

Sintesi - Capitolo 10

Termochimica

Legge di Hess

Poiché in chimica le condizioni abituali di lavoro prevedono valori di pressione costanti, per esprimere il calore scambiato in una trasformazione chimica, si utilizza l'entalpia ($H = U + PV$):

$$Q_p = \Delta H$$

Essendo H una funzione di stato, per essa (come anche per U) vale la *legge di Hess*, secondo la quale il calore scambiato in una reazione che si svolge a pressione esterna costante (o a volume costante) non dipende dalle eventuali reazioni intermedie, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale del sistema chimico, cioè dall'entalpia (o dall'energia interna) dei reagenti e dei prodotti della reazione.

In base alla convenzione dei segni, per una reazione che libera calore (**esotermica**) ΔH è negativo, mentre per una reazione che assorbe calore (**endotermica**) è positivo.

Stato standard

Definendo l'entalpia di reazione come la differenza fra le entalpie dei prodotti e le entalpie dei reagenti moltiplicate ciascuna per il proprio coefficiente stechiometrico, e riferita all'unità stechiometrica di prodotto, diviene essenziale conoscere le entalpie di formazione di tutti i composti a partire dagli elementi.

Si possono determinare solo le variazioni di entalpia, non le entalpie assolute. A tal fine occorre stabilire la convenzione secondo cui ciascun elemento nel proprio *stato standard* ha un'entalpia uguale a zero ($H_{\text{elemento}}^{\circ} = 0$), dove per stato standard si intende lo stato di aggregazione più stabile alla pressione di 1 atm (in realtà, alla pressione di 1 bar, ma la differenza è modesta) e alla temperatura di 298 K (ossia 25 °C).

In tal modo si possono misurare o calcolare le **variazioni di entalpia standard** (ΔH°) di qualunque reazione.

Nel caso di reazioni ioniche in soluzione è stato attribuito, per convenzione, valore uguale a zero all'entalpia standard di formazione dello ione $H_{(aq)}^{+}$:

$$H_{H_{(aq)}^{+}}^{\circ} = 0$$

Calcolo di ΔU

Per conoscere il valore di $\Delta U (= Q_V)$ della reazione bisogna utilizzare un reattore a volume costante (come la **bomba di Mahler**), oppure possiamo ricavarlo da ΔH tramite il calcolo. Infatti, se consideriamo:

$$H = U + PV$$

otteniamo l'equazione:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Poiché per i solidi e per i liquidi $\Delta(PV)$ è molto piccolo, in questi casi si ha:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

In presenza di gas, invece, si ha:

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n$$

da cui:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

dove Δn è la differenza fra il numero di moli dei prodotti e il numero di moli dei reagenti allo stato gassoso.

Equazione di Kirchhoff

Se le condizioni di temperatura non sono quelle standard, si può calcolare il valore di ΔH della reazione a qualunque temperatura nel seguente modo.

Indicando con ΔC_P la differenza tra i C_P dei prodotti e i C_P dei reagenti, ciascuno moltiplicato per il proprio coefficiente stechiometrico, otteniamo:

$$d(\Delta H) = \Delta C_P dT \quad (\text{equazione di Kirchhoff})$$

e quindi:

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

da cui:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_P(T_2 - T_1)$$

se i C_P sono costanti nell'intervallo di temperatura considerato.

In caso contrario, per esprimere il C_P occorre utilizzare un'espressione del tipo:

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

dove a, b, c, d, \dots sono **costanti empiriche** in genere tabellate per ciascuna sostanza; il calcolo del ΔC_P e l'integrazione dell'equazione di Kirchhoff risultano alquanto più laboriosi.

Energia di legame

Si definisce *energia di legame* l'energia che si sviluppa quando si forma il legame tra due atomi entrambi allo stato di **gas monoatomici** (o, inversamente, l'energia necessaria per scindere tale legame e portare gli elementi allo stato gassoso monoatomico).

Come esempio, calcoliamo l'energia del legame C-H dalle seguenti quattro reazioni:

- $C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H_1 = -74,85 \text{ kJ/mol}$
- $C_{(s)} \rightarrow C_{(g)} \quad \Delta H_2 = +716,88 \text{ kJ/mol}$
- $H_{2(g)} \rightarrow H_{(g)} \quad \Delta H_3 = 435,93 \text{ kJ/mol}$
- $C_{(g)} + 4H_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H_x = ?$

Per la legge di Hess abbiamo:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + 2\Delta H_3 + \Delta H_x$$

da cui:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 2\Delta H_3 = -1663,4 \text{ kJ/mol}$$

che, diviso per quattro, dà:

$$-415,85 \text{ kJ/mol, il valore cercato.}$$

Energia di risonanza

Analogamente si possono trovare tutte le energie di legame.

Per esempio, il benzene dovrebbe essere costituito da sei legami C—H, tre legami C—C e tre legami C=C, le cui energie, calcolate e sommate, danno -5370 kJ/mol. Se determiniamo la stessa grandezza sperimentalmente, troviamo invece $-5524,4$ kJ/mol: la differenza, di circa 154 kJ/mol, corrisponde all'*energia di risonanza* del benzene.

