

TERMODINAMICA

Scienza che studia le relazioni tra il calore e le altre forme di energia coinvolte in un processo fisico o chimico

Essa si basa sullo sviluppo di tre leggi che non sono derivate matematicamente, ma sono dedotte dagli esperimenti sul comportamento della materia macroscopica, e riassumono gli aspetti universali di tutta l'esperienza umana. La loro validità generale è stata ripetutamente dimostrata.

Per mezzo della termodinamica è possibile stabilire:

- ❖ se una reazione può avvenire spontaneamente
- ❖ se sarà raggiunto uno stato di equilibrio e quanta energia si può ottenere da una reazione
- ❖ quanta di questa energia può essere trasformata in lavoro utile
- ❖ quanta di questa energia è inevitabilmente dissipata

La TD non prende in considerazione il parametro TEMPO

SISTEMI, STATI, E FUNZIONI DI STATO

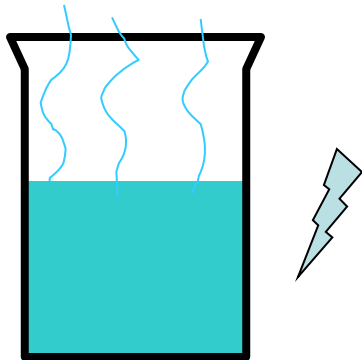
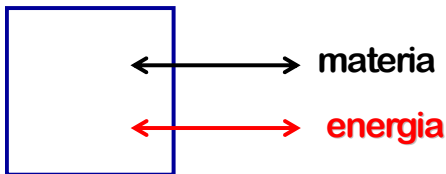
SISTEMA:

*La porzione di universo in cui si concentra l'attenzione in un esperimento.
E' il sistema che subisce la variazione che è oggetto di studio (es. recipiente di reazione)*

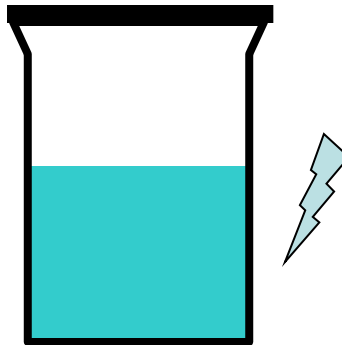
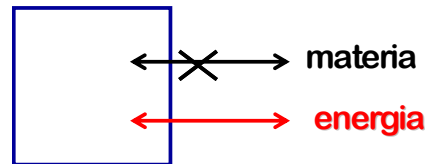
AMBIENTE:

Il resto dell'universo, o meglio la porzione di universo che può scambiare energia e/o materia con il sistema (in genere ci si limita alla parte circostante)

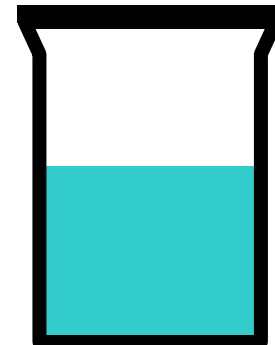
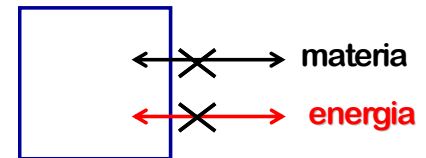
sistema aperto



sistema chiuso



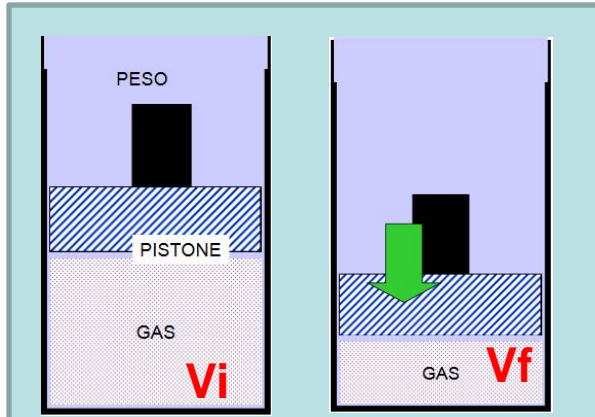
sistema isolato



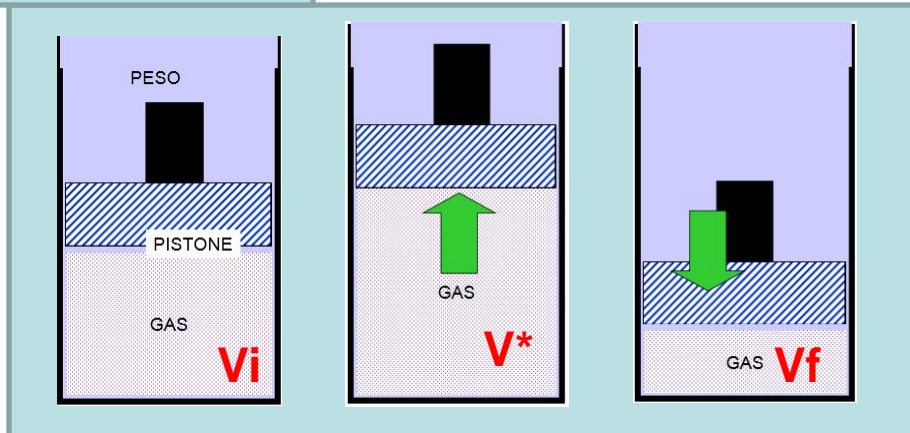
FUNZIONI DI STATO

L'insieme delle proprietà che caratterizzano un sistema TD, come la **T**, **P**, **V**, **composizione**, ne definiscono lo **STATO**

Queste proprietà sono chiamate **FUNZIONI DI STATO** perché **DIPENDONO SOLO DALLO STATO INIZIALE E FINALE DEL SISTEMA E NON DALLA SUA STORIA**



$$(\Delta V = V_f - V_i)$$



$$(\Delta V = V_f - V_i)$$

Ad esempio, il volume è una funzione di stato: se un gas racchiuso in un cilindro con un pistone si comprime dal volume V_i al volume V_f , la variazione di volume ($\Delta V = V_2 - V_1$) è la stessa sia che il processo consista in una compressione diretta da V_i fino a V_f , sia che il gas si spanda prima fino ad un volume V^* poi venga compresso al valore finale V_f .

ENERGIA

L'energia è la capacità di compiere un lavoro oppure di fornire calore.

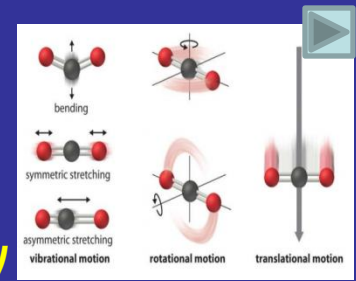
ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA

L'energia interna è l'energia totale (cinetica + potenziale) associata ai movimenti (cinetica) ed alle posizioni (potenziale) relative delle molecole, atomi, elettroni del sistema.

Energia cinetica: energia legata al movimento di un corpo.

Comprende tutti i possibili movimenti delle particelle:

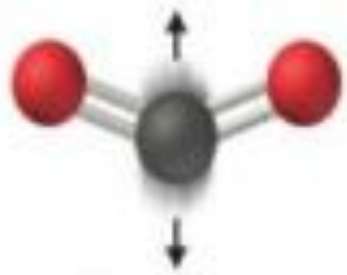
- **traslazione**
- **rotazione su sé stesse**
- **vibrazione (oscillazione o variazione della distanza tra atomi)**



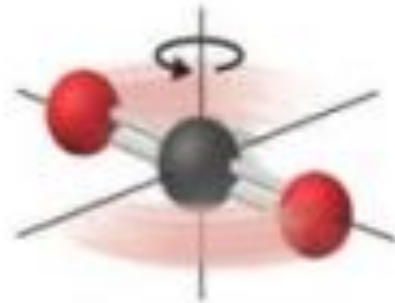
Energia potenziale: contenuto energetico totale di un corpo dovuto alle interazioni tra particelle: è legata alla posizione reciproca delle particelle cariche che compongono atomi, molecole e ioni.

SOLIDI le molecole si muovono poco, vibrano attorno alle posizioni del reticolo → **E_{pot}**

GAS le molecole sono sempre a grandi distanze dove la forza intermolecolare è quasi nulla → **E_{cin}**



bending



rotational motion



translational motion



symmetric stretching



asymmetric stretching
vibrational motion

ENERGIA

L'energia è la capacità di compiere un lavoro oppure di fornire calore.

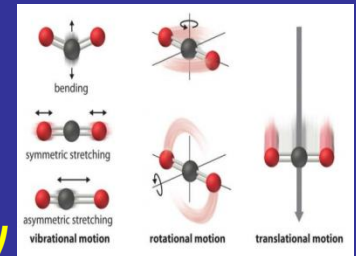
ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA

L'energia interna è l'energia totale (cinetica + potenziale) associata ai movimenti (cinetica) ed alle posizioni (potenziale) relative delle molecole, atomi, elettroni del sistema.

Energia cinetica: energia legata al movimento di un corpo.

Comprende tutti i possibili movimenti delle particelle:

- **traslazione**
- **rotazione su sé stesse**
- **vibrazione (oscillazione o variazione della distanza tra atomi)**



Energia potenziale: contenuto energetico totale di un corpo dovuto alle interazioni tra particelle: è legata alla posizione reciproca delle particelle cariche che compongono atomi, molecole e ioni.

SOLIDI le molecole si muovono poco, vibrano attorno alle posizioni del reticolo → **E_{pot}**

GAS le molecole sono sempre a grandi distanze dove la forza intermolecolare è quasi nulla → **E_{cin}**

ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA E (oppure U)

Somma delle energie possedute dalle particelle che costituiscono un sistema

E dipende dal tipo e dal numero di particelle



grandezza estensiva

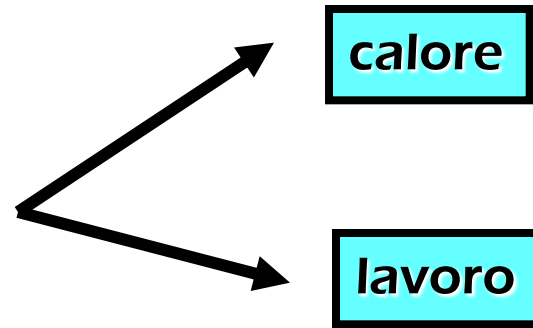
E è UNA FUNZIONE DI STATO

(la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema, ed è completamente determinato da alcune variabili del sistema (T e P) ed è indipendente da ogni precedente storia del sistema)

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

Generalmente si è interessati alle variazioni dell'energia interna piuttosto che al suo valore assoluto. Tali variazioni sono determinate misurando lo scambio di energia tra il sistema in esame e l'ambiente che lo circonda.

Ci sono due modi in cui l'energia E può essere scambiata tra il sistema e l'ambiente



E' importante notare che mentre l'energia interna è una proprietà di un dato sistema, calore e lavoro non lo sono.

Un sistema contiene energia interna ma non calore o lavoro.

Questi sono invece i mezzi con cui il sistema scambia energia con l'ambiente ed esistono solo durante un cambiamento del sistema

Unità di misura e convenzione dei segni

- l'unità di misura energia nel S.I. è il joule (j):
- $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot 1 \text{ m} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$
- Una unità di misura largamente utilizzata in chimica è *la caloria (cal)*: quantità di energia necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di 1 g di acqua.

