

CAPITOLO 6 - BILANCI ENERGETICI NELLE REAZIONI CHIMICHE

L'energia è solitamente definita come la capacità di **produrre lavoro**: tutte le forme di energia sono in grado di produrre energia ma non tutte hanno la stessa importanza in chimica. I chimici definiscono il **lavoro** come la variazione di energia che si verifica quando un corpo è spostato da una forza. Esistono diverse tipologie di energia:

- **Energia radiante**: è l'energia trasportata dai fotogeniche compongono la luce pertanto coincide in pratica con l'energia solare ed è la fonte primaria di energia sulla Terra
- **Energia termica**: è l'energia associata al moto casuale degli atomi e delle molecole , in generale può essere calcolata da misure di temperatura
- **Energia chimica**: è l'energia immagazzinata nei legami delle sostanze chimiche (*unità strutturali delle sostanze chimiche*)
- **Energia potenziale**: energia disponibile in virtù della posizione delle molecole. L'energia chimica può essere considerata una forma di energia potenziale perché è associata alle posizioni occupate dagli atomi all'interno di una molecola.
- **Energia nucleare**: energia immagazzinare nell'ammasso di protoni e neutroni che costituiscono il nucleo.

Tutte le forme di energia possono essere convertite, almeno in linea teorica, da una forma all'altra. Questo principio è riassunto nella **legge di conservazione dell'energia**: la quantità totale di energia nell'universo è costante.

Variazioni di energia nelle reazioni chimiche

Quasi tutte le reazioni chimiche rilasciano o assorbono energia, solitamente sotto forma di calore. Il **calore** è il trasferimento di energia termica fra due corpi che si trovano a diverse temperature. La **temperatura** è una misura dell'**energia termica**. La **termochimica** è lo studio della variazione di calore nelle reazioni chimiche.

Per analizzare queste variazioni bisogna prima definire il **sistema** come la porzione specifica dell'universo che ci interessa. L'**ambiente** è invece il resto dell'universo che non fa parte del sistema.

Esistono tre tipologie di sistemi:

1. Sistema **aperto**: può scambiare massa ed energia con l'ambiente
2. Sistema **chiuso**: scambia solamente l'energia con l'ambiente ma non la massa
3. Sistema **isolato**: non scambia né la massa né l'energia

Un processo può essere **esotermico**, se libera calore e trasferisce calore dal sistema all'ambiente, oppure **endotermico**, se durante tale processo il calore deve essere fornito al sistema dall'ambiente.

Termodinamica

La **termodinamica** è lo studio scientifico della interconversione del calore e degli altri tipi di energia. Nella termodinamica si studiano i cambiamenti dello stato di un sistema, che è definito dai altri di tutte le proprietà macroscopiche come composizione, **energia**, **temperatura**, **pressione** e **volume**. Queste ultime quattro proprietà sono definite **funzioni di stato** in quanto sono determinate dallo stato del sistema, indipendentemente da come lo stato viene raggiunto.

Il **primo principio della termodinamica**, che si basa sulla legge di conservazione dell'energia, afferma che l'energia può essere convertita da una forma all'altra ma non può essere né creata né distrutta. Si deve avere quindi $\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0$. Una forma più utile del primo principio è $\Delta E = q + w$ che indica che il cambiamento dell'energia interna di un sistema è la somma del **calore q** scambiato tra il sistema e l'ambiente e **w** è il **lavoro** compiuto sul (o dal) sistema.

Lavoro

Il lavoro può essere definito come una forza F applicata ad uno spostamento o distanza d: $w = Fd$. In termodinamica il lavoro ha un significato più ampio, tra cui il lavoro meccanico. Il **lavoro meccanico** si può illustrare studiando l'espansione o la compressione di un gas. Mentre si espande, il gas contenuto in un cilindro munito di un pistone, spinge il pistone verso l'alto contro una pressione atmosferica costante P che si oppone al movimento. Il lavoro che il gas esegue sull'ambiente è dunque $w = -P\Delta V$ dove ΔV è la variazione di volume e il segno meno tiene conto della convenzione sul lavoro (vedi tab. pag. 150).

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = Fd = w$$

Così il prodotto della pressione per il volume è uguale al prodotto della forza per la distanza, cioè un lavoro. Il **lavoro non è una funzione di stato** $\Delta w \neq w_{\text{finale}} - w_{\text{iniziale}}$, esso dipende anche da come il processo viene condotto, dal cammino percorso.

Calore

Come il lavoro, il calore non è una funzione di stato in quanto non è proprietà di un sistema. I loro valori dipendono del processo e variano a seconda di questo.

L'entalpia nelle reazioni chimiche

Se una reazione chimica si svolge a **volume costante** ne segue che $\Delta E = q - P\Delta V = q_v$, il che può sembrare strano dato che è stato dimostrato che il calore non è una funzione di stato. Il processo, però, essendo condotto a volume costante, impone che la variazione di calore possa essere uguale solamente a ΔE .

