

Dinamica delle reazioni chimiche (attenzione: mancano i disegni)

Primo principio della termodinamica

L'energia non si può creare o distruggere, ma solo convertire da una forma all'altra.

Questo significa che corrisponde al **principio di conservazione dell'energia**.

Per le reazioni chimiche si può dire l'energia totale rimane costante:

$$E_{\text{sistema}} + E_{\text{ambiente}} = \text{costante}$$

se tra il sistema e l'ambiente avvengono continuamente scambi di energia.

Quando l'energia del sistema diminuisce, aumenta quella dell'ambiente (e viceversa).

In un **sistema chimico** (o **reazione chimica**) l'**energia interna del sistema** è l'**energia chimica** che è data da:

$$E_{\text{sistema chimico}} = E_{\text{chimica}} = K + U$$

dove

- **K** è la **somma dell'energia cinetica di tutte le particelle** (dipende dalla temperatura);
- **U** è l'**energia potenziale dovuta ai legami**:
 - **intramolecolari** (tra gli atomi, per formare le molecole);
 - **intermolecolari** (tra le molecole); sono più deboli di quelli intermolecolari.

In una reazione chimica si rompono vecchi legami tra i reagenti e si formano nuovi legami nei prodotti. In questo contesto si deve considerare ΔU , cioè l'aumento o la diminuzione tra l'energia di legame dei prodotti e quella dei reagenti (*stato finale* meno *stato iniziale*).

ΔU è definita **variazione dell'energia di legame**.

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

La maggior parte delle reazioni chimiche avviene in recipienti aperti, a pressione atmosferica ambiente (p), quindi in una condizione isòbara.

Se durante la reazione chimica si ha anche lo **sviluppo di gas** tra i prodotti, questo gas cambia il suo volume e **il sistema della reazione chimica compie un lavoro di espansione**:

$$\Delta L_{\text{espansione}} = p * \Delta V = p * (V_{\text{finale}} - V_{\text{iniziale}})$$



Nel caso più generale, la variazione complessiva di energia del sistema reazione chimica ($\Delta E_{\text{sistema}}$) è dovuta a:

- variazioni di legami chimici (ΔU);
- eventuali variazioni di volume se si sviluppano dei gas ($p * \Delta V$).

$$\Delta E_{\text{система}} = \Delta U + p * \Delta V$$

$$\Delta E_{\text{система}} = \Delta(U + p * V)$$

La grandezza

$$H = U + p * V$$

- è detta **entalpia**;
- è una **funzione di stato** perché dipende solo dalle condizioni iniziali e da quelle finali del sistema, ma non dagli stati (composti) intermedi; invece è da notare che **il calore non è una funzione di stato**;
- **a pressione costante** (in recipienti aperti) si ha:

$$\Delta E_{\text{система}} = \Delta H$$

- interessa calcolare la ΔH (**variazione di entalpia**) perché è l'**energia che si trasforma**;
- è una grandezza estensiva, perché dipende anche dalla quantità di materia che si trasforma (cioè reagisce);
- nelle reazioni chimiche si riferisce l'entalpia ad una mole di sostanza (kJ/mole).

E' da notare che, **se in una reazione non c'è sviluppo di gas**, si ottiene $(p * \Delta V) = 0$ e quindi

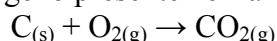
$$\Delta E_{\text{система}} = \Delta U = \Delta H$$

Alcune precisazioni

Tipo di reazione	Il sistema...	Se l'energia scambiata è calore, la reazione è ...
esoenergetica o esoenergetica	cede energia all'ambiente	esotermica
endoenergetica o endoenergetica	assorbe energia dall'ambiente	endotermica

Esempio 1 – Trasformazione chimica

Si immagini la normalissima combustione del carbonio (C) contenuto nel carbone o nella legna in seguito alla reazione chimica con l'ossigeno presente nell'aria:



Come sappiamo la reazione sviluppa calore che viene liberato dal sistema della reazione verso l'ambiente (**reazione esotermica**).

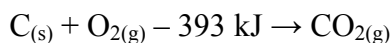
Per fare questo, il sistema si impoverisce di una certa quantità di energia e passa da uno stadio iniziale Q_i a contenuto piuttosto elevato di energia verso una condizione finale Q_f a contenuto piuttosto basso.

Vale la relazione: $Q_f < Q_i$

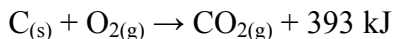
Da cui si ricava: $Q_f - Q_i < 0$

Quindi $\Delta Q < 0$.

Completiamo la reazione chimica, evidenziando il calore ceduto (che ha segno negativo: $- 393 \text{ kJ}$) a sinistra della freccia:



Spesso però, volendo considerare la situazione finale del sistema, si pone questo calore a destra della freccia, tra i prodotti, come **calore di reazione svolto** e come $-\Delta Q$:



Esempio 2 – Trasformazione fisica

Immaginiamo di avere a disposizione una certa quantità di gas in un recipiente con stantuffo mobile a tenuta per realizzare delle trasformazioni isobare, per esempio alla pressione atmosferica P (che ha sempre valore positivo).