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

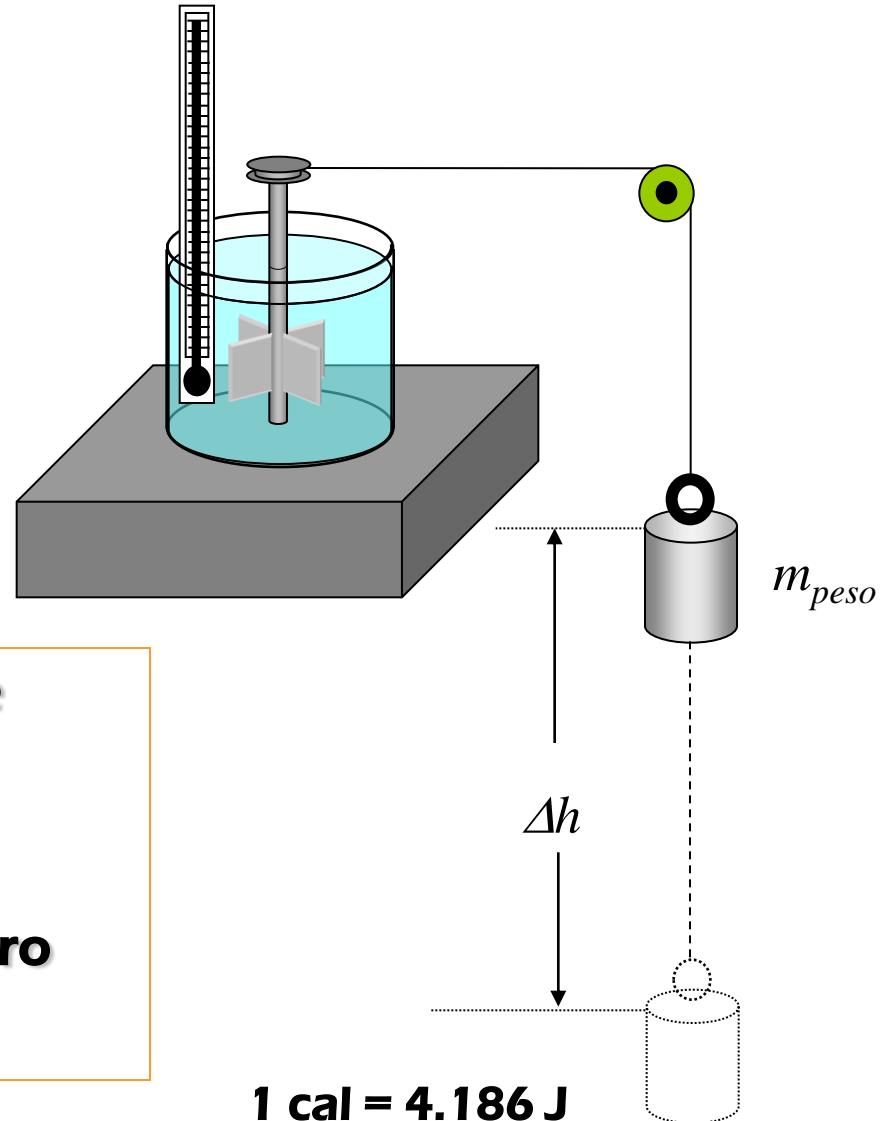
Equivalenza tra calore e lavoro

ESPERIMENTO DI JOULE (1843)

Joule mostrò come il Lavoro e il Calore fossero convertibili l'uno nell'altro

Calore e lavoro meccanico sono due forme di ENERGIA

Il lavoro eseguito per far ruotare le pale, causa un aumento della temperatura dell'acqua.
La quantità di calore prodotto era proporzionale alla quantità di lavoro

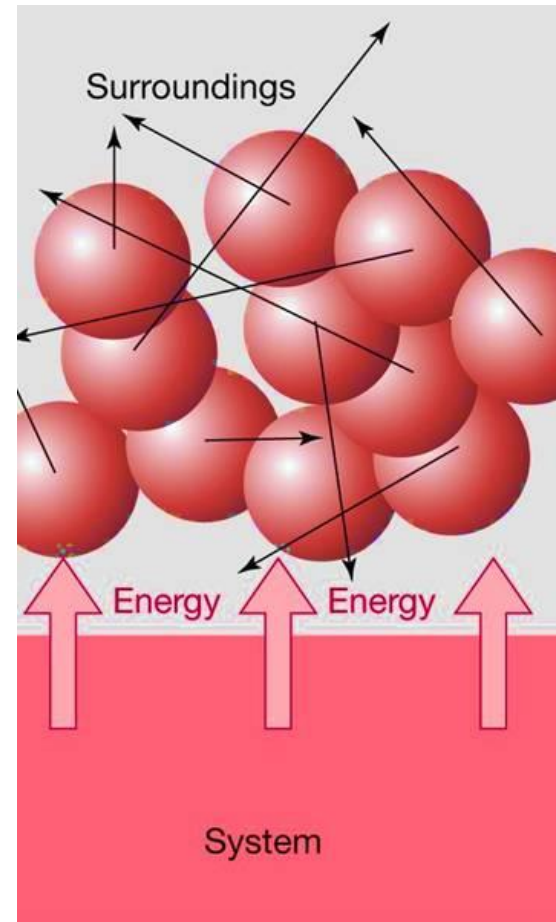


CALORE

Il calore è l'energia che passa in un sistema o fluisce da esso in seguito ad una differenza di temperatura fra il sistema ed il suo ambiente.

**Il calore fluisce da una regione a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa;
il flusso di calore si ferma quando le temperature diventano uguali.**

- Simbolo: **Q**
- Il Calore è energia *'disordinata'* che viene trasferita tra sistema e ambiente per ristabilire l'equilibrio termico.
- NON può essere immagazzinato come Calore. Esiste SOLAMENTE durante il processo in cui viene scambiato.



CALORE Q

Si considera

+ **positivo** il calore fornito dall'ambiente al sistema

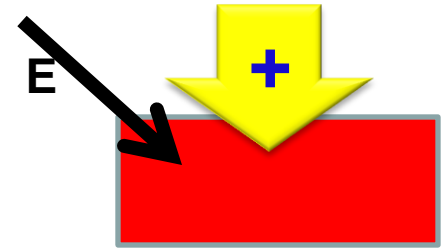
- **negativo** il calore ceduto dal sistema all'ambiente

Ciò significa che:

il calore positivo si traduce in un guadagno di energia per il sistema

Quindi: Se il calore è l'unico tipo di energia scambiata (non c'è scambio di lavoro)

Trasformazioni di questo tipo sono p.e. le **isocore** ($V=\text{cost}$)



Processo
ENDOTERMICO



Processo
ESOTERMICO

$$\Delta E = Q$$

LAVORO (W oppure L)

Si considera

+ **positivo** il lavoro fatto dal sistema verso l'ambiente

- **negativo** il lavoro fatto dall'ambiente verso il sistema

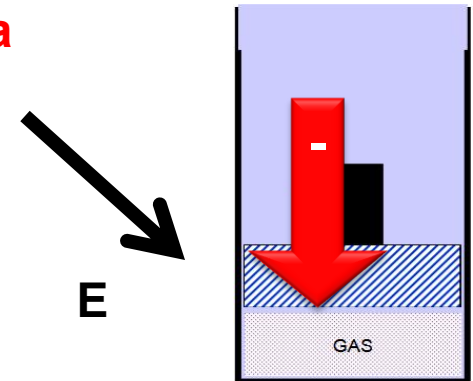
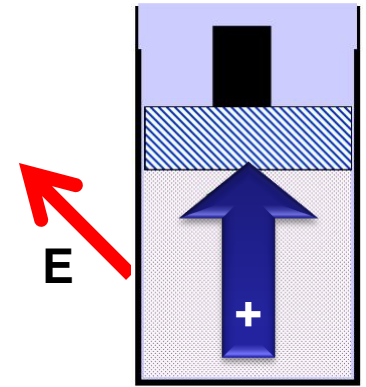
Ciò significa che:

il lavoro positivo si traduce in una perdita di energia per il sistema

Quindi: Se il lavoro è l'unico tipo di energia scambiata (non c'è scambio termico)

$$\Delta E = -W$$

Trasformazioni di questo tipo sono **adiabatiche**



In generale per un sistema che scambia sia lavoro che calore si può scrivere:

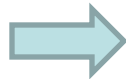
$$\Delta E = Q - W$$

Sistema aperto



**PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:
se un sistema è isolato, l'energia resta costante**

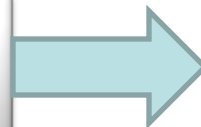
Sistema isolato



$$\Delta E = 0$$

Attenzione: Non è vero il viceversa, infatti:

$$\Delta E = 0$$



$$Q = W$$

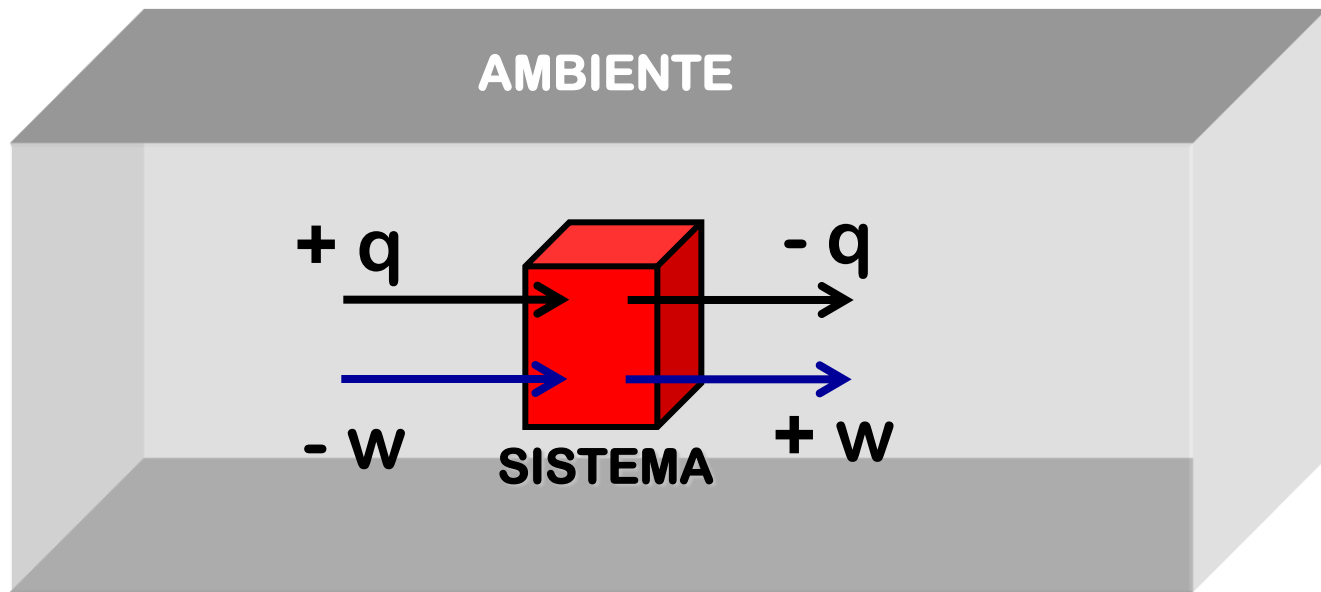
Se in un sistema il ΔE è nullo questo non vuol dire necessariamente che il sistema è isolato; dice solo che il calore scambiato ha eguagliato il lavoro compiuto

