

Determinazione dell'entalpia in una reazione

Materiali occorrenti:

Iodossido di sodio in gocce e sol. 1 M - Acido cloridrico sol. 1 M - Calorimetro - Termometro digitale 0 -100 °C, $d = 0.1$ °C - Vetreria.

Richiami teorici:

Dal punto di vista termodinamico le reazioni chimiche possono essere classificate in **esoergoniche** quando viene liberata energia ed **endoergoniche** quando ne assorbono.

L'**energia** è l'attitudine a compiere un lavoro o a fornire calore. L'energia può essere compresa in un sistema in due forme: **energia cinetica** (E_c) ed **energia potenziale** (E_p).

L'**energia cinetica** (E_c) è legata alla *velocità* ed alla *massa* secondo l'equazione $E_c = 1/2 mv^2$. Unità SI dell'energia è il **joule** (**J**); $1J = N \cdot m$ e, essendo $1N = 1m \cdot Kg \cdot s^{-2}$, $1J = 1Kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$. Una unità non-SI molto usata è la **caloria** (**cal**) che corrisponde alla quantità di energia necessaria ad aumentare di 1 °C 1 g di acqua; $1 cal = 4.184 J$.

In un sistema costituito da particelle l' E_c è data dalle somme delle energie dei moti di traslazione, vibrazione e rotazione delle molecole ed è legata alla *temperatura assoluta* del sistema ed il suo valor medio è anche detto **energia termica**.

L'**energia potenziale** (E_p) è l'energia che può essere contenuta in un sistema. In una molecola è dovuta alle interazioni esistenti tra il nucleo e gli elettroni e tra elettrone ed elettrone; in un sistema costituito da più particelle oltre che dalla precedente è data dalle interazioni esistenti tra le molecole (es. forze di Van Der Waals) ed è anche detta **energia chimica**.

Per **energia interna** si intende la somma di tutte le energie: $E = \Sigma(E_p + E_c)$.

Se in un sistema i parametri *temperatura*, *composizione chimica*, *volume* e *pressione* restano costanti, il sistema è in equilibrio; la modifica di uno dei parametri perturba questo equilibrio.

In una reazione chimica la differenza tra le energie di legame dei prodotti di reazione e di quelle dei reagenti è detta ΔE : $\Delta E = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$.

Per **sistema termodinamico** si intende l'insieme dei corpi coinvolti nello scambio di calore di una reazione. Un *vaso di Dewar* (*calorimetro*) può essere considerato un sistema chiuso in quanto non permette, se non in quantità trascurabile, scambi di calore con l'ambiente. Questi scambi avvengono quindi tra i reagenti, l'acqua (se c'è !!), e le pareti del calorimetro.

In una reazione chimica può essere prodotta od assorbita una quantità di **calore di reazione** (**Q**). Il segno del calore è positivo (**+Q**) se la reazione è esotermica, cioè se rilascia calore all'ambiente o negativo (**-Q**) se la reazione è endotermica, ovvero se riceve calore dall'esterno.

Per **calore specifico** (**c**) di una sostanza si intende la quantità di calore necessaria a far aumentare di 1 K la temperatura di 1 Kg della sostanza stessa. Nel SI viene espresso in **J/(Kg · K)**. Comunemente vengono utilizzate altre due unità non-SI, la **Kcal/Kg °C** e il **KJ/Kg °C**. Da queste deriva che la quantità di calore necessaria ad aumentare di 1 °C 1 g di sostanza è espressa in **cal/g °C** o in **J/g °C**.

Per **capacità termica** di un corpo (**C**) si intende la quantità di calore necessaria ad aumentare la temperatura di quel corpo di 1 °C, ovvero $C = c \cdot m$ ($m = \text{massa}$).

Se la trasformazione avviene a *pressione costante* si può usare la funzione **entalpia** (**H**) che esprime il *contenuto termico totale* del sistema, ovvero il *valore totale dell'energia*, ovvero il calore di reazione.

L'espressione dell'entalpia è $H = E + PV$ e la sua variazione è $\Delta H = \Delta E + \Delta PV$; se la trasformazione avviene a pressione costante si ha $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$.

