

Il concetto di Entalpia

Indice generale

Premessa.....	1
Calore caratteristico.....	2
Potenziale calorico.....	4
Definizione di entalpia.....	6
Entalpia, energia, calore, lavoro.....	8
Entalpia nel caso generico.....	9
Entalpia molare standard di formazione.....	11
Conclusioni.....	12
Bibliografia.....	13

Premessa

Lo scopo di questi appunti è di spiegare cos'è l'entalpia, ma soprattutto perché viene definita e quali sono i motivi della sua definizione matematica. Per la comprensione del testo si assumono le seguenti conoscenze pregresse:

- Nozioni elementari di chimica
- Primo e secondo principio della termodinamica
- Fondamenti di calcolo differenziale

Alcuni di queste propedeuticità sono trattate in altri appunti, simili a questo documento, come riportato in bibliografia. Vedasi ad esempio gli appunti introdottivi ai principi della termodinamica [5] [6] e ai potenziali termodinamici [8] [9].

Calore caratteristico

Sottoponendo un sistema ad una generica trasformazione termodinamica, come ad esempio un reazione chimica, dal primo principio della termodinamica si ha

$$dU = \delta Q - dW$$

dove (per convenzione) δQ è positivo se *assorbito* dal sistema, dW è positivo se *compiuto* dal sistema. Il simbolo δQ enfatizza che il calore non è associato ad una funzione di stato, ovvero non è un *differenziale esatto* (i.e. il suo integrale di linea dipende dal percorso). Ricordando che il lavoro termodinamico è pari a $dW = P \cdot dV$, scriviamo

$$(I) \quad \delta Q = dU + dW = dU + P \cdot dV \quad (\text{dove } P \text{ è la pressione esterna, costante lungo } dV)$$

Se una generica reazione chimica $A \rightarrow B$ avviene a pressione costante, l'espressione I è facilmente integrabile. Siccome lo stato iniziale e finale *non* dipendono da come i reagenti A si trasformano nei prodotti B, il secondo membro dell'ultima espressione dipende solo dalla scelta della reazione $A \rightarrow B$, ovvero:

$$(II) \quad Q_{AB} = \Delta U_{AB} + P \cdot \Delta V_{AB} = \text{costante} \quad (\text{se la reazione } A \rightarrow B \text{ avviene a } P \text{ costante})$$

Dove la variazione di volume ΔV_{AB} rappresenta il cambiamento di volume nel passaggio dai reagenti ai prodotti. Durante una generica trasformazione chimica è infatti possibile avere sia riduzione di volume (combustione), sia aumento di volume (il Serpente del Faraone).

Poiché il calore Q_{AB} dipende solo dagli stati iniziale e finale verrebbe da pensare che il calore caratteristico di una reazione chimica sia una "specie di funzione di stato". Ciò non è corretto, ma in questo contesto (trasformazione a pressione costante) possiamo comunque ragionare sul fatto che Q_{AB} sia in qualche modo "caratteristico" della reazione chimica. Ad esempio, si potrebbe pensare di tabulare le quantità di calore caratteristica di ciascuna reazione e usare tali valori per prevedere il calore necessario (o fornito) da una generica reazione chimica.

Prima di vedere come ciò sia possibile dobbiamo chiarire un aspetto importante: la quantità di calore Q_{AB} è costante solo se la reazione $A \rightarrow B$ avviene nelle medesime condizioni (stessa pressione, temperatura e numero di moli). Se invece eseguiamo la stessa reazione per diversi valori di P, T, n troviamo ogni volta una "costante" diversa:

$$Q_1 = \Delta U_1 + P_1 \cdot \Delta V_1 = C_1 \quad (\text{se la reazione } A \rightarrow B \text{ avviene a } P_1, T_1, n_1)$$

$$Q_2 = \Delta U_2 + P_2 \cdot \Delta V_2 = C_2 \quad (\text{se la reazione } A \rightarrow B \text{ avviene a } P_2, T_2, n_2)$$

ecc.

