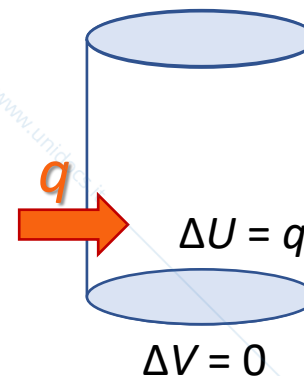


# Trasformazioni a $V$ costante e a $P$ costante

Come abbiamo visto:  $\Delta U = q - P\Delta V$

Per trasformazioni a  $V$  costante ( $\Delta V = 0$ )  $\Delta U = q$ : in queste condizioni tutta l'energia immessa nel (o sottratta dal) sistema attraverso flussi di calore ne aumenta (diminuisce) l'energia interna.



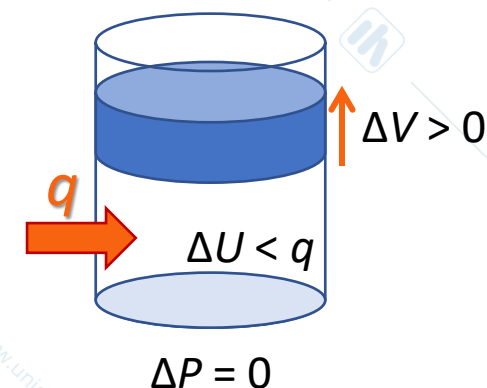
Per trasformazioni a  $P$  costante può capitare che sia  $\Delta V \neq 0$ .

In questa eventualità parte del calore messo in gioco nella trasformazione può essere ceduto all'ambiente sotto forma di lavoro di espansione ( $\Delta V > 0$ ) e quindi  $\Delta U < q$  come in figura).

Per esempio, la decomposizione di una mole di  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  a  $880^\circ\text{C}$  e 1 bar comporta un aumento di volume di  $89 \text{ dm}^3$  dovuto alla  $\text{CO}_2$  svolta.

Se viceversa la trasformazione comporta una diminuzione del volume del sistema ( $\Delta V < 0$ ) è l'ambiente a compiere lavoro sul sistema e quindi  $\Delta U > q$ .

Per esempio, la combustione che avviene nel nostro organismo della tristearina (un trigliceride) secondo la reazione  $2 \text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6(\text{s}) + 163 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 114 \text{CO}_2(\text{g}) + 110 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  riduce la quantità di molecole in fase gassosa di  $(163-114) = 49$  moli ogni 2 moli di stearina consumata. A  $25^\circ\text{C}$  la riduzione di volume per ogni grammo di grasso consumato è di  $600 \text{ cm}^3$ .



Gran parte dei processi di interesse chimico e biologico (come una reazione in un becher o la denaturazione di una proteina) avvengono a  $P$  costante (in genere quella atmosferica) piuttosto che a  $V$  costante.

Sarebbe quindi auspicabile poter disporre di una nuova funzione di stato che:

- dia un'indicazione diretta del calore trasferito a  $P$  costante (anziché a  $V$  costante com'è il caso della  $U$ )
- sia una misura diretta della variazione di energia interna di un sistema a seguito di scambi termici indipendentemente dalle perdite sotto forma di lavoro.

Tale funzione esiste ed è detta **Entalpia**.

L'entalpia è definita come:

$$H = U + PV$$

Sottolineiamo che:

- Essendo definita attraverso grandezze ( $U$ ,  $P$  e  $V$ ) che sono tutte funzioni di stato,  **$H$  è una funzione di stato**
- Sia  $U$  che il prodotto  $PV$  hanno le dimensioni di un'energia, quindi  **$H$  è ancora un modo** (diverso da  $U$ ) **per definire l'energia del sistema**
- Essendo definita attraverso grandezze che sono tutte estensive, anche  **$H$  è una grandezza estensiva**
- Come per gran parte delle funzioni termodinamiche, anche dell'entalpia possiamo valutare solo le variazioni e non il suo valore assoluto:  **$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$**

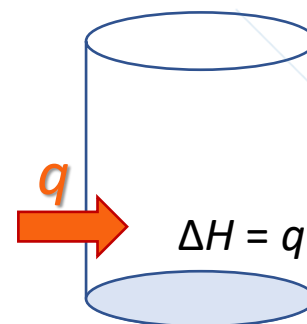
Nelle condizioni che ci interessano, cioè a  $P$  costante:  **$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$**

Ma sappiamo anche che a  $P$  costante  $\Delta U = q - P\Delta V$ , da cui deriva che  $\Delta U + P\Delta V = q$ .