A riposo, nello stato iniziale, il gas occupa un volume V_1 e si trova ad una certa temperatura assoluta T_1 .

Se **riscaldiamo** in modo opportuno con una fiamma **il gas contenuto nel recipiente**, si osserva che:

- il sistema gas assorbe calore;
- poiché lo stantuffo è libero di muoversi, esso si sposta, per cui il volume del gas aumenta rispetto alla condizione iniziale, arrivando ad ottenere $V_2 > V_1$;
- avendo $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ significa che il gas ha subito un'espansione;
- quindi il gas (sistema) esegue un lavoro contro l'ambiente esterno: $\Delta L = \Delta V * P$
- ΔL sarà positivo: $\Delta L > 0$.

Se invece **il gas contenuto nel recipiente viene compresso**, si osserva che:

- la forza viene applicata dall'ambiente sul sistema;
- poiché lo stantuffo è libero di muoversi, esso si sposta, per cui il volume del gas diminuisce rispetto alla condizione iniziale, arrivando ad ottenere $V_2 < V_1$;
- avendo $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ significa che il gas ha subito una compressione;
- quindi l'ambiente esterno esegue un lavoro contro il gas (sistema): $\Delta L = \Delta V * P$
- ΔL sarà negativo: $\Delta L < 0$.
- le molecole del gas reale sono perciò sempre più vicine, si urtano sempre più frequentemente e una parte dell'energia meccanica viene dispersa come calore verso l'ambiente esterno.

LEGGE DI HESS (a pressione costante)

La variazione di entalpia $\Delta H_{\text{reazione}}$ è dovuta alla differenza tra l'entalpia finale e quella iniziale del sistema e quindi corrisponde alla differenza tra l'entalpia dei prodotti di reazione e l'entalpia dei reagenti.

Nelle reazioni chimiche sono possibili due casi definiti nella seguente tabella.

$H_{\text{prodotti}} < H_{\text{reagenti}}$	$H_{\text{prodotti}} > H_{\text{reagenti}}$
$H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} < 0$	$H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} > 0$
$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
Variazione di entalpia: negativa	Variazione di entalpia: positiva
L'energia eccedente (per il principio di conservazione dell'energia) è ceduta dal sistema della reazione chimica all'ambiente sotto forma di calore.	L'energia del sistema della reazione chimica aumenta e quindi il sistema ha assorbito energia dall'ambiente.
La reazione chimica è esotermica.	La reazione chimica è endotermica.
$Q_{\text{sviluppato}} = \Delta H$	$Q_{\text{assorbito}} = \Delta H$
ΔH è la diminuzione dell'entalpia del sistema	ΔH è l'aumento di energia interna del sistema

Il calore di reazione è la quantità di calore che accompagna la trasformazione di una mole di sostanza. Si misura in kJ/mole.

Entalpia di formazione H° di un composto

Quando si conoscono tutte le sostanze che partecipano ad una reazione chimica, si utilizza la legge di Hess:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{prodotti finali}} - H_{\text{reagenti iniziali}}$$

H°

- è l'entalpia di formazione di un composto
- è l'energia necessaria per preparare una sostanza
- è un'energia potenziale
- non ha mai significato in senso assoluto
- ha un «livello zero» di riferimento in condizioni STP (standard):
 - alla temperatura di 25°C (cioè $298,16^\circ\text{K}$)
 - alla pressione di 1 atmosfera (cioè a 101.325 Pa)

$H^\circ = 0$	Entalpia di formazione nulla	E' tipica: <ul style="list-style-type: none">• delle molecole biatomiche (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2) che hanno minima energia potenziale;• dei metalli allo stato neutro (Ca, Na, Fe, Zn, ecc.).
$H^\circ > 0$	Entalpia di formazione positiva	E' tipica: <ul style="list-style-type: none">• degli elementi che compongono le molecole biatomiche (H, N, O, F, Cl, Br, I) perché si ottengono rompendo il legame o i legami tra gli atomi della molecola in seguito alla somministrazione di energia (generalmente sotto forma di calore).
$H^\circ < 0$	Entalpia di formazione negativa	E' tipica: <ul style="list-style-type: none">• dei composti con legami forti (es.: legame ionico) o legame metallico perché durante la formazione del legame si libera energia.

Nota: quanto più un composto è stabile, tanto più bassa è la sua energia potenziale.

Secondo principio della termodinamica

Non tutti gli scambi di energia avvengono spontaneamente.

Quando un fenomeno non spontaneo lo si può produrre, ma solo se si spende energia.

Si ha passaggio di calore in modo spontaneo dal corpo 1 (a temperatura più alta) al corpo 2 (a temperatura più bassa) fino a quando i corpi materiali 1 e 2 non arrivano alla temperatura di equilibrio:

$$T_{\text{alta}} > T_{\text{equilibrio}} > T_{\text{bassa}}$$

Ogni volta che in una trasformazione avvengono degli scambi di energia termica si ha un verso privilegiato del fenomeno.

