414
O-H	497
C=O	749
O=O	498

ΔH_R =- 4984 + 3760 = - 1224 kj= - 1224 kj/mol C_2H_4

1 mol C_2H_4 : -1224 kj

Esercizi

$$2\,CH \equiv CH + 5\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 4\,CO_2$$

Reagenti: 2 x 2 x C-H + 2 x C≡C + 5 x O=O

- 2 x 2 x 414 + 2 x 836 + 5 x 498 = 5818 kj/mol

Prodotti: 2 x 2 x O-H + 4 x 2 x C=O

- 2 x 2 x 497 + 4 x 2 x 749 = - 7980 kj/mol

Legame	Energia di legame (kJ/mole)
C≡C	836
C-H	414
O-H	497
C=O	749
O=O	498

ΔH_R = - 7980 + 5818 = -2162 kj = -1081 kj/mol C_2H_2

1 mol C_2H_2 : -1081 kj/

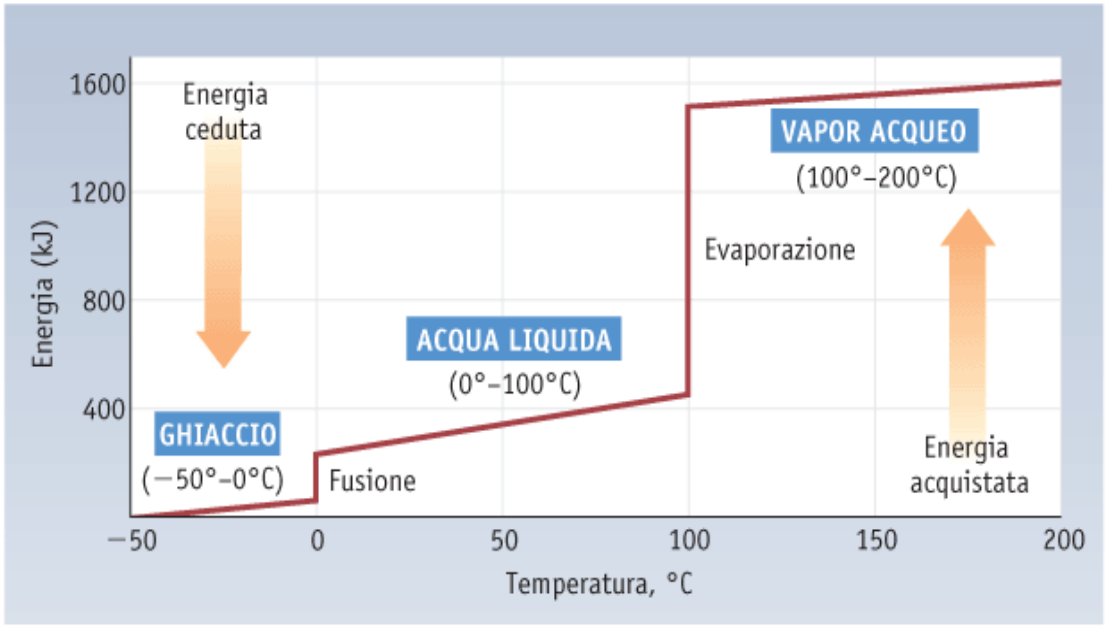
Esercizi

- Calcolare il calore rilasciato dalla fiamma di combustione di una bombola di propano (1mol C_3H_8: -2044 kj) di 13.2 kg.

- 13.2 kg C_3H_8→ 13.2 x 1000 g / 44.09 mol/g = 299.39 mol

- q = -2044 kj/mol C_3H_8 x 299.39 mol C_3H_8 = -89632.94 kj

Entalpia e cambiamento di stato



Kotz, Treichel, Townsend
Chimica
EdiSES

L'energia fornita ad un sistema puo' servire per far aumentare la sua temperatura o per farle cambiare fase, solido⇢liquido, liquido⇢vapore.

- Durante un cambiamento di stato, la temperatura rimane costante: l'energia fornita al sistema serve per separare gli atomi, ioni, molecole del solido/liquido/gas.
  - Processo endotermico.
- Nelle transizioni di fase inverse l'entalpia viene restituita dal sistema all'ambiente.
  - Processo è esotermico.

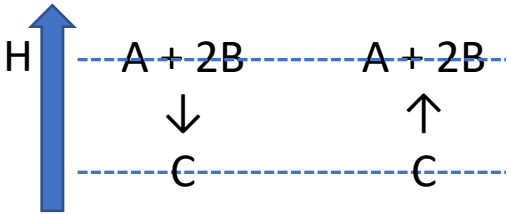
Estensivitá e natura di funzione di stato dell'entalpia

- **Estensività dell'entalpia**: se un'equazione chimica viene moltiplicata per uno stesso fattore, allora anche ΔH_{reaz} viene moltiplicato

$$A + 2B \rightarrow C \quad \Delta H_1$$

$$2A + 4B \rightarrow 2C \quad \Delta H_2 = 2 \times \Delta H_1$$

- **Funzione di stato**: Se la direzione di un'equazione chimica viene invertita, ΔH_{reaz} cambia di segno

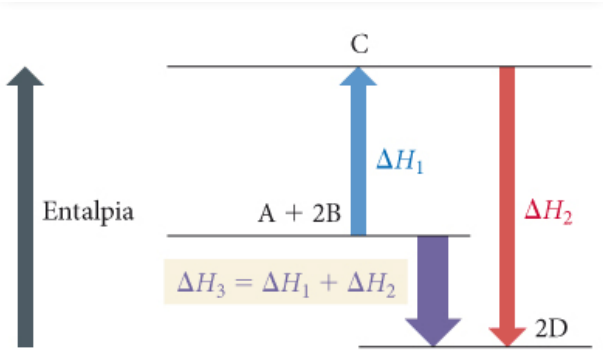


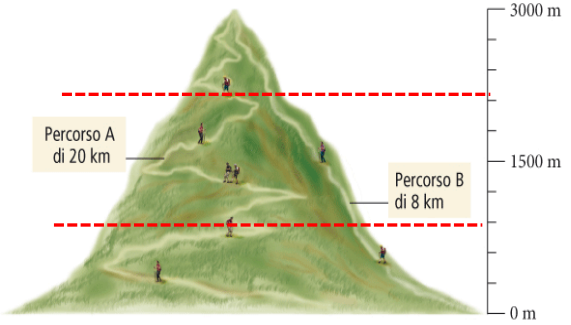
$$\Delta H_{tot} = 0 = \Delta H_{A+2B->C} + \Delta H_{C->A+2B} \rightarrow \Delta H_{C->A+2B} = -\Delta H_{A+2B->C}$$

Estensivitá e additività dell'entalpia

$$A + 2B \longrightarrow C$$
$$C \longrightarrow 2D$$

$$A + 2B \longrightarrow 2D$$



- **Funzione di stato:** Se un'equazione chimica puo essere espressa come la somma di passaggi, il ΔH_{reaz} della reazione complessiva è la somma dei contributi di ogni passaggio

$$\Delta H_{reaz} = \Delta H_{A+2B->C} + \Delta H_{C->2D} \rightarrow \Delta H_{C->2D} = \Delta H_{reaz} - \Delta H_{C->A+2B}$$