Sostituendo nell'equazione che definisce  $\Delta H$ , abbiamo la conferma che l'entalpia è proprio la funzione che stavamo cercando. Infatti, risulta che:

$$\text{a } P = \text{cost} \quad \Delta H = q$$

**L'entalpia è una misura diretta del calore ceduto o assorbito dal sistema in trasformazioni a pressione costante.**



se  $P = \text{cost}$

L'esercizio che segue illustra le principali differenze tra le funzioni termodinamiche  $U$  e  $H$ .

## Confronto tra Energia Interna ed Entalpia

D: Sapendo che il calore necessario per vaporizzare l'acqua alla pressione ambiente è  $9.714 \text{ kcal mol}^{-1}$ , calcolare  $\Delta H$  e  $\Delta U$  corrispondenti alla vaporizzazione di 18 g di questa sostanza alla pressione di 1 atm.

R: 18 g di  $\text{H}_2\text{O}$  corrispondono ad 1 mol. Il calore necessario è quindi:  $1 \text{ mol} \cdot 9.714 \text{ kcal mol}^{-1} = 9.714 \text{ kcal}$ , ossia  $9.714 \text{ kcal} \cdot 4.19 \text{ J cal}^{-1} = 40.70 \text{ kJ}$ .

Dal momento che il processo è condotto ad una pressione costante di 1 atm, il  $\Delta H$  eguaglia il calore scambiato, e quindi:

$$\Delta H = 40.70 \text{ kJ}$$

Per calcolare la variazione di energia interna del processo, ricordiamo che a  $P$  costante  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , e quindi  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ . Dobbiamo quindi valutare la variazione in volume dell'acqua nel passaggio di fase: 1 mole di acqua, 18 g, allo stato liquido occupa 18 ml; la stessa quantità di vapore in condizioni normali ( $0^\circ \text{C}$  e 1 atm) occupa 22.414 l: è evidente che possiamo trascurare il volume del liquido e considerare solo quello della fase gas che si trova però a  $100^\circ \text{C}$ . Avremo quindi che  $\Delta V \cong 22.414 \text{ l} \cdot (373 \text{ K}/273 \text{ K}) = 30600 \text{ ml}$ .

Il termine  $P\Delta V$  in unità di energia (J) vale quindi:

$$P\Delta V = (1 \text{ atm}) \frac{101325 \text{ N m}^{-2}}{1 \text{ atm}} (30600 \text{ ml}) \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{1 \text{ ml}} = 3100.5 \text{ N m} = 3100.5 \text{ J}$$

Otteniamo così che:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 40.70 \text{ kJ} - 3.1 \text{ kJ} = 37.6 \text{ kJ}$$

I risultati ottenuti meritano qualche commento:

- La differenza tra  $\Delta H$  e  $\Delta U$  diventa significativa quando la trasformazione implichi un passaggio da una fase condensata alla fase gassosa
- Per questo tipo di trasformazioni di fase  $\Delta H > \Delta U$
- L'energia termica trasferita al sistema nella vaporizzazione, si distribuisce nella fase gassosa in parte come energia immagazzinata nei moti molecolari e in parte come lavoro di espansione.  $\Delta U$  tiene conto solo del primo contributo,  $\Delta H$  di entrambi.

## Dipendenza di $H$ da $T$ : Capacità Termica e Calore Specifico

Così come l'energia interna, anche l'entalpia di un sistema aumenta all'aumentare della temperatura. Si può facilmente studiare la dipendenza di  $H$  da  $T$  misurando la quantità di calore  $q$  che è necessario fornire al sistema in esame per innalzare la sua temperatura di una quantità  $\Delta T$  prefissata mantenendo costante la pressione (ovvero in condizioni in cui  $\Delta H = q$ ). Su questa base, si definisce come **capacità termica a  $P$  costante** il rapporto tra il calore fornito al sistema e il suo incremento di temperatura.