Ciò significa che non è semplice tabulare i "calori caratteristici" di ogni reazione, perché dovremmo compilare una tabella per ciascuna coppia di valori P,T. Nella realtà la maggior parte delle reazioni chimiche avvengono però a pressione atmosferica ($1,013 \cdot 10^5$ Pascal) e temperatura ambiente (25 °C, cioè 298 K), per cui ha senso produrre una tabella dei "calori caratteristici" in questo contesto, che è detto **condizione standard**. Così facendo, fin tanto che confrontiamo tra loro trasformazioni che avvengono in condizioni standard, una tabella dei "calori caratteristici" delle sostanze elementari permette di prevedere il calore scambiato da una reazione chimica più complessa, anche se non ancora osservata.

Esempio: se sappiamo che la reazione chimica $A \rightarrow B$ assorbe il calore $Q_{AB} = 50$ Joule (positivo → assorbito dalla reazione) e la reazione chimica $C \rightarrow D$ produce il calore $Q_{CD} = -8$ Joule (negativo → rilasciato dalla reazione), allora la reazione chimica $A + B \rightarrow C + D$ sarà associata al calore $Q = Q_{AB} + Q_{CD} = 42$ Joule (positivo → assorbito dalla reazione). Notiamo che il risultato è valido indifferentemente da *come* avviene la reazione, ovvero: non importa se $A + B \rightarrow C + D$ è composta da due reazioni indipendenti che avvengono nello stesso tempo (cioè $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$) oppure se i composti A e B interagiscono tra loro per formare C e D (in modo nuovo e non atteso). Siccome è "come se" il calore scambiato in una reazione fosse una funzione di stato, allora la differenza tra i "calori caratteristici" dei prodotti e i "calori caratteristici" dei reagenti deve essere una costante (preciseremo meglio questo aspetto quando daremo la definizione formale di entalpia).

Nell'esempio qui sopra abbiamo **sommato** tra loro i "calori caratteristici" di reazioni diverse. Ciò è lecito proprio perché in condizioni standard il calore si comporta "come se" fosse una funzione di stato. Per capirlo consideriamo un'ipotetica reazione ciclica, ovvero una reazione del tipo $A \rightarrow B \rightarrow A$. Siccome al termine del ciclo si torna allo stato iniziale, deve valere $Q_{ABA} = 0$, da cui si deduce che deve valere $Q_{ABA} = Q_{AB} + Q_{BA}$. Nei prossimi capitoli vedremo una dimostrazione più rigorosa di questa proprietà (nota come *Legge di Hess*).

Nota: in questi appunti usiamo i termini *calore caratteristico* o *potenziale calorico* allo scopo di giungere alla definizione di entalpia in modo più intuitivo. Una terminologia di questo tipo è stata effettivamente usata in passato, ed è per questo che ancora oggi si parla del *contenuto calorico* delle sostanze alimentari (espresso in *calorie* anziché in *Joule*).

Potenziale calorico

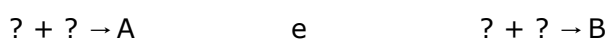
Nel capitolo precedente abbiamo visto come sia possibile usare una sorta di tabella dei "calori caratteristici" per prevedere il comportamento di reazioni chimiche sconosciute. Prima di proseguire ricordiamo che (per convenzione) se una reazione chimica produce calore ($Q < 0$) si parla di reazione **esotermica**; al contrario, se è necessario fornire calore per "nutrire" la trasformazione ($Q > 0$), allora si parla di reazione chimica **endotermica**. In questi termini, il poter conoscere a priori la quantità di calore tipico di una reazione permette di sapere in anticipo se una reazione sarà esotermica o endotermica. Per chiarire il concetto, riportiamo i "calori caratteristici" di alcune sostanze chimiche (in condizioni standard) per **una mole**:

Acqua	Metano	Mon. Carbonio	Anid. Carb.	Acqua
H ₂ O (liquida)	CH ₄ (gassoso)	CO (gassoso)	CO ₂ (gassoso)	H ₂ O (gassoso)
-285 kJ	- 74 kJ	- 110 kJ	-393 kJ	-241 kJ

Prima di applicare questi valori in un esempio pratico precisiamo un ultimo dettaglio. Il "calore caratteristico" di una generica reazione $A \rightarrow B$ rappresenta la variazione di calore che avviene nel processo che produce B partendo dai reagenti A. Perciò, se indichiamo con Q_A, Q_B sono i "calori caratteristici" degli elementi A e B:

$$Q_{AB} \sim Q_B - Q_A \quad (\text{espressione intuitiva, priva di rigore formale})$$

dove il simbolo " \sim " ci ricorda che stiamo ragionando "come se" il calore fosse una funzione di stato, quindi a rigore le grandezze Q_B e Q_A *non* hanno il significato di calore, ma sono semplicemente i "calori caratteristici" degli elementi della tabella. In altre parole, la grandezza Q_A è in realtà il calore caratteristico di un'altra reazione, in questo caso quella che *produce* l'elemento A. Quindi, per conoscere i valori Q_A, Q_B dovremmo misurare il calore scambiato durante la *formazione* degli elementi A e B (dove "?" indica un generico reagente incognito):



Si capisce quindi che abbiamo un problema operativo: per calcolare il calore Q_{AB} della reazione $A \rightarrow B$ dobbiamo conoscere i calori Q_A, Q_B caratteristici dei composti A e B, ma per conoscere questi valori dobbiamo prima misurare il calore scambiato dalle reazioni necessarie per formare A e B e così via, in modo ricorsivo, all'infinito, un po' come quando ci si chiede se "è nato prima l'uovo o la gallina?".

Un problema di questo tipo assomiglia a quello che si affronta quando si ha a che fare con una forma di **energia potenziale**. In quel caso non ha senso parlare di energia assoluta, ma

solo di energia *rispetto ad un riferimento*. Analogamente, per risolvere il problema della dipendenza di ogni elemento dai suoi composti, si decide (per convenzione) di associare il "calore caratteristico" **zero** a tutti i composti elementari, ovvero:

$$Q_{\text{OSSIGENO}} = 0 \text{ (O}_2\text{)} \quad Q_{\text{CARBONIO}} = 0 \text{ (C)} \quad Q_{\text{IDROGENO}} = 0 \text{ (H}_2\text{)}$$

Questa scelta equivale a scegliere un "sistema di riferimento", e permette di sfruttare i valori tabulati sopra per prevedere il comportamento di una vera reazione chimica.

Esempio: consideriamo la reazione: $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$. In questo caso il "calore caratteristico" dei reagenti è:

$$Q_{\text{IN}} = Q_{\text{CARBONIO}} + 2 \cdot Q_{\text{ACQUA}} = 0 - 570 = -570 \text{ kJ}$$

mentre il "calore caratteristico" dei prodotti è:

$$Q_{\text{OUT}} = 2 \cdot Q_{\text{IDROGENO}} + Q_{\text{ANIDRIDE}} = 0 - 393 = -393 \text{ kJ}$$

quindi il calore assorbito dalla reazione (che anticipiamo essere endotermica) è:

$$Q_{\text{TOT}} = Q_{\text{OUT}} - Q_{\text{IN}} = -393 + 570 = 177 \text{ kJ}$$

L'esempio appena visto dovrebbe convincerci di quanto siano utili i valori tabulati dei "calori caratteristici" delle sostanze più comuni. Questo approccio da solo basterebbe a risolvere la stragrande maggioranza dei problemi che sono risolti introducendo il concetto di entalpia.