Primo principio della Termodinamica

- L'energia Interna PUO' essere immagazzinata
- il sistema energetico si comporta come una "banca". Eseguendo lavoro sul sistema, esso immagazzina una quantità equivalente di energia **E**. Questa poi può essere ceduta sotto forma di lavoro, o di calore .
- **PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA**

$$\Delta E = Q - W$$

L'energia si conserva: si trasforma da una forma ad un'altra, ma la somma dell'energia nelle varie forme rimane costante.



q = calore

$+q$: l'ambiente cede calore al sistema

$-q$: il sistema cede calore all'ambiente

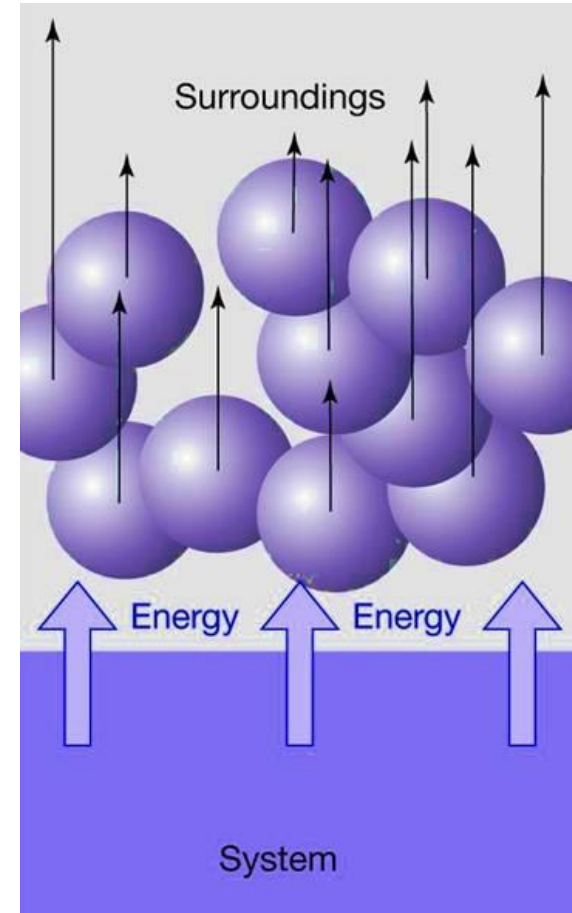
w = lavoro

$-w$: l'ambiente compie lavoro sul sistema

$+w$: il sistema compie lavoro sull'ambiente

Lavoro: Energia in Transito

- Simbolo: **W**
- Il Lavoro e' energia 'ordinata' che puo' essere utilizzata per sollevare un peso nell'Ambiente
- Non puo' essere immagazzinata come Lavoro. Esiste SOLAMENTE durante il processo in cui viene eseguito il lavoro.



LAVORO

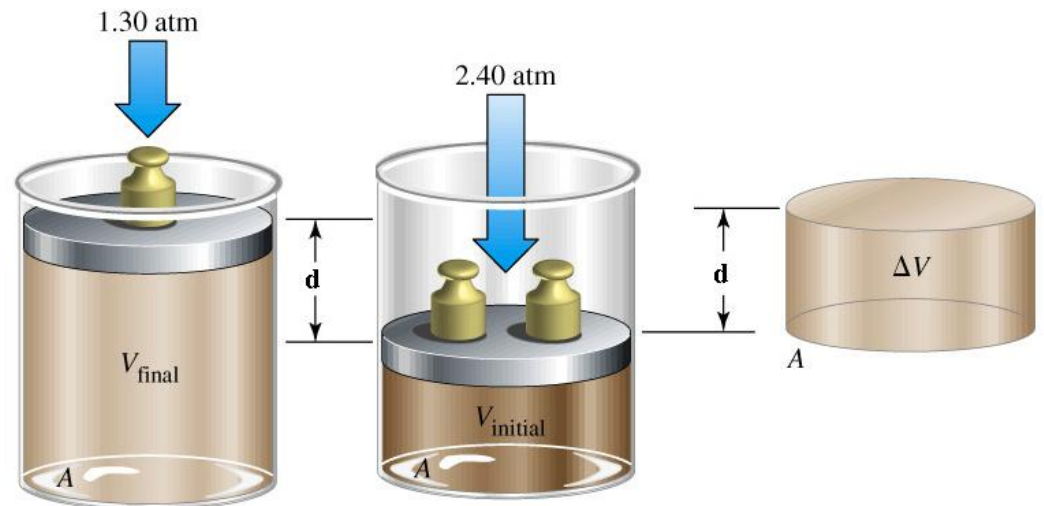
Il **lavoro** è lo scambio di energia che si verifica quando una forza F sposta un oggetto di una distanza d (lavoro meccanico = forza x spostamento)

$$w = F \times d = F \times \Delta x$$

In chimica ci si interessa principalmente a variazioni di volume di un recipiente contenente una o più sostanze, eventualmente reagenti.

Ricordando che la pressione è definita come

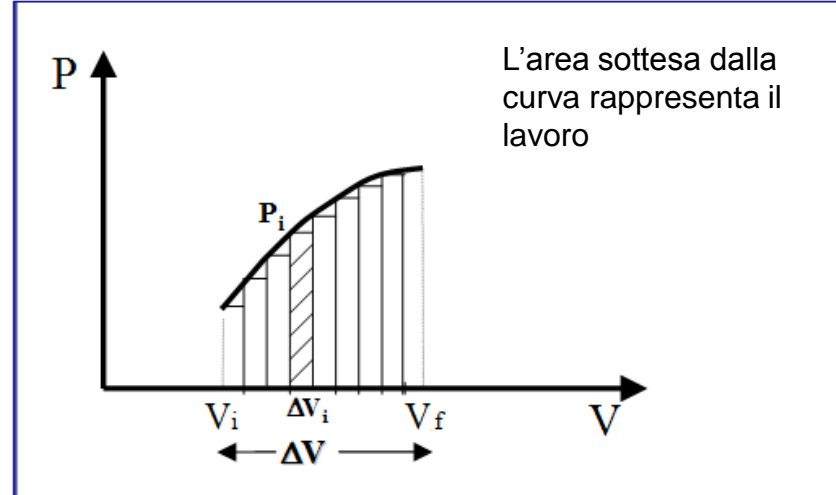
$$P = \frac{F}{A} \rightarrow F = PA$$
$$W = PA\Delta x = P\Delta V$$



Il lavoro non è una funzione di stato e dipende quindi dal tipo di trasformazione:

$$\delta W = PdV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$



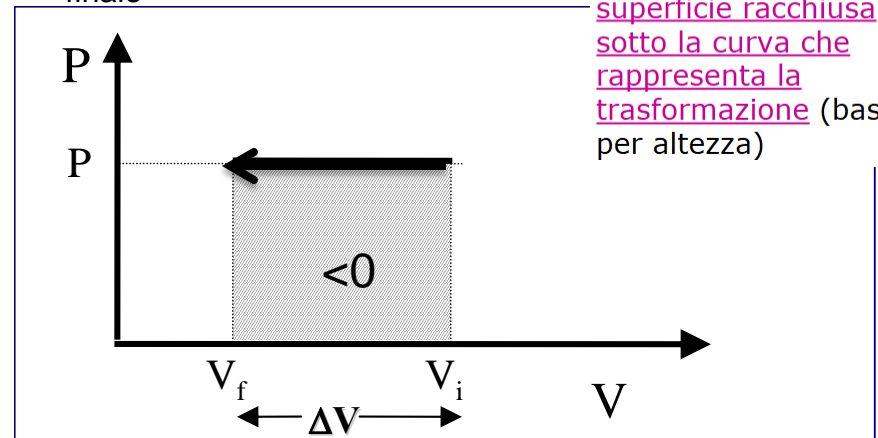
TRASFORMAZIONE ISOBARA: variazione di volume del gas contro una pressione costante

Il lavoro è positivo se la freccia è orientata da sinistra a destra, negativo in caso contrario

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

La trasformazione si segna in genere con una linea orientata dal punto iniziale al quello finale

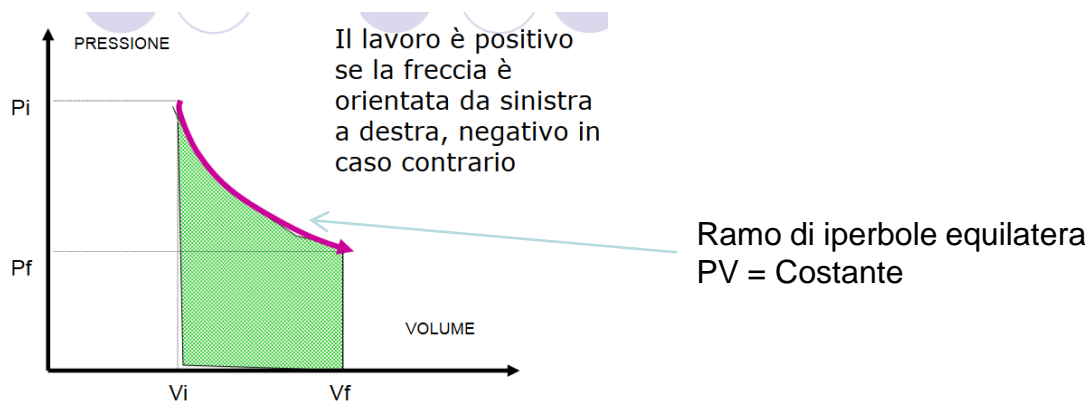
Graficamente $P \cdot \Delta V$ rappresenta la superficie racchiusa sotto la curva che rappresenta la trasformazione (base per altezza)