Poiché l'entalpia è una grandezza intensiva, è conveniente riferire questo rapporto ad una quantità prefissata, generalmente un grammo, della materia che compone il sistema. Si arriva così alla definizione di **calore specifico  $C_p$**

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

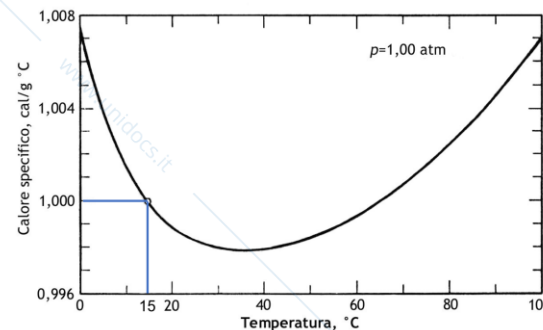
Illustrando l'esperimento di Joule abbiamo già visto che la quantità di calore (o meglio: la quantità di energia trasferita in forma di calore) necessaria per innalzare da 14,5 a 15,5 °C la temperatura di 1 g di acqua distillata alla pressione di 1 atm è **1 cal = 4,19 J**. È ovvio a questo punto che questa quantità non è nient'altro che il **calore specifico dell'acqua**.

Non dovrebbe stupire il fatto, evidente nella tabella a lato, che sostanze diverse abbiano calori specifici diversi (perché?).

Sostanza	J/kg·°C	cal/g·°C
Alluminio	900	0,215
Berillio	1820	0,436
Cadmio	230	0,055
Rame	387	0,0924
Germanio	322	0,077
Vetro	837	0,200
Oro	129	0,0308
Ferro	448	0,107
Mercurio	138	0,033
Piombo	128	0,0305
Silicio	703	0,168
Argento	234	0,056
Acqua	4186	1,00
Ghiaccio	2090	0,500
Vapore	2010	0,480

# Dipendenza di $H$ da $T$ : Capacità Termica e Calore Specifico

Come evidente dal grafico riferito all'acqua riportato a lato, il calore specifico di una sostanza, e quindi  $H$  attraverso cui è definito, dipende dalla temperatura (anche se in genere la dipendenza, soprattutto per piccoli intervalli di  $T$ , è sufficientemente piccola da poter essere trascurata). Inoltre la dipendenza non è, generalmente, lineare. Proprio per questo motivo è più corretto definire il calore specifico non attraverso il semplice rapporto (incrementale)  $\Delta H/\Delta T$ , ma piuttosto riferendolo ad una data temperatura.

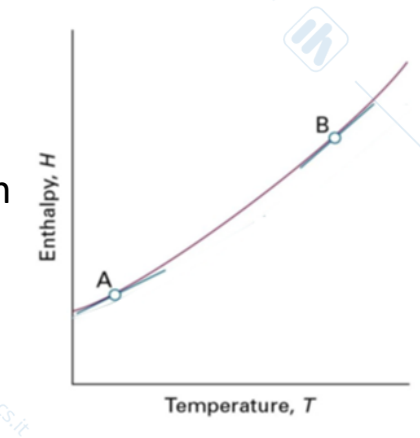


Per ottenere questo dato è necessario far tendere  $\Delta T$  a zero. Matematicamente:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

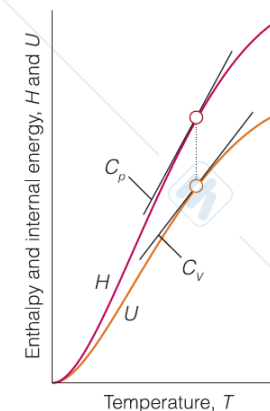
Per definizione il limite del rapporto incrementale  $\Delta H/\Delta T$  per  $\Delta T$  che tende a zero non è nient'altro che la derivata della funzione  $H \equiv H(T)$  che, com'è noto, descrive la pendenza della curva che rappresenta  $H$  ad ogni punto di  $T$ . In sintesi:

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$



Accenniamo ancora al fatto che è attraverso la funzione energia interna è anche possibile definire il *calore specifico a  $V$  costante*:  $C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_p$ .

Dal momento che, come abbiamo visto, in generale  $H > U$ , ne deriva che  $C_p > C_V$ .