Ma allora perché si usa l'entalpia? In altre parole, se basta associare ad ogni sostanza un certo "calore caratteristico" (che forse andrebbe chiamato "potenziale calorico", vista la somiglianza con l'energia potenziale), perché abbiamo bisogno di definire l'entalpia? Dopotutto il concetto di "calore caratteristico" rappresenta proprio una sorta di energia, perché sostanze con molto "calore caratteristico" (in senso algebrico) sono più inclini a produrre calore, mentre sostanze con poco "calore caratteristico" sono più spesso coinvolte in reazioni endotermiche.

Nei prossimi capitoli spiegheremo perché viene introdotta l'entalpia, perché viene definita come "U + PV", e come essa ci semplifica la vita. Infine torneremo sul concetto di "sistema di riferimento" e spiegheremo meglio cosa significa scegliere un modo di calcolare l'entalpia molare standard di formazione di ciascuna sostanza.

Definizione di entalpia

Abbiamo visto che durante una generica trasformazione chimica $A \rightarrow B$ (a pressione costante) vale sempre:

$$(I) \quad \partial Q = dU + dW = dU + P \cdot dV \quad (\text{dove } P \text{ è la pressione esterna})$$

ovvero

$$(II) \quad Q_{AB} = \Delta U_{AB} + P \cdot \Delta V_{AB} = \text{costante} \quad (\text{se la reazione } A \rightarrow B \text{ avviene a } P \text{ costante})$$

dove il valore specifico della *costante* dipende dalla tipo di reazione considerato (esempio: combustione dell'idrogeno) e dalle condizioni ambientali (pressione e temperatura). Questa osservazione ci ha suggerito di tabulare tutti i "calori caratteristici" o "potenziali calorici" delle sostanze chimiche elementari, misurati rispetto ad un "sistema di riferimento termodinamico", ovvero le *condizioni standard*. Questo approccio funziona, ma ci ha costretto a scrivere espressioni del tutto prive di significato matematico, come ad esempio:

$$Q_{AB} \sim Q_B - Q_A \quad (\text{dove } Q_A, Q_B \text{ sono i "calori caratteristi" degli elementi A e B})$$

infatti non ha senso dire che "il calore caratteristico della reazione $A \rightarrow B$ è pari alla *differenza* tra il calore caratteristico della sostanza B e quello della sostanza A", perché non abbiamo definito in modo preciso come misurare il "calore caratteristico di una sostanza". Il metodo visto nei capitoli precedente funziona, ma è una sorta di metodo empirico, privo di una vera formulazione formale. In fisica non è vietato ricorrere a formule empiriche, ma se è possibile giustificare una legge naturale per mezzo di una teoria formale, allora si preferisce abbandonare l'approccio empirico e ragionare in termini rigorosi.

E' per questo motivo che viene definita l'**entalpia**. Guardando l'espressione I si capisce che se noi definiamo una nuova funzione di stato, detta *entalpia*, come segue:

$$(III) \quad H = U + P \cdot V \quad (\text{definizione formale di entalpia})$$

allora possiamo interpretare il "calore caratteristico" di una reazione come la variazione di entalpia ΔH_{AB} , che in questo caso viene detta *entalpia molare di reazione*:

$$Q_{AB} = H_B - H_A = \Delta H_{AB} \quad (\text{dove } H_B, H_A \text{ sono le entalpie delle sostanze A e B})$$

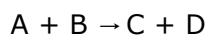
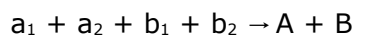
Infatti, per una reazione a pressione costante vale:

$$dH = dU + dP \cdot V + P \cdot dV = dU + 0 + P \cdot dV = dU + dW = \delta Q$$

il che conferma che la definizione III di entalpia è proprio quella che coincide con il calore scambiato nel corso di un generico processo termodinamico, per cui vale $\Delta H = Q$. In altre parole, se al termine di una trasformazione a pressione costante il sistema ha scambiato il calore Q , possiamo dire che è "come se" la sua entalpia fosse aumentata di $\Delta H = Q$, come la differenza che adesso le virgolette non sono più necessarie, ovvero: l'entalpia del sistema è davvero aumentata della quantità ΔH , perché H è una funzione di stato del sistema.