Il calore è una forma di energia un po' particolare: la sua efficacia dipende dalla quantità (massa m), ma anche dalla temperatura alla quale viene scambiata:

$$Q = m * c * T$$

A bassa temperatura l'energia termica si degrada.

Durante uno scambio di calore (per esempio: tra sistema ed ambiente) si ha:

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

Se T è la temperatura assoluta del sistema, si può misurare l'energia termica che non si può più trasformare in lavoro utile (**Entropia, S**).

Negli scambi energetici ci interessa sapere solo quale sia stata la variazione di entropia:

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

L'entropia (come l'entalpia) è una grandezza estensiva (dipende dalla massa m) e va riferita ad una mole di sostanza.

Si misura in kJ/mole.

Terzo principio della termodinamica

Poiché nessun fenomeno si svolge alla T dello zero assoluto, l'entropia dell'intero Universo tende ad aumentare continuamente.

ENTROPIA E DISORDINE

Poiché:

- l'entropia tende ad aumentare
- ogni trasformazione porta con sé una variazione di entropia

ne consegue che

- le trasformazioni più probabili, cioè quelle spontanee, sono quelle accompagnate da un aumento di entropia.

Quindi **le reazioni con $\Delta S > 0$ sono favorite.**

Condizioni nelle quali si ha	
$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
Si genera un miscuglio	Una sostanza cristallizza da una soluzione satura
Si genera una soluzione (solvatazione di ioni)	Un liquido solidifica
Un solido fonde per diventare liquido	Un vapore condensa
Un liquido diventa vapore	Un gas liquefa
In una reazione chimica, quando le molecole dei prodotti sono più piccole e più numerose di quelle dei reagenti (reazione di decomposizione): $aA \rightarrow bB + cC$	In una reazione chimica, quando le molecole dei prodotti diminuiscono di numero (reazione di sintesi): $aA + bB \rightarrow cC$
Si passa da reagenti allo stato solido o liquido a prodotti aeriformi	Si passa da reagenti gassosi o liquidi alla formazione di un precipitato solido (brinazione)

Criterio del massimo disordine

Una reazione chimica è favorita quando i prodotti presentano un disordine maggiore di quello dei reagenti.

ENERGIA LIBERA

Una reazione chimica è generata da due fattori:

- variazione di entalpia (la reazione è favorita se $\Delta H_{\text{reazione}} < 0$)
- variazione di entropia (la reazione è favorita se $\Delta S_{\text{reazione}} > 0$).

Ne risultano due conseguenze:

- una reazione è sicuramente spontanea se $\Delta H_{\text{reazione}} < 0$ e $\Delta S_{\text{reazione}} > 0$.
- Una reazione non è spontanea (o addirittura non avviene se) se $\Delta H_{\text{reazione}} > 0$ e $\Delta S_{\text{reazione}} < 0$.

Von Helmholtz afferma che il verso di svolgimento di una reazione chimica

- non è determinato dalla variazione totale di energia termica (o entalpia) ΔH , ma solo da quella parte di entalpia che può trasformarsi in lavoro utile o in altre forme di energia, diverse però da quella termica;
- questa parte di entalpia è detta **energia libera G**.

La **parte rimanente di entalpia**

- è **calore latente che non produce lavoro**
- **corrisponde al calore ΔQ non più utilizzabile**
- **fa parte dell'entropia**

Definita la **variazione di entropia** come $\Delta S = \Delta Q/T$, l'**energia vincolata** è $\Delta Q = T * \Delta S$.

E' da notare che, essendo sempre $T > 0^\circ\text{K}$:

- se $\Delta S < 0$, allora $\Delta Q < 0$;
- se $\Delta S > 0$, allora $\Delta Q > 0$.

Quindi:

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

dove

- ΔG è l'energia termica trasformabile in lavoro o altri tipi di energia;
- ΔH variazione di entalpia;
- T è la temperatura assoluta alla quale si opera (è importante);
- $T * \Delta S$ è l'energia vincolata

Una reazione chimica è spontanea se $\Delta G < 0$, lavorando a temperatura costante e a pressione costante (pressione atmosferica, per i recipienti aperti).

La variazione di energia libera ΔG dipende dalla temperatura e dalla pressione.

Per evitare questa dipendenza:

- si fa avvenire la reazione in un recipiente aperto, a pressione atmosferica costante;
- si considerano i reagenti e i prodotti alla stessa temperatura.

In particolare, come riferimento, nella reazione di sintesi di un determinato composto si ha che:

- G^0 è detta **energia libera molare di formazione del composto**;
- G^0 si misura in condizioni STP ($t = 25^\circ\text{C}$ e pressione $p = 1\text{ atm}$).

Nelle reazioni chimiche che avvengono a pressione atmosferica si ha: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T * \Delta S^0$.

Utilizzando le tabelle proposte, è possibile:

- calcolare la variazione di energia libera ΔG nel caso di una reazione chimica qualsiasi che si svolge ad una temperatura qualsiasi;

oppure

- calcolare la temperatura minima assoluta T alla quale è possibile far avvenire una reazione di cui sono noti reagenti e prodotti.