# Proprietà termiche dei materiali: *Capacità Termica* e *Conducibilità Termica*

Le proprietà termiche dei materiali sono determinate sia dalla loro *Capacità* termica (o meglio ancora dal loro *Calore Specifico*, che contrariamente alla capacità termica è indipendente dalla massa) è in, ossia dalla loro efficienza nell'*immagazzinare* il calore, che dalla loro *Conducibilità* termica, ossia dalla loro efficienza nel *trasferire* il calore.

## Conducibilità termica di alcuni materiali di uso comune.

Materiale	W/(m K)	kcal/(h m °C)	Materiale	W/(m K)	kcal/(h m °C)
Argento	418	360	Acqua	0.582	0.50
Rame	395	340	Ghiaccio a 0 °C	2.2	0.89
Alluminio	203	175	Legno	0.23	0.2
Acciaio	58	50	Sughero	0.23	0.2
Acciaio inox	17	15	Incrostazioni di caldaie	0.08	0.07
Marmo	3.5	3	Lana di vetro	0.046	0.04
Calcestruzzo	1.163	1	Sughero espanso	0.046	0.04
Refrattari	1.163	1	Polistirolo espanso	0.034	0.03
Mattoni	0.7	0.6	Aria	0.0238	0.0205



A causa della differente conduttività termica tra le lastre di pavimentazione che compongono questo patio e il prato che lo circonda, il calore residuo nella terra ha fuso parte della neve caduta sulle lastre, ma non quella caduta sul prato.



E' proprio la bassa conducibilità termica dei materiali che costituiscono le braci che consente (insieme a qualche indispensabile trucco!) di camminarvi sopra nonostante la loro temperatura sia intorno agli 800 °C.

<https://www.cicap.org/n/articolo.php?id=277992#:~:text=Camminare%20sui%20carboni%20ardenti%20%C3%A8%20una%20faccenda%20complicata%20e%20pericolosa.&text=La%20brace%20%C3%A8%20molto%20calda,di%20camminare%20sui%20carboni%20ardenti.>

Avendo introdotto il Primo Principio e definito l'Entalpia, possiamo concentrare l'attenzione sulla branca della termodinamica di maggiore interesse per la chimica e la biologia, ovvero la **Termochimica**.

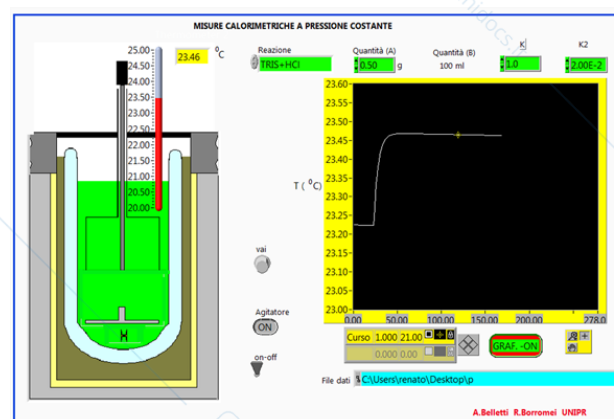
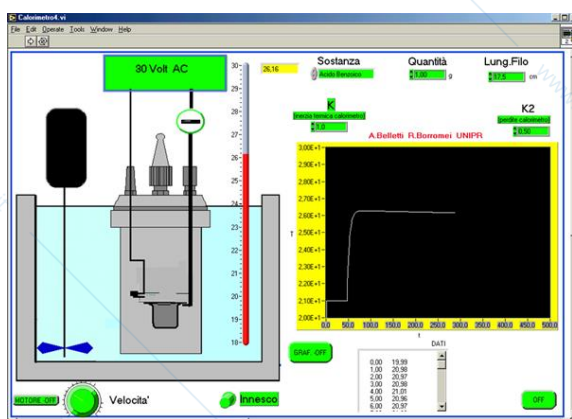
La Termochimica:

- Studia i **calori di reazione**, ossia l'energia trasferita nel corso delle reazioni chimiche (incluse le transizioni di fase, la formazione di soluzioni, i processi metabolici, ecc.).
- E' un ramo della termodinamica in quanto l'insieme del contenitore (che può anche essere un cellula o un intero organismo) in cui le reazioni avvengono, dei reagenti e dei prodotti costituiscono un sistema che scambia energia e/o materia con l'ambiente.