TRASFORMAZIONE ISOTERMA: variazione di volume del gas a temperatura costante

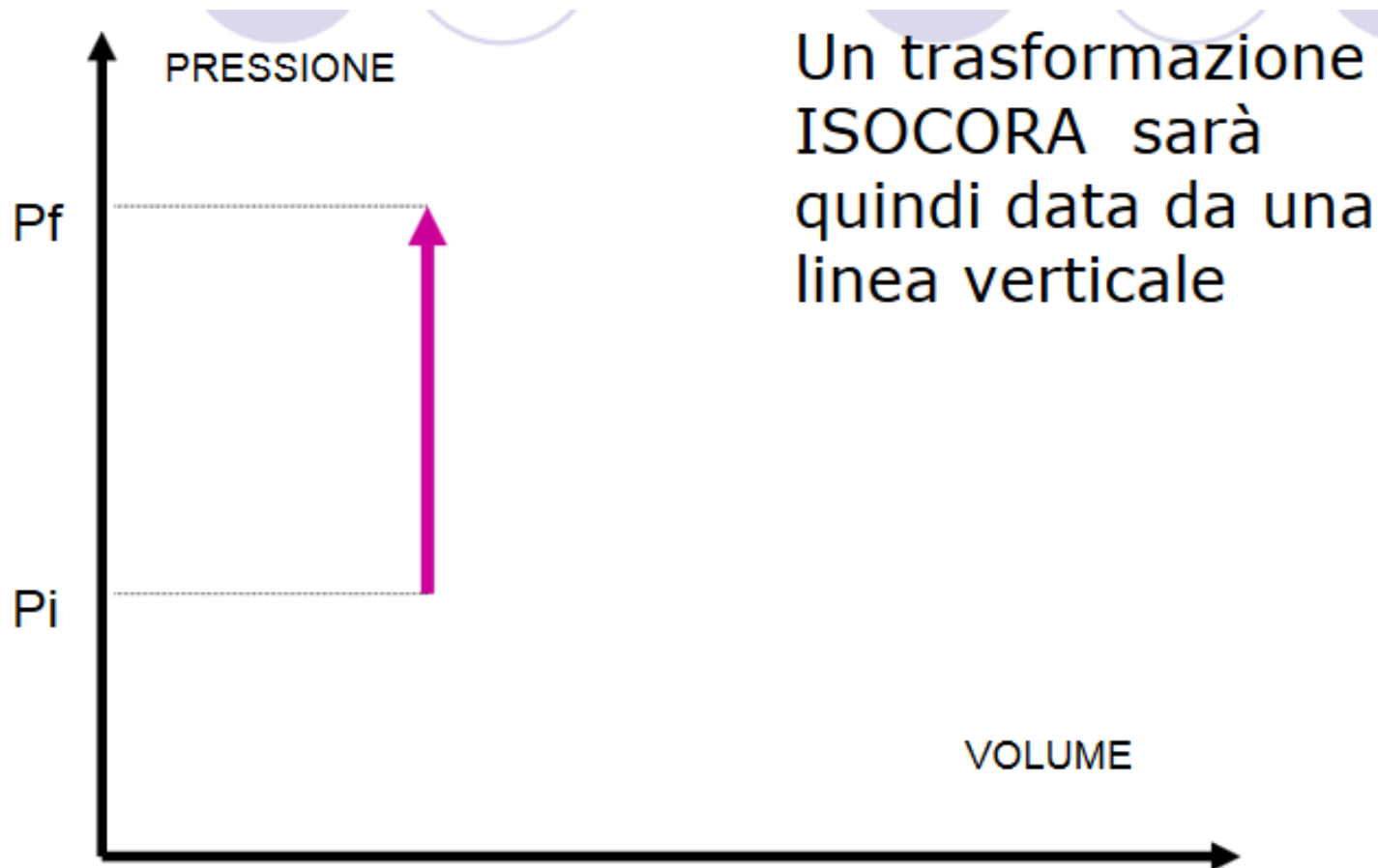
$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Equazione dei gas perfetti per 1 mole
 $P=RT/V$



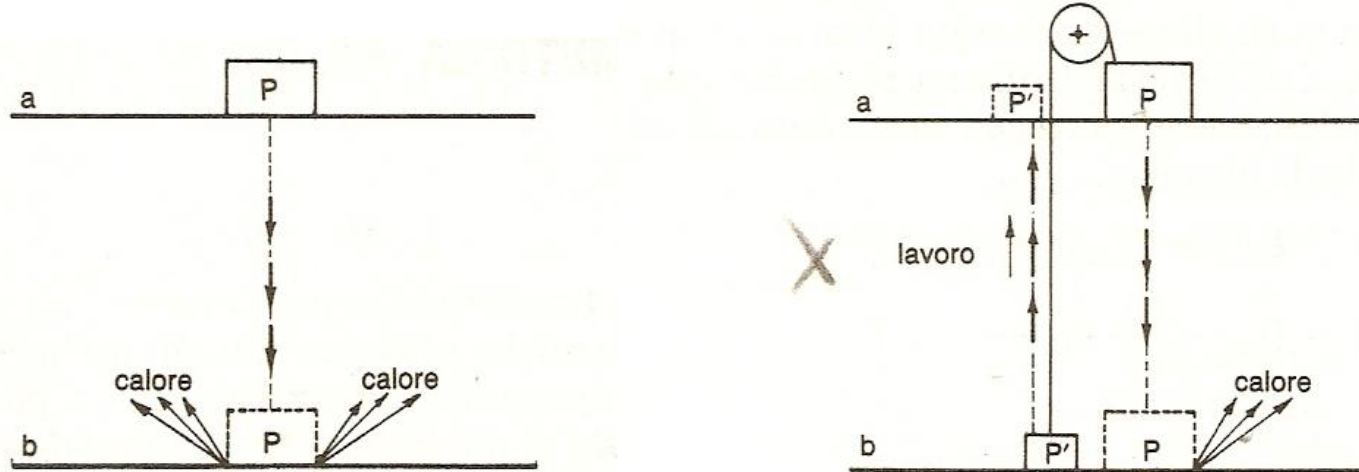
TRASFORMAZIONE ISOCORA: a volume costante

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0$$



Calore e Lavoro non si Conservano

- Il **Lavoro non è una funzione di stato**, e dipende dal cammino.
- Essendo il Lavoro e il Calore equivalenti in Termodinamica, **neanche il Calore è una funzione di stato**



- Il Primo principio della Termodinamica racchiude più osservazioni sperimentali
 - **Calore e Lavoro sono equivalenti**
 - **Esiste una funzione di stato chiamata E che rappresenta l'energia "interna" del sistema**
 - **Se il sistema è isolato**
 $Q = W = 0 \rightarrow$ per cui $\Delta E = 0$

L'Energia dell'Universo è costante

Reazioni ed energia

Nel corso di una reazione chimica

reagenti → prodotti

La prima parte del processo richiede assorbimento di energia dall'ambiente per rompere i legami esistenti tra gli atomi, mentre nella seconda parte del processo, la formazione di nuovi legami rilascia energia.

In un sistema non isolato, la differenza nell'energia chimica dei reagenti e quella dei prodotti determina una **variazione nell'energia dell'ambiente**.

Queste trasformazioni energetiche consistono, quasi sempre, in trasferimenti e **scambi di calore o lavoro**.

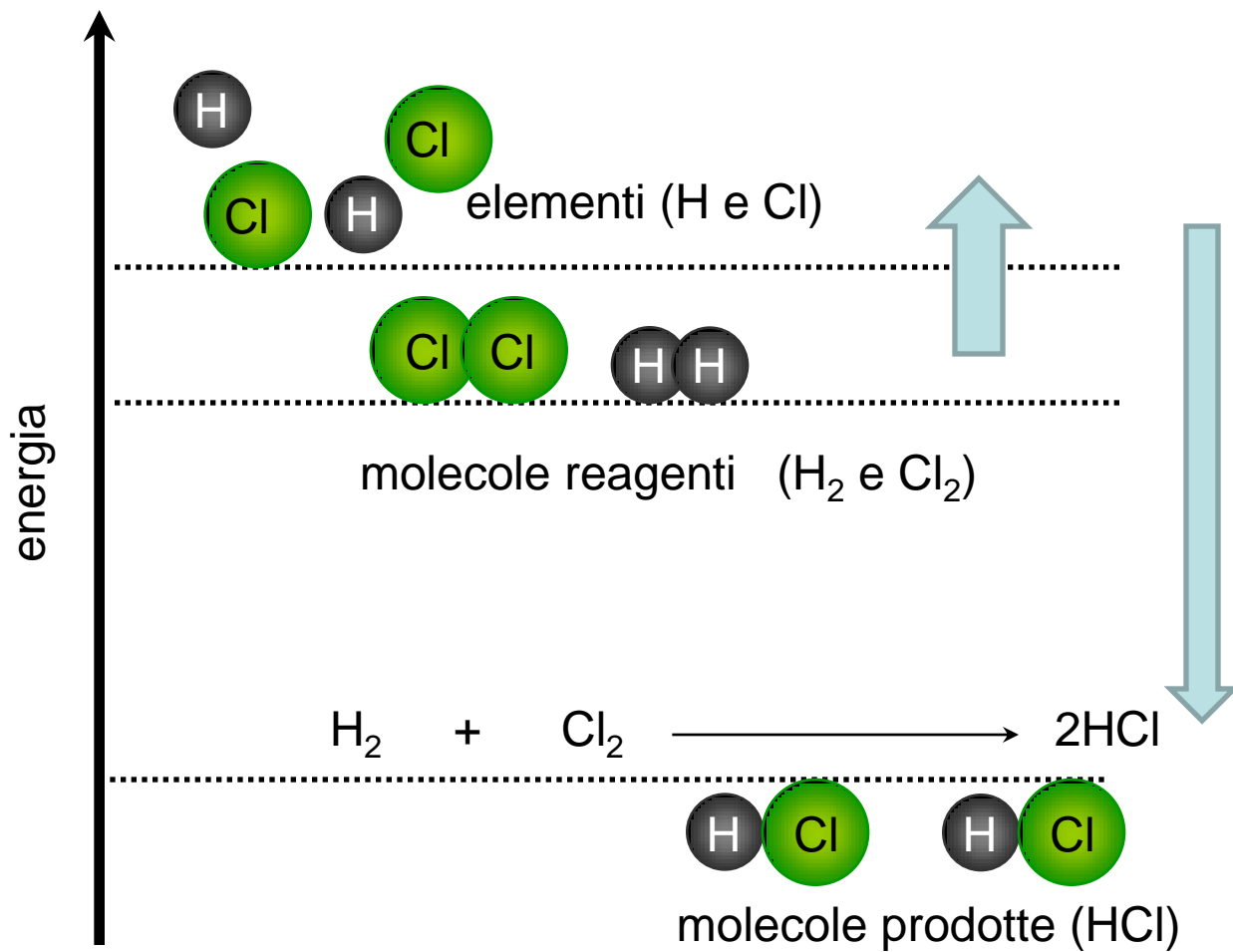
Reazioni esotermiche ed endotermiche

Le reazioni che avvengono con produzione di calore, cioè trasferiscono energia dal sistema all'ambiente, sono **esotermiche**.

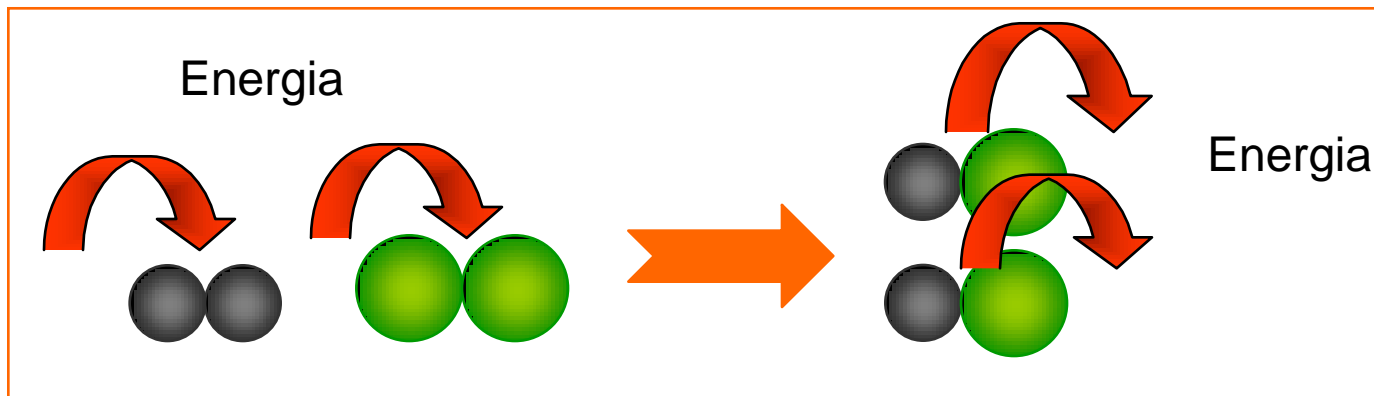


Le reazioni che avvengono assorbendo calore sono **endotermiche**.