Nota: quando la variazione di entalpia ΔH_{AB} è misurata in condizioni standard, essa è chiamata *entalpia molare standard* e viene indicata con il simbolo $\Delta^\circ H_{AB}$.

Il concetto di entalpia serve ad "aggirare" il fatto che il calore non è una funzione di stato, fornendo una definizione formale del concetto di "*potenziale calorico*". Ciò permette di giustificare con rigore matematico tutte le proprietà del nostro "*calore caratteristico*", come ad esempio la legge di Hess. Infatti, se consideriamo una reazione chimica ciclica, ovvero una trasformazione in tre passaggi:



allora la variazione di entalpia del primo processo è pari all'entalpia necessaria per produrre le sostanze A,B, che indicheremo con ΔH_{AB} . Nel secondo passaggio si ha la variazione di entalpia ΔH_{ABCD} , mentre nell'ultimo passaggio l'entalpia cambia della quantità $-\Delta H_{CD}$ (con segno meno perché usiamo la reazione di produzione delle sostanze C,D nel senso inverso, ovvero *scomponiamo* le sostanze C,D in elementi più semplici). Trattandosi di una trasformazione ciclica, ed essendo H una funzione di stato, a fine ciclo si avrà $\Delta H_{CICLO} = 0$, da cui:

$$\Delta H_{AB} + \Delta H_{ABCD} - \Delta H_{CD} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta H_{ABCD} = \Delta H_{CD} - \Delta H_{AB}$$

che è proprio la **legge di Hess**, ovvero: *l'entalpia di una reazione chimica è pari alla differenza tra l'entalpia dei prodotti e l'entalpia dei reagenti.*

Entalpia, energia, calore, lavoro

Abbiamo introdotto il concetto di entalpia in modo empirico, parlando di una sorta di "*calore caratteristico*" (o "*potenziale calorico*") misurato in condizioni standard. Successivamente abbiamo dato la definizione formale $H = U + PV$, che garantisce che l'entalpia sia una funzione di stato. E' quindi lecito pensare all'entalpia come un'estensione del concetto di calore o, viceversa, possiamo pensare al calore come ad un caso particolare di entalpia. Questo spiega perché non è possibile calcolare "quanta entalpia" contiene un sistema, così non è possibile misurare quanto calore *possiede* un sistema, ma solo quando calore viene *scambiato*:

Non è possibile misurare l'entalpia di un sistema, ma solo le sue variazioni

La relazione tra *calore* ed *entalpia* assomiglia a quella tra *lavoro* ed *energia*. In quasi ogni processo fisico c'è conversione tra energia e lavoro, tanto che verrebbe da pensare che sia possibile fare a meno del concetto di lavoro. Perché non chiamare il lavoro "energia forzata" o qualcosa del genere, e semplificarci la vita? I motivi per cui abbiamo bisogno sia dei concetti di lavoro che di energia sono molteplici, tra cui ad esempio:

- Definisco *prima* il lavoro come $dW = F \cdot ds$, così posso *poi* definire l'energia come la *capacità di compiere lavoro*. E' la storia dell'uovo e della gallina: lavoro ed energia sembrano concetti interscambiabili solo se li conosciamo *già* entrambi. Se invece dobbiamo definirli in modo rigoroso, allora è necessario introdurli separatamente
- La definizione di lavoro permette di ragionare sui campi conservativi e gli integrali di linea senza dover tirare in ballo la nozione di energia
- ecc... ecc...

Si può allora pensare che il calore sia concettualmente simile al lavoro: infatti un sistema non "ha" lavoro ma "compie" lavoro, proprio come non "ha" calore ma "scambia" calore.