I calori di reazione possono essere misurati sperimentalmente mediante dispositivi detti **calorimetri** o, quando questo non sia possibile, dedotti a partire da dati noti e tabulati utilizzando strumenti matematici come le leggi di Hess o di Kirchoff (che introdurremo nel seguito).

I calorimetri possono operare a  $V$  o  $P$  costante; a tale proposito, ricordiamo che:

- ✓ a  $V$  costante  $q = \Delta U$
- ✓ a  $P$  costante  $q = \Delta H$



Programmi di simulazione di misure calorimetriche possono essere scaricati gratuitamente da questo sito dell'università di Parma: <http://www.chim.unipr.it/crocoite/physvirtuallab/physvirtuallab.html>

# Misura sperimentale dei calori di reazione: il calorimetro di Mahler

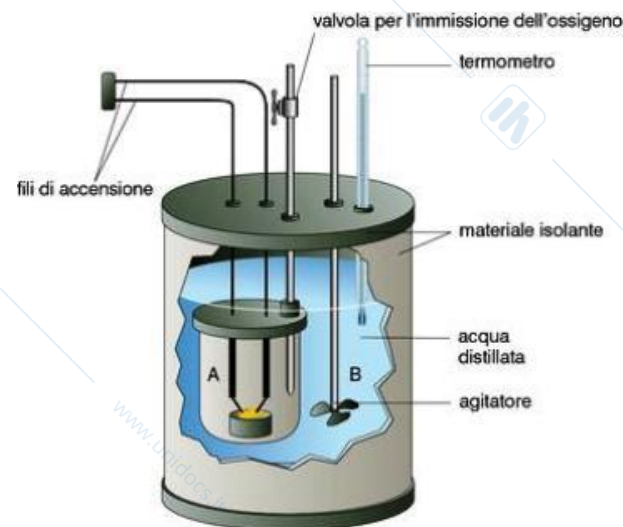
Un dato termochimico molto importante e generalmente facile da ottenere è il **calore di combustione** (o **potere calorifico**) di una sostanza (di norma riferito ad 1 mole o 1 g della sostanza stessa).

Il calore di combustione è il calore scambiato con l'ambiente quando la sostanza reagisce completamente con  $O_2$  fino a dare come unici prodotti  $CO_2$  e  $H_2O$  e può essere misurato sperimentalmente mediante il cosiddetto *Calorimetro di Mahler*.

Questo calorimetro è costituito da un contenitore chiuso in materiale diatermico (detto *bomba di Mahler*), in cui la sostanza viene bruciata tramite un innesco elettrico in presenza di  $O_2$  ad alta pressione, immerso in un grande volume di  $H_2O$ .

Il trasferimento di calore (sempre rilasciato, nel caso di una combustione!) ne innalza ovviamente la temperatura misurata mediante un termometro.

Nota il calore specifico dell'acqua, o meglio l'*equivalente del calorimetro* (quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura dell'intero sistema costituito, oltre che dall' $H_2O$ , dalle pareti esterne del dispositivo, dal termometro, dall'agitatore, ecc.) è facile risalire al calore di combustione (misurato a  $V$  costante e quindi equivalente al  $\Delta U$  di reazione), come illustrato nell'esempio seguente.



Esempio: La combustione in una bomba calorimetrica, il cui equivalente è  $5.00 \text{ kJ K}^{-1}$ , di un campione cristallino di urea del peso di 1,372 g provoca un aumento di temperatura da  $21.34$  a  $24.92$  °C. Qual è l'energia rilasciata nella reazione? Quanto vale il calore di combustione dell'urea?

Essendo  $\Delta U = q$  e avendo registrato un aumento di temperatura  $\Delta T = 24.29 - 21.34 = 2.95 \text{ K}$ , avremo :

$$\Delta U = q = -(2.95 \text{ K}) (5.00 \text{ kJ K}^{-1}) = -14.75 \text{ kJ}$$

(si noti l'introduzione del segno -; perché?).

Il calore riferito ad una mole di sostanza, ovvero il calore di combustione dell'urea (pm:  $60.05 \text{ g mol}^{-1}$ ), sarà quindi:

$$q = \frac{-14.75 \text{ kJ}}{1.372 \text{ g}} (60.05 \text{ g mol}^{-1}) = -645,6 \text{ kJ}$$

# Entalpia di reazione (o di trasformazione)

In maniera simile possono essere ricavati i calori di reazione a  $P$  costante, ovvero le *entalpie di reazione*  $\Delta_{\text{reaz}}H$ , che sono i dati più frequentemente tabulati.