La formazione del prodotto HCl richiede prima un aumento di energia potenziale per passare dalle molecole biatomiche agli atomi. Ma poi il livello finale di energia diminuisce perché si arriva alla formazione della nuova molecola



Processi isocori

Per un processo **isocoro** che avviene cioè a volume costante, ad esempio in un recipiente chiuso, si ha $w = P\Delta V = 0$ e quindi la variazione di energia interna è pari al calore scambiato a volume costante

$$\Delta E = Q_v$$

$$\Delta E = Q - W$$

← Calore scambiato a V costante

Il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a volume costante è uguale alla variazione di energia interna del sistema

In tali condizioni anche il calore diventa una funzione di stato

Processi isobari e definizione di Entalpia H

Molti processi chimici avvengono a contatto con l'atmosfera a **pressione costante**.

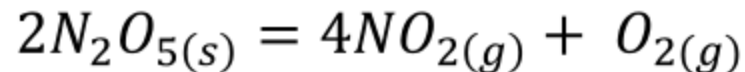
In queste condizioni **il calore assorbito o sviluppato può essere diverso dalla variazione di energia interna perché il W può essere diverso da zero.**

$$\Delta E = Q_p - W$$

Q_p : Calore scambiato a p costante

Esempio:

il sistema sottoposto ad una pressione costante P , porta alla formazione di prodotti gassosi che determinano una espansione del volume



il sistema compirà un lavoro sull'Ambiente pari a:

$$W = P \Delta V.$$

Questo si traduce in una perdita di energia per il Sistema

$$\Delta E = Q - W \quad \text{a pressione costante} \quad \longrightarrow \quad W = P\Delta V$$

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

$$E_2 - E_1 = Q - P(V_2 - V_1) = Q - PV_2 + PV_1$$

Riordinando i termini

$$E_2 + PV_2 - E_1 - PV_1 = Q$$

$$\underbrace{E_2 + PV_2}_{H_2} - \underbrace{E_1 + PV_1}_{H_1} = Q_p$$

$$H = E + PV$$

Se durante una trasformazione il sistema compie solo un lavoro di espansione contro una pressione esterna costante, il calore scambiato dal sistema con l'ambiente è uguale alla variazione dell'entalpia del sistema stesso. Poiché questa è una funzione di stato, non dipende dal cammino percorso ma soltanto dallo stato iniziale e quello finale.

ENTALPIA H

La somma $E + PV$ definisce la funzione di stato ENTALPIA

L'entalpia è una funzione di stato perchè lo sono E , P e V .

La variazione di entalpia è il calore scambiato a $P = \text{cost}$

Il calore scambiato a $P = \text{cost}$ è una funzione di stato

Stati Standard e ΔH Standard

Dato che il valore dell'entalpia dipende sia dalla temperatura che dalla pressione a cui si opera, per rendere confrontabili fra loro i valori di entalpia che accompagnano reazioni diverse, sono stati stabilite condizioni sperimentali standard per la loro determinazione.

Lo stato standard di una sostanza è costituito dalla specie pura nello stato più stabile ad 1 atm di pressione e temperatura specificata (di norma 25°C).

Ad esempio:

Lo stato standard dell'acqua a 298 K è acqua liquida a 1 atm.

Lo stato standard dell'etanolo a 298 K è etanolo liquido puro a 298 K e 1 bar.

Per un gas si prende come riferimento il gas puro, supposto ideale, a 1 atm.

Per un solido lo stato standard corrisponde alla forma più stabile

Una variazione di entalpia standard, è il ΔH di un processo dove sia lo stato iniziale che quello finale sono stati standard.


L'entalpia di formazione

Entalpia di formazione
(ΔH_f) di un composto



ΔH_f = variazione di entalpia relativa alla reazione di formazione di una mole del composto, a partire dagli elementi chimici che lo costituiscono.

Entalpia **standard** di
formazione (ΔH_f°) di un
composto



Se:
sia il composto che gli elementi di
partenza si trovano nello stato standard


$$\Delta H_f = \Delta H_f^\circ$$

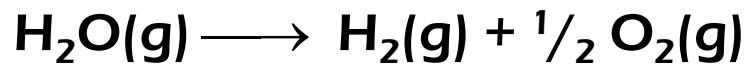
Per convenzione si assegna il valore zero all'entalpia di formazione di tutti gli elementi nel loro stato standard

p.e.: $\Delta H_f = 0$ per 1 mole di Cl_2 (ma non per gli atomi di Cl)
 $\Delta H_f = 0$ per la grafite, ma non per il diamante

Formula	ΔH^0_f	ΔG^0_f	S^0	C_M	ΔH^0_f	ΔG^0_f	S^0	C_M	
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/K mol]	[J/K mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/K mol]	[J/K mol]	
Ag(c)	0.0	0.0	42.55	25.351	C0(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.42
Ag(g)	284.55	245.65	172.997	20.786	C02(g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
Ag+(g)	1021.73	--	--	--	C0C12(g,phosgene)	-218.8	-204.6	283.53	57.66
Ag2CO3(c)	-505.8	-436.8	167.4	112.26	CH4(g,methane)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
Ag2O(c)	-31.05	-11.20	121.3	65.86	C2H2(g,ethyne)	226.73	209.20	200.94	43.93
Ag2S(c,argentite)	-32.59	-40.67	144.01	76.53	C2H4(g,ethene)	52.25	68.12	219.45	43.56
AgCN(c)	146.0	156.9	107.19	66.73	C2H6(g,ethane)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
AgCNS(c)	87.9	101.39	131.0	63.	C3H6(g,propene)	20.2*	62.72*	266.9*	64.*
AgCl(c,cerargyrite)	-127.068	-109.789	96.2	50.79	C3H8(g,propane)	-104.5*	-23.4*	269.9*	7.*
AgBr(c)	-100.37	-96.90	107.1	52.38	C4H10(g,n-butane)	-126.5*	-17.15*	310.1*	97.4*
AgI(c)	-61.83	-66.19	115.5	56.82	C5H12(g,n-pentane)	-146.5*	-8.37*	348.9*	120.2*
AgNO3(c)	-124.39	-33.47	140.92	93.05	C8H18(g,octane)	-208.5*	16.40*	466.7*	189.*
Ag3PO4(c)	--	-879.	--	--	CH3OCH3(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
Ag2CrO4(c)	-731.74	-641.76	217.6	142.26	CH3OH(g,methanol)	-200.66	-162.00	239.70	43.89
Ag2SO4(c)	-715.88	-618.41	200.4	131.38	CH3OH(l,methanol)	-238.66	-166.36	126.8	81.6
Al(c)	0.0	0.0	28.33	24.35	C2H5OH(g,ethanol)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
Al(g)	326.4	285.7	164.54	21.38	C2H5OH(l,ethanol)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
Al3+(g)	5483.17	--	--	--	CH3COOH(l,acetic acid)	-484.51	-389.9	159.8	124.3
Al(OH)3	-1276.	--	--	--	(CH3)2O(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
AlCl3(c)	-704.2	-628.8	110.67	91.84	CH3CHO(l)	-192.30	-128.20	160.2	--
AlCl3(g)	-583.2	--	--	--	CH3Cl(g)	-80.83	-57.37	234.58	40.75
Al2O3(c,alumina,alpha)	-1675.7	-1582.3	50.92	79.04	CHCl3(g)	-103.14	-70.34	295.71	65.69
Ar(g)	0.0	0.0	154.843	20.786	CCl4(l)	-135.44	-65.27	216.40	131.75
As(c, gray, metallic)	0.0	0.0	35.1	24.64	C6H6(g,benzene)	82.9*	129.7*	269.2*	81.6*
B(c)	0.0	0.0	5.86	11.09	C6H6(l,benzene)	49.0*	124.7*	172.*	132.*
BF3(g)	-1137.00	-1120.35	254.01	50.46	C6H12(l,cyclohexane)	-156.3*	26.7*	204.4*	157.7*
Ba(c)	0.0	0.0	62.8	28.07	CaO(c)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
BaCO3(c,witherite)	-1216.3	-1137.6	112.1	85.35	Ca(OH)2(c)	-986.09	-898.49	83.39	87.49
BaC2O4(c)	-1368.6	--	--	--	CaCO3(c, calcite)	-1206.92	-1128.79	92.9	81.88
BaCrO4(c)	-1446.0	-1345.22	158.6	--	CaCO3(c, aragonite)	-1207.13	-1127.75	88.7	81.25
BaF2(c)	-1207.1	-1156.8	96.36	71.21	CaC2O4(c)	-1360.6	--	--	--
BaSO4(c)	-1473.2	-1362.2	132.2	101.75	CaF2(c)	-1219.6	-1167.3	68.87	67.03
Be(c)	0.0	0.0	9.50	16.44	Ca3(PO4)2(c,)	-4109.9	-3884.7	240.91	231.58
BeO(c)	-609.6	-580.3	14.14	25.52	CaSO4(c,anhydrite)	-1434.11	-1321.79	106.7	99.66
Bi(c)	0.0	0.0	56.74	25.52	Cd(c)	0.0	0.0	51.76	25.98
Bi2S3(c)	-143.1	-140.6	200.4	122.2	Cd(g)	2623.54	--	--	--
Br2(l)	0.0	0.0	152.231	75.689	Cd2+(g)	112.01	77.41	167.746	20.786
Br2(g)	30.907	3.110	245.463	36.02	Cd(OH)2(c)	-560.7	-473.6	96.	--
Br(g)	111.88	82.429	174.91	20.786	CdS(c)	-161.9	-156.5	64.9	--
Br-(g)	-219.07	--	--	--	Ce(c)	0.0	0.0	72.0	26.94
C(c,graphite)	0.0	0.0	5.740	8.527	C12(g)	0.0	0.0	223.066	33.907
C(c,diamond)	1.895	2.900	2.377	6.113	C1(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
					C1-(g)	-233.13	--	--	--
					C1O2(g)	102.5	120.5	256.84	41.97

Entalpia

Il ΔH è proporzionale alla quantità di sostanza (grandezza estensiva).

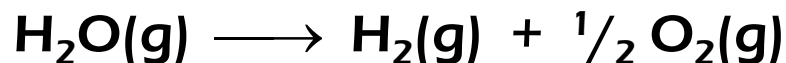


$$\Delta H^\circ = +241.8 \text{ kJ}$$

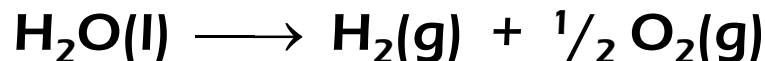


$$\Delta H^\circ = +483.6 \text{ kJ}$$

La fase dei reagenti e dei prodotti è importante



$$\Delta H^\circ = +241.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ = +285.8 \text{ kJ}$$

Esempio: Data la reazione



1) Quanto calore si può ottenere da 10,0 g di metano assumendo che l'ossigeno sia in eccesso?