La prima legge della termodinamica o della conservazione dell'energia dice:

$Q = \Delta E + L$ ove $Q = \text{energia termica (calore)}$, $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$ e $L = \text{lavoro compiuto}$;
se nel sistema è coinvolto un gas si ha $L = PV$, per cui $Q = \Delta E + PV$ e, a pressione costante,
 $Q = \Delta E + P\Delta V$. Da questo deriva $\Delta H = Q$; perciò il calore Q scambiato in una reazione a pressione costante esprime la variazione di energia ΔH tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti:

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = Q.$$

L'entalpia dei reagenti o quella dei prodotti non è misurabile né calcolabile: infatti l'entalpia totale dipende sia da E_c che da E_p , valori che non possono essere definiti. Si può però dire che

in una reazione esotermica: $H_{\text{prodotti}} < H_{\text{reagenti}}$ $\Delta H < 0$
in una reazione endotermica: $H_{\text{prodotti}} > H_{\text{reagenti}}$ $\Delta H > 0$

Il ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza che entra nella reazione e resta invariato sia che la reazione avvenga in un unico stadio sia che avvenga in più stadi (**legge di Hess**).

Lo scopo dell'esperienza è quello di misurare la **variazione dell'entalpia** (ΔH) in un sistema aperto a pressione costante e senza apprezzabili variazioni di volume, la misurazione avviene in modo indiretto misurando il **calore di reazione** (Q) che, come detto, è uguale a ΔH .

La formula applicabile è $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$ ove $m = \text{massa in g dei reagenti}$, $c = \text{calore specifico}$,
 T_1 e $T_2 = \text{temperature iniziale e finale dei reagenti}$.

Si divide l'esperienza in tre fasi: nella prima si misura il calore di soluzione dell'*idrossido di sodio* in *acqua*, poi il calore di neutralizzazione della reazione tra *idrossido di sodio* ed *acido cloridrico*. Per ultimo si verifica la legge di Hess facendo sciogliere l'*idrossido di sodio* direttamente nell'*acido cloridrico* (*reazione in unico stadio*) e si verifica se esistono differenze tra il risultato ottenuto e la somma delle energie misurate nelle prime due fasi (*reazione in due stadi*).

Il calore di reazione viene calcolato in **KJ/mol o in Kcal/mol**; la capacità termica del calorimetro trascurata.

Esecuzione dell'esperienza:

Parte prima: Calore di soluzione di NaOH in acqua:

Si misurano con un cilindro o con un palloncino 100 mL esatti di *acqua* distillata e li si versano con cura nel calorimetro. Si inserisce nel calorimetro la sonda termometrica; quando il valore indicato dal display si è stabilizzato se ne prende nota, indicandolo come T_1 .

Si pesano alla bilancia analitica 4 g esatti di *idrossido di sodio* in gocce e si trasferiscono nel calorimetro; si mescola utilizzando o la sonda termometrica o una bacchetta di vetro fino all'equilibrio termico. Si rileva tale valore e lo si indica con T_2 .

Trattandosi di una soluzione viene considerato solo il calore specifico (c) dell'acqua, ovvero 4.18 J (K · g).

Ad esempio siano $T_1 = 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (292.6 K) e $T_2 = 29,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (302.7 K), applicando la formula $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$ si ha $Q = 102 \cdot 10,1 \cdot 4,18 = 4306,2 \text{ J}$, ovvero **4.306 KJ**.

Poiché 4 g di *idrossido di sodio* corrispondono a 0.1 mol, si registra una variazione di entalpia pari a **4.306 / 0.1 = 43.1 KJ/mol**.

Parte seconda: calore di neutralizzazione della reazione NaOH + HCl:

Si misurano con un cilindro od un pallone 50 mL esatti di *idrossido di sodio* sol. 1 M e si versano nel calorimetro; si immerge la sonda termometrica, si muove la soluzione e si attende lo stabilizzarsi della temperatura. Si rileva il valore e lo si annota come T_1 . Si risciacqua il cilindro e si misurano esattamente 50 mL di *acido cloridrico* sol. 1 M; si versa l'acido nel calorimetro agitando la soluzione risultante con la sonda termometrica o con una bacchetta in vetro.

Si attende lo stabilizzarsi della temperatura e si annota il valore ottenuto, indicandolo come T_2 .