La IUPAC distingue tra le varie tipologie di reazione introducendo a pedice del simbolo della variazione di entalpia un'abbreviazione caratteristica

**Table 2.4** Enthalpies of transition

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase $\beta$	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusion	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	Pure $\rightarrow$ mixture	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solution	Solute $\rightarrow$ solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydration	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomization	Species(s, l, g) $\rightarrow$ atoms(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electron gain	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reaction	Reactants $\rightarrow$ products	$\Delta_{\text{r}}H$
Combustion	Compound(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_{\text{c}}H$
Formation	Elements $\rightarrow$ compound	$\Delta_{\text{f}}H$
Activation	Reactants $\rightarrow$ activated complex	$\Delta^{\ddagger}H$

\* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to  $\Delta H$ , as in  $\Delta H_{\text{trs}}$ .

Il  $\Delta H$  (e in genere la variazione di una qualsiasi funzione di stato termodinamica) a seguito di una trasformazione o di una reazione può dipendere sia dalla temperatura e pressione a cui viene condotta che dallo stato fisico dei reagenti o dei prodotti.

Ad esempio, l'entalpia di una reazione che abbia tra i prodotti del carbone varia se questo viene prodotto in forma amorfa, come grafite o come diamante.

Per avere dei dati di riferimento inequivocabili, quelle che vengono tabulati sono in genere i *valori standard* delle grandezze termodinamiche.

Chiamiamo questo concetto riferendoci proprio all'entalpia.

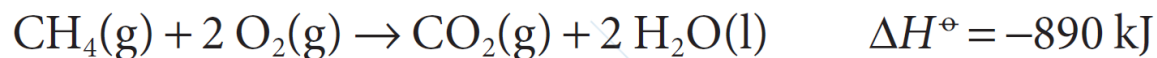
Dato un determinato processo, se ne definisce

## Variatione di Entalpia Standard $\Delta H^\circ$

la variazione di entalpia (o semplicemente l'entalpia) riferita ad un cammino in cui sia le sostanze iniziali che quelle finali si trovino nel loro *stato standard*.

Lo *stato standard di una sostanza* è la forma pura di quella sostanza a 1atm e 293,15 K (25 °C), condizioni a loro volta dette *condizioni standard*.\*

Ad esempio, per la combustione del metano:



Inoltre, essendo l'entalpia una grandezza estensiva, l'entalpia standard è riferita ad una mole di un particolare reagente o prodotto (nell'esempio -890 kJ è il calore di combustione di una mole di metano in fase gas a 25 °C e 1 atm).

\* Il realtà le entalpie possono essere riferite a qualsiasi  $T$ . Se questa non è 25 °C, il suo valore viene generalmente indicato nel simbolo: Es.  $\Delta H^\circ(350 \text{ K})$  indica una variazione di entalpia standard a 82 °C (ma sempre a 1 atm).

# Entalpia Standard ed Equazione Termochimica

A titolo di esempio e riferimento si riportano qui di seguito le entalpie standard di combustione e di formazione (a partire dagli elementi) di alcune sostanze.

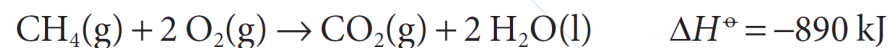
Substance	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Carbon, C(s, graphite)	-394
Carbon monoxide, CO(g)	-283
Citric acid, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (s)	-1985
Ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-1368
Glucose, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-2808
Glycine, CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )COOH(s)	-969
Hydrogen, H <sub>2</sub> (g)	-286
<i>iso</i> -Octane,* C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	-5461
Methane, CH <sub>4</sub> (g)	-890
Methanol, CH <sub>3</sub> OH(l)	-726
Methylbenzene, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (l)	-3910
Octane, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	-5471
Propane, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-2220
Pyruvic acid, CH <sub>3</sub> (CO)COOH(l)	-950
Sucrose, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	-5645
Urea, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-632

\*2,2,4-Trimethylpentane.