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{10,0 \text{ g}}{16,0 \text{ g/mol}} = 0,625 \text{ mol}$$

da cui si può calcolare il calore ottenuto

$$q = 0,625 \text{ mol}_{\text{CH}_4} \times \frac{-890,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}_{\text{CH}_4}} = -556 \text{ kJ}$$

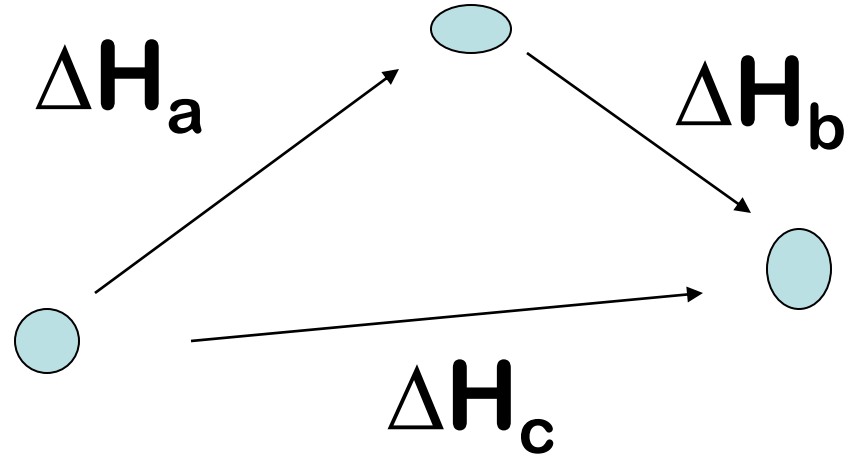
2) Quanto metano è necessario per produrre 1000 kJ ?

$$n_{\text{CH}_4} = -1000 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{CH}_4}}{-890,3 \text{ kJ}} = 1,123 \text{ mol}_{\text{CH}_4}$$

$$\text{massa}_{\text{CH}_4} = 1,123 \text{ mol} \times 16,0 \text{ g/mol} = 18,0 \text{ g}$$

LEGGE DI HESS

Il fatto che l'entalpia sia una funzione di stato implica che posso scomporre una reazione in più stadi intermedi di cui conosco il ΔH per determinare quello complessivo.



$$\Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_b$$

LEGGE DI HESS

La legge di Hess

La variazione di entalpia di un processo che si svolge in diversi passaggi è la somma delle variazioni di entalpia dei singoli passaggi.

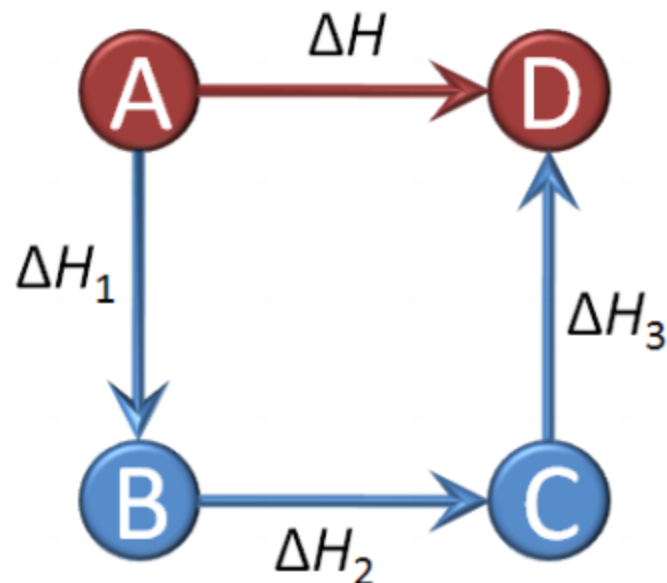
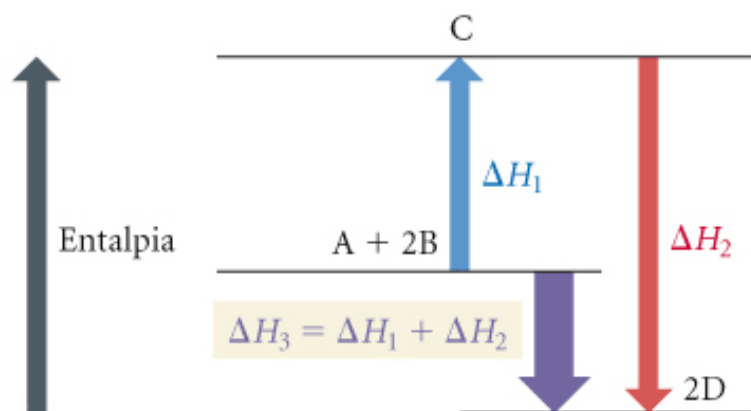


Figura 7- Illustrazione della legge di Hess. Il calore assorbito o ceduto in una reazione chimica dipende solo dall'energia dei reagenti iniziali (A) e dei prodotti finali (D). Esso è indipendente dal modo in cui ha luogo la trasformazione, direttamente da A a D o attraverso passaggi intermedi A → B, B → C e C → D

Nivaldo J. Tro

Chimica - Un approccio molecolare

EdiSES



LEGGE DI HESS

Il calore di reazione dipende dalle condizioni in cui avviene la reazione.

Se una reazione avviene in un recipiente aperto a pressione atmosferica costante, si può per essa parlare di calore di reazione a pressione costante, indicato con Q_p

Per quanto visto prima esso è uguale alla variazione di entalpia della reazione

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i$$

in cui

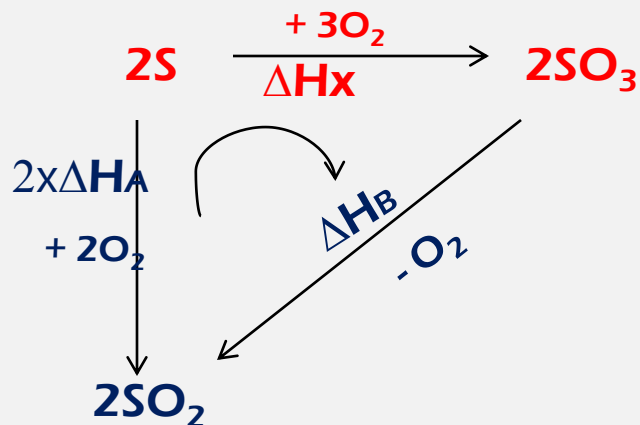
$$\Delta H = H_{(\text{prodotti})} - H_{(\text{reagenti})}$$

L'entalpia è una funzione di stato

Esempio: noti i ΔH per le seguenti reazioni:



determinare il ΔH della reazione



$$\Delta H_x + \Delta H_B - 2\Delta H_A = 0$$

$$\Delta H_x = 2\Delta H_A - \Delta H_B$$

$$\Delta H_x = 2x(-297) - 198 = -792 \text{ kJ}$$

La variazione di H per andare da 2S a 2SO₂ è la stessa qualunque sia il percorso intermedio usato per arrivarci

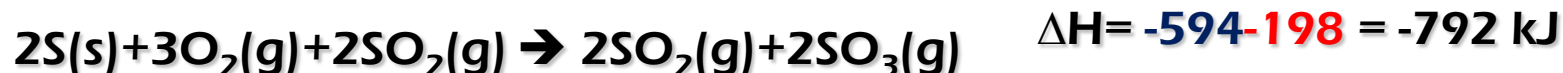
Esempio: sono noti i ΔH per le seguenti reazioni:



Determinare il ΔH della reazione



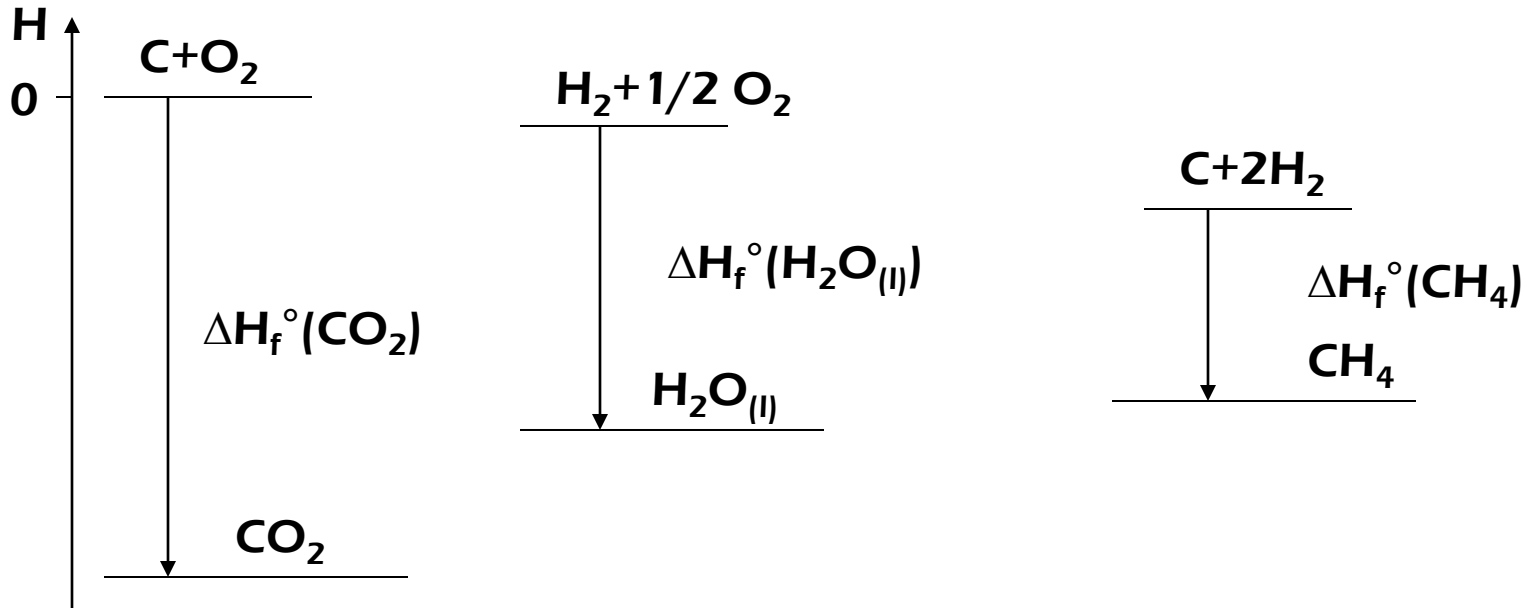
Si può osservare che occorre invertire la reazione B (cioè moltiplicarla per -1) e sommarla alla reazione A moltiplicata per due:



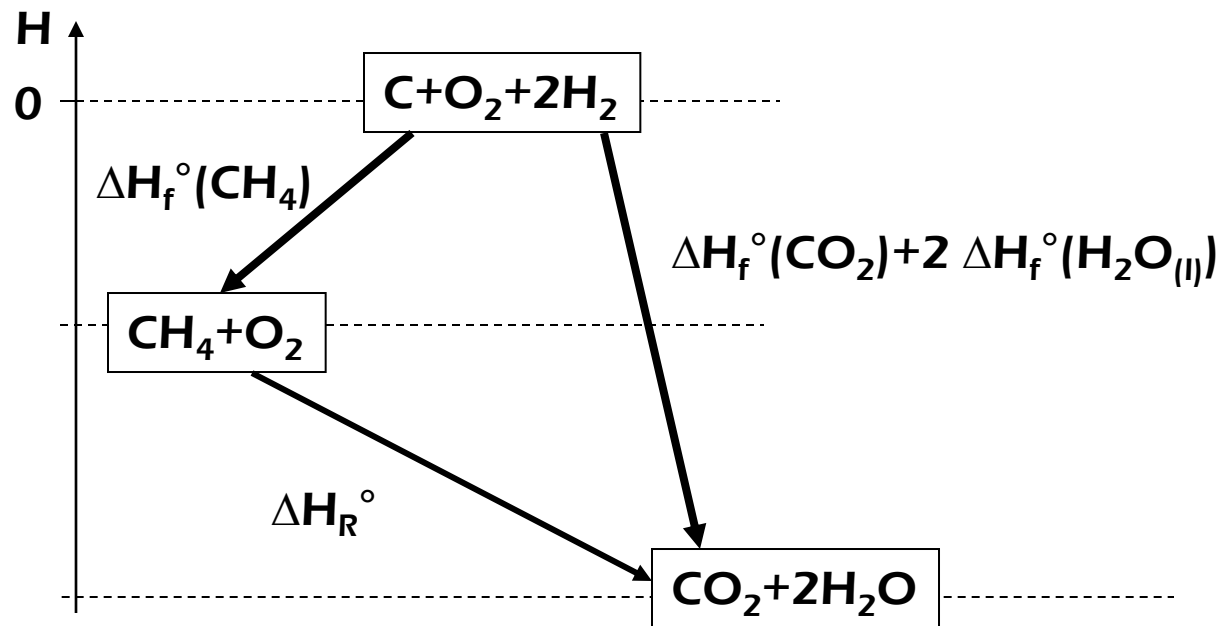
usando le Entalpie standard di formazione



