

L'energia termica delle reazioni chimiche

Un **sistema chimico** è costituito dai reagenti e dai prodotti della reazione, mentre **l'ambiente** è tutto ciò che lo circonda. Un sistema è:

- **Aperto**, se può scambiare sia materia sia energia con l'ambiente;
- **Chiuso**, se con l'ambiente scambia solo energia ma non materia;
- **Isolato**, se non scambia con l'ambiente né energia, né materia.

Una reazione è:

- **esotermica**, se cede energia all'ambiente sotto forma di calore;
- **endotermica**, se assorbe energia sotto forma di calore.

Una reazione esotermica è quella tra un *combustibile* e un *comburente*, e viene detta **combustione**.

- Il **combustibile** è di solito una sostanza contenente carbonio e idrogeno;
- Il **comburente** è di solito l'ossigeno;
- I **prodotti della combustione** sono solitamente degli ossidi come CO, CO₂ e H₂O, allo stato aeriforme;
- Il **potere calorifico** di un combustibile esprime la quantità di calore che 1 kg di combustibile solido o liquido oppure 1 m³ di combustibile gassoso (misurato a 0° C e alla pressione atmosferica standard) fornisce durante la completa combustione.

I tre principi della termodinamica affermano che:

- ***Vale nelle reazioni il principio dell'energia perché l'energia chimica può trasformarsi in energia termica e viceversa (primo principio);***
- ***Non è possibile trasformare in lavoro, o in altra forma di energia, tutta l'energia termica, perché il suo valore dipende dalla temperatura alla quale viene scambiata e a bassa temperatura essa si degrada e non è più usufruibile (secondo principio);***

- **Le trasformazioni naturali non sono reversibili e hanno sempre una direzione privilegiata, che è quella che porta verso un aumento del disordine molecolare (terzo principio).**

Sulla base dei tre principi della termodinamica, vengono introdotte tre nuove grandezze, che evidenziano le variazioni energetiche del sistema in seguito alla avvenuta reazione. Esse sono:

- L'**entalpia H** tale che: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- L'**entropia S** tale che: $\Delta S = \Delta Q/T$
- L'**energia libera G** tale che: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Queste tre grandezze dipendono solo dalle condizioni del sistema all'inizio e alla fine della reazione, quindi sono **funzioni di stato**.

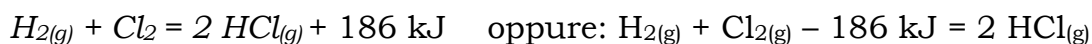
L'introduzione dell'**entalpia H** deriva dalla necessità di considerare nel bilancio energetico di una reazione non solo la variazione di energia ΔU dovuta alla formazione dei legami, ma anche l'eventuale lavoro di espansione, $L = p\Delta V$, quando sono presenti reagenti o prodotti allo stato aeriforme. La variazione di entalpia indica se una reazione è esotermica o endotermica:

- in una reazione esotermica: U_{sistema} diminuisce $\rightarrow \Delta H < 0$
- in una reazione endotermica: U_{sistema} aumenta $\rightarrow \Delta H > 0$

Indica inoltre il calore di reazione, cioè il calore Q assorbito o svolto durante la reazione, a condizione che questa si svolga a pressione e volume costante. **Una reazione è favorita se l'energia del sistema diminuisce, cioè se $\Delta H < 0$.**

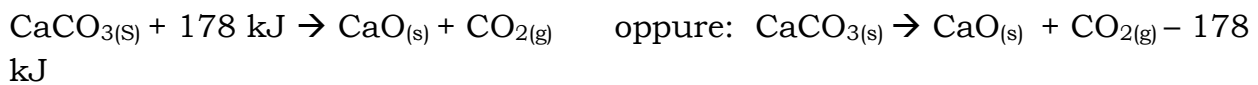
ESEMPIO: Indica se la seguente reazione è endotermica o esotermica e bilancia la scrivendo il suo calore di reazione: $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2 HCl_{(g)}$ $\Delta H = -186 \text{ kJ/mol}$

ΔH è negativo, quindi la reazione è **esotermica**. Essa svolge 186 kJ per ogni mole di idrogeno che partecipa alla reazione, quindi si può scrivere:



ESEMPIO: Indica se la seguente reazione è endotermica o esotermica e bilancia la scrivendo il suo calore di reazione: $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ $\Delta H = + 178 \text{ kJ/mol}$

ΔH è positivo, quindi la reazione è **endotermica**. Essa richiede 178 kJ per ogni mole di carbonato di calcio che partecipa alla reazione, quindi si può scrivere:



L'**entalpia di formazione H^0** di una sostanza è l'energia necessaria per preparare quella sostanza a partire dai suoi elementi, quando questi si trovano a temperature ambiente e a 1 atmosfera di pressione. Di conseguenza, gli elementi allo stato naturale, a 298 K e a $1.013 \cdot 10^5$ Pa, hanno, per convenzione, entalpia di formazione uguale a zero. Vale per l'entalpia di una reazione, la **legge di Hess**:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = H^0_{\text{prodotti finali}} - H^0_{\text{reagenti iniziali}}$$

La **variazione di entropia**: $\Delta S = \Delta Q/T$ che tiene conto sia del calore scambiato tra il sistema e l'ambiente, sia della temperatura assoluta T alla quale esso viene scambiato, indica la tendenza delle sostanze a passare da uno stato ordinato a uno stato disordinato. Secondo il criterio di tendenza al massimo disordine: una reazione è favorita se l'entropia aumenta, cioè **$\Delta S > 0$** . Questo accade quando le molecole dei prodotti sono più piccole e più numerose di quelle dei reagenti oppure quando da reagenti solidi o liquidi, si ottengono prodotti gassosi.

Il verso in cui si svolge una reazione è determinato **dall'energia libera G**, quella parte di energia che può trasformarsi in lavoro o in altre forme di energia di tipo diverso. La parte rimanente è **energia vincolata**, cioè calore latente che non produce lavoro e corrisponde al calore ΔQ che non può essere riutilizzato, quindi fa parte dell'entropia. $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Sono possibili 4 casi:

1. $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$ $\rightarrow \Delta G$ CERTAMENTE < 0 \rightarrow **REAZIONE SPONTANEA**
2. $\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$ $\rightarrow \Delta G$ CERTAMENTE > 0 \rightarrow **REAZIONE NON SPONTANEA**
3. $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ \rightarrow il valore di ΔG dipende dalla temperatura; se T è sufficientemente bassa, $|\Delta H| > T \Delta S \rightarrow \Delta G < 0$ se T è alta, quasi certamente $T \Delta S > |\Delta H| \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ **la reazione è spontanea a bassa temperatura**
4. $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ \rightarrow il valore di ΔG dipende dalla temperatura; se T è bassa, quasi certamente $\Delta H > T \Delta S \rightarrow \Delta G > 0$ se T è alta, si ha probabilmente $T \Delta S > \Delta H \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ **la reazione è spontanea a temperatura elevata**