Substance	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	Substance	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Inorganic compounds</i>		<i>Organic compounds</i>	
Ammonia, NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	Adenine, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> (s)	+96.9
Carbon monoxide, CO(g)	-110.53	Alanine, CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH(s)	-604.0
Carbon dioxide, CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0
Hydrogen sulfide, H <sub>2</sub> S(g)	-20.63	Butanoic acid, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH(l)	-533.8
Nitrogen dioxide, NO <sub>2</sub> (g)	+33.18	Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68
Nitrogen monoxide, NO(g)	+90.25	Ethanoic acid, CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484.3
Sodium chloride, NaCl(s)	-411.15	Ethanol, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.69
Water, H <sub>2</sub> O(l)	-285.83	$\alpha$ -D-Glucose, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1268
H <sub>2</sub> O(g)	-241.82	Guanine, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O(s)	-183.9
		Glycine, CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )COOH(s)	-528.5
		N-Glycylglycine, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-747.7
		Hexadecanoic acid, CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH(s)	-891.5
		Leucine, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH(s)	-637.4
		Methane, CH <sub>4</sub> (g)	-74.81
		Methanol, CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.86
		Sucrose, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	-2222
		Thymine, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	-462.8
		Urea, (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO(s)	-333.1

D: sulla base delle moderne conoscenze sulla struttura della materia, come si spiega la grande differenza nei calori di combustione di sostanze anche simili ( ad esempio metano e metanolo, o metanolo ed etanolo)?

A conclusione di questa parte sottolineiamo che quella scritta precedentemente per la combustione del metano è un esempio di **equazione termochimica**, ovvero la reazione bilanciata (con spesso l'indicazione dello stato fisico di reagenti e di prodotti) e corredata del dato energetico relativo al calore rilasciato (**reazione esotermica**) o assorbito (**reazione endotermica**) durante il suo svolgimento.



Sulla base della 'convenzione egoistica', il segno del  $\Delta H$  permette immediatamente di riconoscere il tipo di reazione:

**reazione esotermica** ( $q < 0$ )  $\rightarrow \Delta H < 0$

**reazione endotermica** ( $q > 0$ )  $\rightarrow \Delta H > 0$

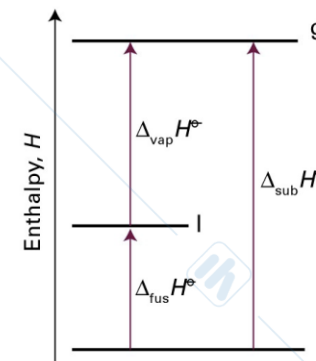
# Entalpia: alcune utili proprietà

Il fatto che  $H$  sia una funzione di stato fa sì che i  $\Delta H$  non dipendano dal percorso della reazione ma solo dalla differenza di 'contenuto entalpico' tra prodotti e reagenti.

La conseguenza di questo principio sono alcune utili proprietà di cui  $H$  (come le altre funzioni di stato) gode:

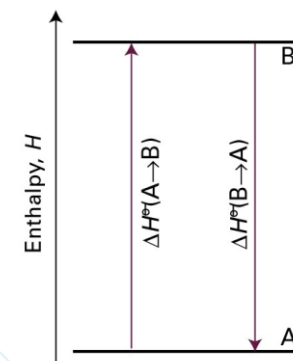
La variazione complessiva di un processo è la somma delle variazioni di entalpia dei passaggi intermedi (reali o ipotetici) in cui può essere suddiviso. Ad esempio:

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta_{\text{vap}}H^\circ$$



La variazione di entalpia di un processo eguaglia quella del processo inverso cambiata di segno.

$$\Delta H(A \rightarrow B) = - \Delta H(B \rightarrow A)$$



Data una reazione  $2A + B \rightarrow 3C + D$ , si ha che  $\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(C) + H_m^\circ(D)\} - \{2H_m^\circ(A) + H_m^\circ(B)\}$

In generale:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{Prod}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{Reag}} \nu H_m^\circ$$