La maggior parte delle reazioni avviene a **pressione costante**. Se una tale reazione dà origine a un certo numero di moli di gas allora il sistema compie lavoro sull'ambiente. In generale per un processo a pressione costante si scrive:

$$\Delta E = q + w = q_p - P\Delta V \quad q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Introduciamo ora una nuova funzione termodinamica di un sistema chiamata **entalpia (H)** che è definita dall'equazione:

$$H = E + PV$$

dove E è l'energia interna del sistema, P e V sono rispettivamente la pressione e il volume del sistema. L'entalpia ha le dimensioni di un'energia e, essendo E, P e V delle funzioni di stato, anche **H è una funzione di stato**. Per qualunque processo la variazione di entalpia è data da $\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$, considerando un processo a pressione costante allora l'equazione diventa:

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

Per ogni reazione definiamo l'**entalpia di reazione**, ΔH , come la differenza fra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti: **$\Delta H = H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$** .

L'entalpia di reazione può essere positiva o negativa a seconda del processo. Per un processo endotermico ΔH è positivo mentre per un processo esotermico ΔH è negativo.

Le equazioni termochimiche sono equazioni chimiche che mostrano tanto le variazioni di entalpia quanto i rapporti delle masse. Nelle equazioni termochimiche:

- I coefficienti stechiometrici si riferiscono sempre al numero di moli di una sostanza
- **Rovesciando** l'equazione il **segno** del ΔH **cambia**
- **Moltiplicando** entrambi i lati dell'equazione di un fattore n allora anche ΔH deve variare di quello **stesso fattore**
- Gli **stati fisici** di tutti i reagenti e dei prodotti devono essere sempre specificati

La relazione tra ΔE e ΔH in un gas ideale con temperatura costante è data da:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \Delta(nRT) \\ \Delta E = \Delta H - RT\Delta n$$

dove Δn è il numero di moli di gas prodotti - numero di moli di gas reagenti.

Calorimetria

La **calorimetria** è la misura delle variazioni di calore.

Il **calore specifico (c)** di una sostanza è la quantità di calore (q) richiesta per aumentare **un grammo** della sostanza di **un grado Celsius**.

La **capacità termica (C)** di una sostanza è data dalla quantità di calore (q) richiesta per aumentare la temperatura di una **dada quantità (m)** della sostanza di **un grado Celsius**. [$C = m \times c$]

Conoscendo il calore specifico e la quantità di sostanza allora la variazione della temperatura del campione (Δt) ci dirà la quantità di calore (q) che è stato assorbito o rilasciato in un particolare processo:

$$q = mc\Delta t \\ q = C\Delta t$$

dove Δt è la variazione di temperatura **$\Delta t = t_{\text{finale}} - t_{\text{iniziale}}$** .

La convenzione di segno di q è la stessa utilizzata per l'entalpia e quindi positivo per i processi endotermici e negativo per quelli esotermici.

Considerando la calorimetria a volume costante si ricava che la variazione di entalpia non corrisponde alla variazione di calore. Se invece si considera la calorimetria a pressione costante si conclude che la variazione di calore nel processo è uguale alla variazione di entalpia ΔH .

Entalpia standard di formazione e di reazione

Poiché non c'è modo di misurare il valore assoluto dell'entalpia in una sostanza, bisogna stabilire una scala arbitraria con l'**entalpia standard di formazione** (ΔH_f^0) come punto di riferimento per tutte le espressioni dell'entalpia. Le sostanze si dicono a condizioni standard quando sono a 1 atm. Per convenzione l'**entalpia standard di ogni elemento nella sua forma più stabile è zero**. Ad esempio l'ossigeno gassoso O_2 a 25° e 1 atm è più stabile della sua forma allotropica ozono O_3 per cui possiamo scrivere $\Delta H_f^0(O_2) = 0$ $\Delta H_f^0(O_3) \neq 0$. Lo stesso vale per le due forme allotropiche del carbonio ovvero la grafite e il diamante: la grafite avrà entalpia standard zero mentre quella del diamante sarà diversa da zero.

Si può quindi definire l'entalpia standard di formazione di un composto come **la variazione di entalpia che ha luogo quando si forma 1 mole di quel composto a partire dai suoi elementi presi nella forma più stabile a 1 atm**.

Una volta noto il valore delle entalpie standard di formazione è possibile calcolare l'entalpia standard di reazione (ΔH_{reaz}^0) definita come l'entalpia di una reazione condotta a 1 atm che può essere generalizzata nell'equazione

$$\Delta H_{reaz}^0 = \sum n \Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum m \Delta H_f^0(\text{reagenti})$$

dove m e n denotano i coefficienti stechiometrici dei reagenti e dei prodotti.

Per calcolare l'entalpia standard di formazione si può applicare la **legge di Hess** (metodo indiretto) che può essere enunciata in tal modo: quando i reagenti sono convertiti in prodotti la variazione di entalpia è la stessa indipendentemente dalla serie di passaggi in cui avviene. Ciò significa che per calcolare il ΔH_{reaz}^0 complessivo è possibile suddividere la reazione in reazioni secondarie per le quali è possibile misurare tale valore. Questo si basa sul fatto che l'entalpia è una funzione di stato e dipende dunque solamente dagli stati iniziale e finale.

L'**entalpia di soluzione** (ΔH_{soln}) è il **calore generato** (negativo) o **assorbito** (positivo) quando una certa quantità di soluto si scioglie in una certa quantità di solvente:

$$\Delta H_{soln} = H_{soln} - H_{componenti}$$