Analogamente, l'entalpia è concettualmente simile al concetto di energia. Infatti un sistema può *avere* una certa quantità di energia U , anche se tale numero è solo convenzionale (perché dipende dal sistema di riferimento). Ciò è comunque sufficiente a definire in modo rigoroso le variazioni ΔU di energia, ad esempio quando è nota la differenza $Q - W$ (1° principio della termodinamica). La somiglianza tra energia ed entalpia è quindi azzeccata, perché anche l'entalpia (come l'energia) non è misurabile in senso assoluto, ma sono misurabili solo le variazioni di entalpia ΔH tra lo stato iniziale e lo stato finale. Ecco perché è necessaria scegliere un "sistema di riferimento" per attribuire dei valori all'entalpia.

Entalpia nel caso generico

Nella maggioranza dei casi l'entalpia viene utilizzata a pressione costante, per cui si ha:

$$dH = dU + P \cdot dV$$

come visto sopra, quando si lavora a pressione costante la quantità dH coincide con ΘQ , ovvero con il calore scambiato dal sistema, per cui il concetto di entalpia serve solo a dare rigore matematico al concetto di "potenziale calorico". Ma è davvero così? Ovvero: la definizione di entalpia serve solo a giustificare la validità di un metodo empirico, o ha qualche altra utilità pratica? Per capirlo proviamo ad esprimere l'entalpia nel caso di una trasformazione generica (ovvero: *non* assumiamo che P sia costante).

L'energia interna di un sistema può essere espressa come [9]:

$$dU = dU(V,T) = (\delta U / \delta T)|_V \cdot dT + (\delta U / \delta V)|_T \cdot dV$$

sapendo che $dU = C_v \cdot dT$, dove C_v è la *capacità termica* del sistema (data da $C_v = n \cdot c_v$ per un gas, oppure $C_v = m \cdot c$ per un solido o liquido) si può scrivere $C_v = (\delta U / \delta T)|_V$, da cui:

$$dU = dU(V,T) = C_v \cdot dT + (\delta U / \delta V)|_T \cdot dV$$

Perciò, nel caso di una trasformazione generica vale la:

$$\text{(IV)} \quad dH = dU + d(P \cdot V) = C_v \cdot dT + (\delta U / \delta V)|_T \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP$$

che permette di calcolare la variazione di entalpia in qualsiasi scenario. Ad esempio, se consideriamo la trasformazione di un gas ideale a **temperatura costante**, si ottiene che l'entalpia non dipende dalla pressione, ovvero [2]:

$$(\delta H / \delta P)|_T = 0$$

applicando il ragionamento alle trasformazioni più comuni abbiamo la seguente situazione:

- Trasformazione isobara: $dH = \Theta Q$ (caso standard)
- Trasformazione isocora: $dH = dU = \Theta Q$ (perché il sistema non compie lavoro)
- Trasformazione adiabatica: $dH = ?$, $\Theta Q = 0$ (nessuno scambio di calore)

- Trasformazione isocorobarica (volume e pressione costanti): $dH = dU = \partial Q$ (perché il sistema non compie lavoro)
- Trasformazione isobaroentropica (pressione ed entropia costanti): $dH = dG$ (perché?)
dove G è energia libera di Gibbs, definita come $G = H - T \cdot S$ [9]

Abbiamo quindi trovato un paio di casi in cui **non** vale la relazione $dH = \partial Q$, per cui è lecito pensare che in tali situazioni l'entalpia rappresenta qualcosa di diverso dal concetto di "potenziale calorico" introdotto nei primi capitoli. Il fatto che in alcuni casi $dH \neq \partial Q$ non è affatto un problema, anzi: è proprio grazie a casi come questo che la scienza permette di prevedere nuovi fenomeni e scoprire nuove leggi. Soffermiamoci sul significato di quest'ultima affermazione, perché è importante capire perché il caso $dH \neq \partial Q$ rende ancora più interessante il concetto di entalpia.