$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) - \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_4)$$



Questi valori ricavati sperimentalmente, sono chiamati “**entalpie molari standard di formazione**” e si trovano nelle tabelle. Essi corrispondono al **calore assorbito o sviluppato nella formazione di una mole di un composto a partire dagli elementi**



$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i \Delta H_f^\circ \text{fPRODOTTI} - \sum v_i \Delta H_f^\circ \text{fREAGENTI}$$

Esempio: Determinare il calore sviluppato dalla reazione di combustione di una mole di P_4S_3



Sono noti:

$$\Delta H^\circ_f(P_4O_{10}) = -2940 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(SO_2) = -296,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_f(P_4S_3) = -163,0 \text{ kJ/mol}$$

Per risolvere il problema applichiamo la relazione:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum m \Delta H^\circ_f (\text{reagenti})$$

Per la specifica reazione:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H^\circ_f(P_4O_{10}) + 3 \Delta H^\circ_f(SO_2)] - [\Delta H^\circ_f(P_4S_3) + 8 \Delta H^\circ_f(O_2)]$$

Sostituiamo i valori noti:

$$\Delta H_r^\circ = [-2940 + 3 \times (-296,8)] - [-163,0 + 8 \times (0)] = -3667,0 \text{ kJ/mol}$$

Relazione tra ΔH e ΔE

$$H = E + PV$$

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

Se le reazioni coinvolgono solo liquidi e solidi si ha solo una minima variazione di volume, perchè la densità di tutte le specie coinvolte, contenenti gli stessi atomi, sono grandi e simili

$$\Delta E \approx \Delta H$$

Se le reazioni coinvolgono anche gas bisogna considerare la variazione di volume.

Per un gas ideale $PV = nRT$

A temperatura costante

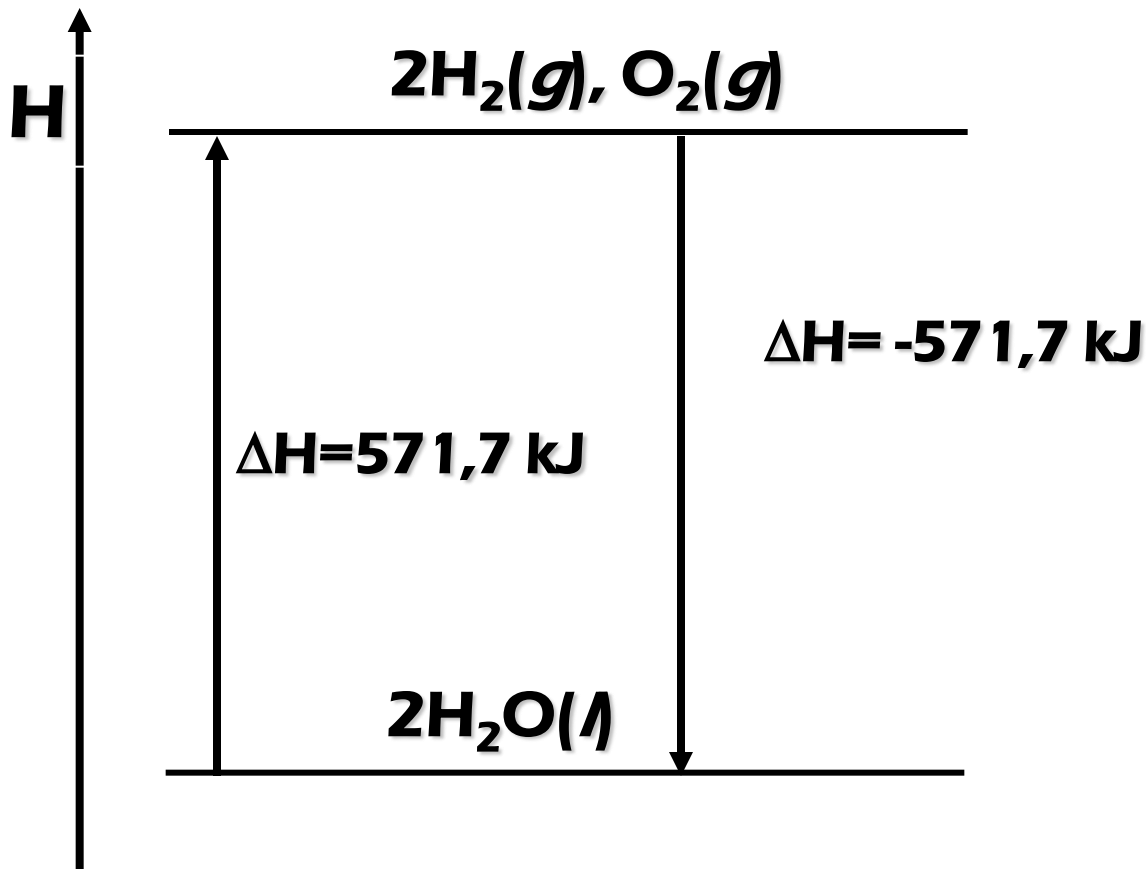
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT \Delta n$$

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

Diagrammi entalpici



$$\Delta H = -571,7 \text{ kJ}$$



L'entalpia messa in gioco in un processo è uguale ed opposta a quella messa in gioco nel processo inverso



$$\Delta H = +571,7 \text{ kJ}$$

Formula	ΔH_f^0	ΔG_f^0	S^0	C_M	ΔH_f^0	ΔG_f^0	S^0	C_M	
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/K mol]	[J/K mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/K mol]	[J/K mol]	
Ag(c)	0.0	0.0	42.55	25.351	C0(g)	-110.525	-137.168	197.674	29.42
Ag(g)	284.55	245.65	172.997	20.786	C02(g)	-393.509	-394.359	213.74	37.11
Ag+(g)	1021.73	--	--	--	C0C12(g,phosgene)	-218.8	-204.6	283.53	57.66
Ag2CO3(c)	-505.8	-436.8	167.4	112.26	CH4(g,methane)	-74.81	-50.72	186.264	35.309
Ag2O(c)	-31.05	-11.20	121.3	65.86	C2H2(g,ethyne)	226.73	209.20	200.94	43.93
Ag2S(c,argentite)	-32.59	-40.67	144.01	76.53	C2H4(g,ethene)	52.25	68.12	219.45	43.56
AgCN(c)	146.0	156.9	107.19	66.73	C2H6(g,ethane)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
AgCNS(c)	87.9	101.39	131.0	63.	C3H6(g,propene)	20.2*	62.72*	266.9*	64.*
AgCl(c,cerargyrite)	-127.068	-109.789	96.2	50.79	C3H8(g,propane)	-104.5*	-23.4*	269.9*	7.*
AgBr(c)	-100.37	-96.90	107.1	52.38	C4H10(g,n-butane)	-126.5*	-17.15*	310.1*	97.4*
AgI(c)	-61.83	-66.19	115.5	56.82	C5H12(g,n-pentane)	-146.5*	-8.37*	348.9*	120.2*
AgNO3(c)	-124.39	-33.47	140.92	93.05	C8H18(g,octane)	-208.5*	16.40*	466.7*	189.*
Ag3PO4(c)	--	-879.	--	--	CH3OCH3(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
Ag2CrO4(c)	-731.74	-641.76	217.6	142.26	CH3OH(g,methanol)	-200.66	-162.00	239.70	43.89
Ag2SO4(c)	-715.88	-618.41	200.4	131.38	CH3OH(l,methanol)	-238.66	-166.36	126.8	81.6
Al(c)	0.0	0.0	28.33	24.35	C2H5OH(g,ethanol)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
Al(g)	326.4	285.7	164.54	21.38	C2H5OH(l,ethanol)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
Al3+(g)	5483.17	--	--	--	CH3COOH(l,acetic acid)	-484.51	-389.9	159.8	124.3
Al(OH)3	-1276.	--	--	--	(CH3)2O(g)	-184.05	-112.59	266.38	64.39
AlCl3(c)	-704.2	-628.8	110.67	91.84	CH3CHO(l)	-192.30	-128.20	160.2	--
AlCl3(g)	-583.2	--	--	--	CH3Cl(g)	-80.83	-57.37	234.58	40.75
Al2O3(c,alumina,alpha)	-1675.7	-1582.3	50.92	79.04	CHCl3(g)	-103.14	-70.34	295.71	65.69
Ar(g)	0.0	0.0	154.843	20.786	CCl4(l)	-135.44	-65.27	216.40	131.75
As(c, gray, metallic)	0.0	0.0	35.1	24.64	C6H6(g,benzene)	82.9*	129.7*	269.2*	81.6*
B(c)	0.0	0.0	5.86	11.09	C6H6(l,benzene)	49.0*	124.7*	172.*	132.*
BF3(g)	-1137.00	-1120.35	254.01	50.46	C6H12(l,cyclohexane)	-156.3*	26.7*	204.4*	157.7*
Ba(c)	0.0	0.0	62.8	28.07	CaO(c)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
BaCO3(c,witherite)	-1216.3	-1137.6	112.1	85.35	Ca(OH)2(c)	-986.09	-898.49	83.39	87.49
BaC2O4(c)	-1368.6	--	--	--	CaCO3(c, calcite)	-1206.92	-1128.79	92.9	81.88
BaCrO4(c)	-1446.0	-1345.22	158.6	--	CaCO3(c, aragonite)	-1207.13	-1127.75	88.7	81.25
BaF2(c)	-1207.1	-1156.8	96.36	71.21	CaC2O4(c)	-1360.6	--	--	--
BaSO4(c)	-1473.2	-1362.2	132.2	101.75	CaF2(c)	-1219.6	-1167.3	68.87	67.03
Be(c)	0.0	0.0	9.50	16.44	Ca3(PO4)2(c,)	-4109.9	-3884.7	240.91	231.58
BeO(c)	-609.6	-580.3	14.14	25.52	CaSO4(c,anhydrite)	-1434.11	-1321.79	106.7	99.66
Bi(c)	0.0	0.0	56.74	25.52	Cd(c)	0.0	0.0	51.76	25.98
Bi2S3(c)	-143.1	-140.6	200.4	122.2	Cd(g)	2623.54	--	--	--
Br2(l)	0.0	0.0	152.231	75.689	Cd2+(g)	112.01	77.41	167.746	20.786
Br2(g)	30.907	3.110	245.463	36.02	Cd(OH)2(c)	-560.7	-473.6	96.	--
Br(g)	111.88	82.429	174.91	20.786	CdS(c)	-161.9	-156.5	64.9	--
Br-(g)	-219.07	--	--	--	Ce(c)	0.0	0.0	72.0	26.94
C(c,graphite)	0.0	0.0	5.740	8.527	C12(g)	0.0	0.0	223.066	33.907
C(c,diamond)	1.895	2.900	2.377	6.113	C1(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
					C1-(g)	-233.13	--	--	--
					C1O2(g)	102.5	120.5	256.84	41.97

	ΔH^0_f [kJ/mol]	ΔG^0_f [kJ/mol]	S^0 [J/K mol]	C_M [J/K mol]		ΔH^0_f [kJ/mol]	ΔG^0_f [kJ/mol]	S^0 [J/K mol]	C_M [J/K mol]
Co (alpha, hexagonal)	0.0	0.0	30.04	24.81	HCN(g)	135.1	124.7	201.78	35.86
Co(c)	0.0	0.0	85.23	32.17	He(g)	0.0	0.0	126.150	20.786
Cu(c)	0.0	0.0	33.150	24.35	Hg(l)	0.0	0.0	76.02	27.983
Cu(g)	338.32	298.58	166.38	20.786	HgCl2(c)	-224.3	-178.6	146.0	--
Cu2O4(c)	--	-661.8	--	--	Hg2Br2(c)	-206.90	-181.075	218.	--
CuCO3.Cu(OH)2					Hg2Cl2(c)	-265.22	-210.745	192.5	--
Cu(c, malachite)	-1051.4	-893.6	186.2	--	HgS(c, red)	-58.2	-50.6	82.4	48.41
Cu2O(c, cuprite)	-168.6	-146.0	93.14	63.64	HgS(c, black)	-53.6	-47.7	88.3	--
CuO(c, tenorite)	-157.3	-129.7	42.63	42.30	Hg2SO4(c)	-743.12	-625.815	200.66	131.96
Cu(OH)2(c)	-449.8	--	--	--	I2(c)	0.0	0.0	116.135	54.438
Cu2S(c, chalcocite)	-79.5	-86.2	120.9	76.32	I2(g)	62.438	19.327	260.69	36.90
CuS(c, covellite)	-53.1	-53.6	66.5	47.82	I(g)	106.838	70.250	180.791	20.786
F2(g)	0.0	0.0	202.78	31.30	I-(g)	-197.	--	--	--
F(g)	78.99	61.91	158.754	22.744	ICl(g)	17.78	-5.46	247.551	35.56
F-(g)	-255.39	--	--	--	In(c)	0.0	0.0	57.82	26.74
Fe(c)	0.0	0.0	27.28	25.10	Ir(c)	0.0	0.0	35.48	25.10
Fe(g)	416.3	370.7	180.490	25.677	K(c)	0.0	0.0	64.18	29.58
Fe2+(g)	2749.93	--	--	--	K(g)	89.24	60.59	160.336	20.786
Fe3+(g)	5712.8	--	--	--	K+(g)	514.26	--	--	--
Fe00.9470(c, wuestite)	-266.27	-245.12	57.49	48.12	KF(c)	-567.27	-537.75	66.57	49.04
Fe2O3(c, hematite)	-824.2	-742.2	87.40	103.85	K2O2(c)	-494.1	-425.1	102.1	--
Fe3O4(c, magnetite)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43	KO2(c)	-284.93	-239.4	116.7	77.53
Fe(OH)3(c)	-823.0	-696.5	106.7	--	KOH(c)	-424.764	-379.08	78.7	64.9
Fe3C(c, cementite)	25.1	20.1	104.6	105.9	KCl(c)	-436.747	-409.14	82.59	51.30
FeCO3(c, siderite)	-740.57	-666.67	92.9	82.13	KBr(c)	-393.798	-380.66	95.90	52.30
FeS(c, pyrrhotite)	-100.0	-100.4	60.29	50.54	KI(c)	-327.900	-324.892	106.32	52.93
FeS2(c, pyrite)	-178.2	-166.9	52.93	62.17	KClO4(c)	-432.75	-303.09	151.0	112.38
FeSO4(c)	-928.4	-820.8	107.5	100.58	KN03(c)	-494.63	-394.86	133.05	96.40
Fe2(SO4)3(c)	-2581.5	--	--	--	Kr(g)	0.0	0.0	164.082	20.786
Fa(c)	0.0	0.0	40.88	25.86	Mg(c)	0.0	0.0	32.68	24.89
Fe(c)	0.0	0.0	31.09	23.347	Mg2+(g)	2348.504	--	--	--
I2(g)	0.0	0.0	130.684	28.824	MgO(c)	-601.70	-569.43	26.94	37.15
I(g)	217.965	203.247	114.713	20.784	MgF2(c)	-1123.4	-1070.2	57.24	61.59
I+(g)	1536.202	--	--	--	MgCO3(c, magnesite)	-1095.8	-1012.1	65.7	75.52
I2O(g)	-241.818	-228.572	188.825	33.577	Mg(OH)2(c)	-924.54	-833.51	63.18	77.03
I2O(l)	-285.830	-237.129	69.91	75.291	Mn(c, alpha)	0.0	0.0	32.01	26.32
I2O2(g)	-136.31	-105.57	232.7	43.1	MnO2(c)	-520.03	-465.14	53.05	54.14
I2O2(l)	-187.78	-120.35	109.6	89.1	MnS(c, green)	-214.2	-218.4	78.2	49.96
I2S(g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23	Mo(c)	0.0	0.0	28.66	24.06
I2SO4(l)	-813.989	-690.003	156.904	138.91	N2(g)	0.0	0.0	191.61	29.125
IF(g)	-271.1	-273.2	173.779	29.133	N(g)	472.704	455.563	153.298	20.786
ICl(g)	-92.307	-95.299	186.908	29.12	NH3(g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
IBr(g)	-36.40	-53.45	198.695	29.142	NH4Cl(c)	-314.43	-202.87	94.6	84.1
IF(g)	26.48	1.20	206.594	29.158	NO(g)	90.25	86.55	210.761	29.88

	ΔH_f^0 [kJ/mol]	ΔG_f^0 [kJ/mol]	S^0 [J/K mol]	C_M [J/K mol]					
02(g)	33.18	51.31	240.06	37.20	Pt(c)	0.0	0.0	37.37	23.58
20(g)	82.05	104.20	219.85	38.45	Ra(c)	0.0	0.0	41.63	25.88
204(g)	9.16	97.89	304.29	77.28	Rb(c)	0.0	0.0	71.	--
204(l)	-19.50	97.54	209.2	142.7	Re(c)	0.0	0.0	76.78	31.06
205(g)	11.3	115.1	355.7	84.5	Rh(c)	0.0	0.0	36.86	25.48
205(c)	-43.1	113.9	178.2	143.1	Rn(g)	0.0	0.0	31.51	24.98
OC1(g)	51.71	66.08	261.69	44.69	Ru(c)	0.0	0.0	176.21	20.78
OBr(g)	82.17	82.42	273.66	45.48	S(c,rhombic)	0.0	0.0	28.53	24.06
a(c)	0.0	0.0	51.21	28.24	S(c,monoclinic)	0.33	--	31.80	22.68
a(g)	107.32	76.761	153.712	20.786	S(g)	278.805	238.250	167.821	23.68
a+(g)	609.358	--	--	--	SF6(g)	-1209.	-1105.3	291.82	97.28
aF(c)	-573.647	-543.494	51.46	46.86	S02(g)	-296.830	-300.194	248.22	39.88
aCl(c)	-411.153	-384.138	72.13	50.50	S03(g)	-395.72	-371.06	256.76	50.68
aBr(c)	-361.062	-348.983	86.82	51.38	S03(l)	-441.04	-373.75	113.8	--
aI(c)	-287.78	-286.06	98.53	52.09	S02Cl2(g)	-364.0	-320.0	311.94	77.08
a2CO3(c)	-1130.68	-1044.44	134.98	112.30	Sb(c)	0.0	0.0	45.69	25.28
aNO2(c)	-358.65	-284.55	103.8	--	Sc(c)	0.0	0.0	34.64	25.58
aNO3(c)	-467.85	-367.00	116.52	92.88	Se(c,black)	0.0	0.0	42.442	25.38
a2O(c)	-414.22	-375.46	75.06	69.12	Si(c)	0.0	0.0	18.83	20.08
e(g)	0.0	0.0	146.328	20.786	SiO2(c,quartz)	-910.94	-856.64	41.84	44.48
i(c)	0.0	0.0	29.87	26.07	Sn(c,white)	0.0	0.0	51.55	26.98
iS(c)	-82.0	-79.5	52.97	47.11	Sn(c,gray)	-2.09	0.13	44.14	25.78
2(g)	0.0	0.0	205.138	29.355	SnO(c)	-285.8	-256.9	56.5	44.38
3(ozone)	142.7	163.2	238.93	39.20	SnO2(c,cassiterite)	-580.7	-519.6	52.3	52.58
(g)	249.170	231.731	161.055	21.912	SnS(c)	-100.	-98.3	77.0	49.28
s(c)	0.0	0.0	32.6	24.7	Sr(c)	0.0	0.0	52.3	26.48
(c,white)	0.0	0.0	41.09	23.840	Ta(c)	0.0	0.0	41.51	25.38
(g)	314.64	278.25	163.193	20.786	Tc	0.0	0.0	--	--
H3(g)	5.4	13.4	210.23	37.11	Te(c)	0.0	0.0	49.71	25.78
Cl3(g)	-287.0	-267.8	311.78	71.84	Th(c)	0.0	0.0	53.39	27.38
Cl5(g)	-374.9	-305.0	364.58	112.80	ThO2(c)	-1226.4	-1168.77	65.23	61.78
a(c)	0.0	0.0	51.9	--	Ti(c)	0.0	0.0	30.63	25.08
b(c)	0.0	0.0	64.81	26.44	Tl(c)	0.0	0.0	64.18	26.38
b(g)	195.0	161.9	175.373	20.786	Tl+(g)	777.764	--	--	--
bBr2(c)	-278.9	-261.92	161.5	80.12	Tl3+(g)	5639.2	--	--	--
bCl2(c)	-359.41	-314.10	-136.0	--	U(c)	0.0	0.0	50.21	27.68
b0(c,red)	-218.99	-189.93	66.5	45.81	UO2(c)	-1084.9	-1031.7	77.08	63.68
b0(c,yellow,litharge)	-217.32	-187.89	68.70	45.77	V(c)	0.0	0.0	28.91	24.88
b02(c)	-277.4	-217.33	68.6	64.64	W(c)	0.0	0.0	32.64	24.28
b304(c)	-718.4	-601.2	211.3	146.9	W02(c)	-589.69	-533.89	50.54	56.18
b(OH)2(c)	--	-452.2	--	--	W03(c)	-842.87	-764.03	75.90	73.78
bS(c,galena)	-100.4	-98.7	91.2	49.50	Xe(g)	0.0	0.0	169.683	20.78
bS04(c)	-919.94	-813.14	148.57	103.207	Zn(c)	0.0	0.0	41.63	25.48
d(c)	0.0	0.0	37.57	25.98	Zn2+(g)	2782.78	--	--	--
					ZnO(c)	-348.28	-318.30	43.64	40.28
					ZnS(c,wurtzite)	-192.63	--	--	--