Consideriamo il concetto di *velocità* del punto materiale, definita "banalmente" come $v = \Delta s / \Delta t$, da cui segue facilmente che $s = v \cdot \Delta t + s_0$. Se a questo punto diamo una definizione formale della velocità, definendola come la *derivata della funzione $s(t)$ rispetto al tempo*, segue che una formula del tipo $s(t) = v \cdot \Delta t + s(0)$ è semplicemente l'integrale del differenziale $ds = v \cdot dt$ nell'intervallo $t \in [0,1]$. Questa "complicazione formale" ci semplifica la vita, perché permette di spiegare facilmente da dove salta fuori un'espressione del tipo $s = \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 + v \cdot t + s_0$ (moto uniformemente accelerato). Allo stesso modo, quando torniamo nel caso banale in cui la velocità è costante, allora $ds = v \cdot dt$ diventa semplicemente $\Delta s = v \cdot \Delta t$.

Vale un discorso simile per l'entalpia. Quello che importa, quando si estende il campo di applicabilità di un modello, è che valgano almeno le seguenti condizioni:

1. Il modello continua a funzionare nel contesto originario
2. Se applicando il modello in nuovi contesti si possono prevedere nuovi fenomeni mai osservati prima, essi sono verificati da un qualche esperimento
3. Il modello teorico è coerente (ovvero non contraddice) gli altri modelli teorici

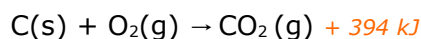
Perciò, anche se in alcuni casi si verifica $dH \neq \partial Q$, quando utilizziamo l'entalpia in condizioni standard tutto torna come prima, ovvero si ha di nuovo $dH = \partial Q$ (punto 1). Il fatto che in alcuni casi si abbia $dH \neq \partial Q$ arricchisce la nostra conoscenza, perché permette di descrivere o addirittura prevedere nuovi fenomeni (punto 2). Quello che ci interessa, in soldoni, è che l'entalpia "coincida" con il concetto di "*potenziale calorico*" almeno quando lavoriamo nel contesto classico della chimica tradizionale (ovvero a pressione costante). Se poi l'entalpia può essere interpretata diversamente in altri contesti, e ciò permette di migliorare la comprensione della natura, allora tutto di guadagnato.

Entalpia molare standard di formazione

Come visto nei capitoli precedenti, nel caso della chimica tradizionale l'entalpia risulta molto utile quando si lavora a *condizioni standard*, perché ciò permette di tabulare i valori di entalpia delle sostanze più comuni e calcolare in tal modo la variazione di entalpia di una qualsiasi reazione chimica $A \rightarrow B$, ovvero:

$$\Delta H(A \rightarrow B) = H_B - H_A \quad (\text{Legge di Hess})$$

Spieghiamo ora in modo più rigoroso perché i valori di entalpia sono tabulari rispetto ad un sistema di riferimento, ovvero rispetto alle condizioni standard. Per capire meglio la necessità di questa scelta consideriamo il caso della combustione del carbonio [3]:



dove $Q = - 394 \text{ kJ}$ è il calore generato dalla reazione (negativo, quindi esotermica). Applicando la legge di Hess abbiamo:

$$\Delta H^0(C + O_2 \rightarrow CO_2) = H^0_{\text{PRODOTTI}} - H^0_{\text{REAGENTI}} = H^0(CO_2) - (H^0(C) + H^0(O_2))$$

ovvero

$$\Delta H^0_{CO_2} = H^0(CO_2) - (H^0(C) + H^0(O_2)) = - 394 \text{ KJ}$$

Poiché l'entalpia è nota a meno di una costante additiva (come l'energia potenziale), per tabulare dei valori numerici dobbiamo fissare un "livello zero", ovvero decidere *per convenzione* la condizione in cui considerare $H^0 = 0$ per una certa sostanza. Per comodità si assume che tale condizione sia quella in cui gli elementi si trovano allo stato naturale, ovvero non legati ad altri atomi. Lo stato naturale dell'ossigeno è quindi la molecola O_2 , mentre il carbonio è semplicemente C. In altre parole, si pone **per convenzione** che:

$$H^0(C) = H^0(O_2) = 0$$

da cui si ottiene:

$$\Delta H^0 = H^0(CO_2) = - 394 \text{ KJ}$$

in particolare, siccome questa reazione coincide con la sintesi dell'anidride carbonica a partire dai suoi costituenti, questo particolare ΔH è chiamato anche *entalpia di formazione*. Se poi tale entalpia è riferita ad una mole di sostanza prodotta, e viene misurata in condizioni standard, allora si parla di *entalpia molare standard di formazione*, solitamente indicata dal simbolo Δh_f° (*f* come formazione, mentre il simbolo $^\circ$ significa "in condizioni standard").

Conclusioni

Abbiamo visto come nell'ambito della chimica tradizionale il concetto di entalpia non sia strettamente necessario, perché tutte le reazioni chimiche che avvengono a pressione costante potrebbero essere analizzate tabulando i valori del calore necessario per produrre le sostanze più comuni. Questa scelta ci costringerebbe però a lavorare senza rigore formale, scrivendo ad esempio obbrobri del tipo $Q_{AB} \sim Q_B - Q_a$, del tutto privi di significato matematico. Per evitare problemi di questo tipo, e permettere una trattazione formale del concetto di "potenziale calorico", si definisce la funzione di stato entalpia

$$H = U + PV$$

che permette di inquadrare l'argomento in un modello teorico. Ma l'entalpia ha anche un'altra utilità, perché permette di risolvere in modo più comodo molti problemi della termodinamica, un po' come la conservazione dell'energia permette di studiare il moto di un corpo senza tirare in ballo le nozioni di cinematica. Infine l'entalpia può essere usata per studiare fenomeni più complessi, che esulano dalla presente trattazione, come ad esempio alcuni casi specifici della meccanica dei fluidi.

Ma cosa rappresenta l'entalpia? Come visto sopra, l'entalpia può essere pensata come l'estensione del concetto di calore. La formula $H = U + PV$ suggerisce però che l'entalpia può essere vista anche come la misura della quantità di energia necessaria per produrre una sostanza. Infatti, se pensiamo di produrre "da zero" una mole di una certa sostanza, dovremmo sia fornire al sistema l'energia U che lo costituisce, sia compiere il lavoro $P \cdot \Delta V$ necessario per "spostare l'aria" nel volume di spazio dove vogliamo far "apparire" la nostra sostanza. Un altro modo di dirlo è che l'entalpia è l'energia di formazione di una sostanza in presenza di atmosfera: se producessimo la stessa sostanza nel vuoto, per cui non vi sono forze esterne che compiono il lavoro $P \cdot \Delta V$, allora l'entalpia sarebbe semplicemente pari all'energia interna U della sostanza prodotta.

Bibliografia

[1] Wikipedia, *Entalpia*, 2022

<https://it.wikipedia.org/wiki/Entalpia>

[2] Professor Derricotte, *Enthalpy Variation with Pressure*, 2020

<https://www.youtube.com/watch?v=3xcQGZKnF7I>

[3] Franco Bagatti, Elis Corradi, Alessandro Desco, Claudia Ropa, *Chimica*, Zanichelli

<http://ebook.scuola.zanichelli.it/bagattichimica/chimica-1/trasformazioni-della-materia-energia-e-ambiente/l-entalpia-delle-sostanze-e-le-trasformazioni-della-materia/entalpia-standard-di-formazione#28>

[4] Silvestrini, Mencuccini, *Fisica I Meccanica Termodinamica*, Liguori editore, 1990

[5] Stefano Adriani, *Primo principio della Termodinamica*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>

[6] Stefano Adriani, *Secondo principio della Termodinamica*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>

[7] Nino Zanghì, *Manualetto di Termodinamica*, Università di Genova

[8] Stefano Adriani, *Esempi di calcolo differenziale*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>

[9] Stefano Adriani, *Potenziali Termodinamici*, 2022

<http://adriani.altervista.org/author/notes.php>