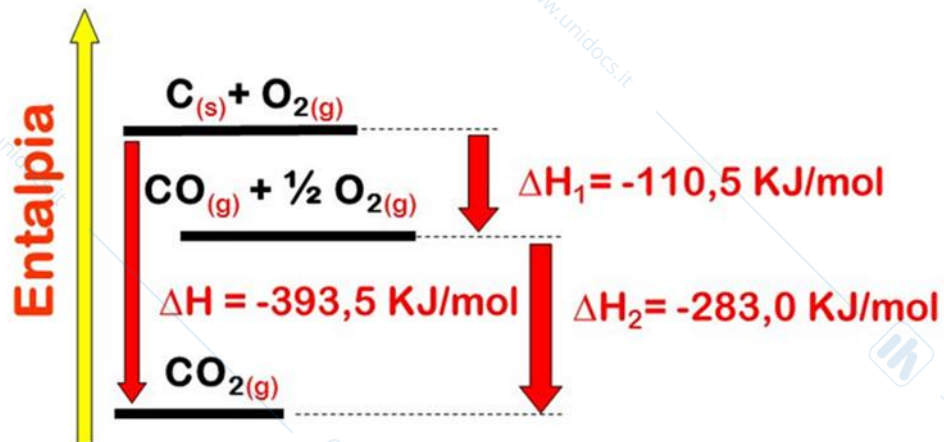
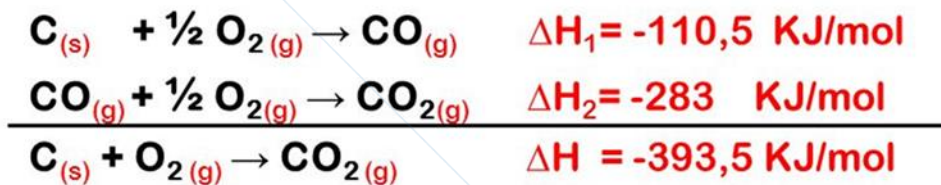
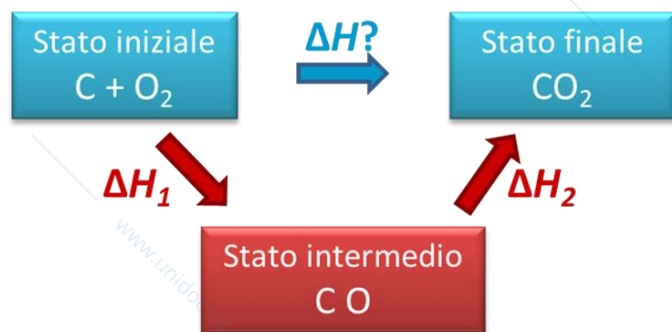
La variazione di entalpia di una qualsiasi reazione è data dalla differenza tra la somma delle *entalpie standard molar*  $H_m^\circ$  (entalpia per mole di sostanza a 25 °C e 1 atm) dei reagenti e la somma di quelle dei prodotti, ciascun moltiplicata per il coefficiente stechiometrico  $\nu$  con cui essi compaiono nella reazione.

# Entalpia: La Legge di Hess

Le regoli precedenti, tutte derivate dalla proprietà dell'entalpia di essere una funzione di stato, sono alla base di un principio generale, la cui applicazione è come vedremo di grandissima utilità in termochimica, noto come **Legge di Hess**:

**L'entalpia standard di una qualsiasi reazione è pari alla somma delle entalpie standard delle reazioni intermedie (siano esse reali o ipotetiche) in cui essa può essere suddivisa.**

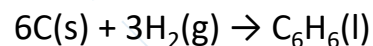
Ad esempio, l'entalpia standard della combustione diretta del carbonio a  $\text{CO}_2$  può essere ricavata sommando quelle (che presupponiamo essere note) delle due reazioni intermedie di combustione (i) parziale del C a CO e (ii) combustione del CO a  $\text{CO}_2$ .



Si noti come lo stato finale venga ricavato sommando le reazioni parziali di cui sono noti i  $\Delta H$  ed 'eliminando' dalla reazione finale i composti che compaiono sia tra i reagenti che tra i prodotti.

L'applicazione della legge di Hess è particolarmente utile quando l'ottenimento del dato energetico per via sperimentale risulti difficoltoso o addirittura impossibile.

A questo proposito citiamo l'esempio della sintesi del benzene ( $C_6H_6$ ) a partire dagli elementi:



Sebbene questo calore di formazione si trovi facilmente tra quelli tabulati (perché utile per la soluzione di molti problemi di termochimica), esso non può essere ricavato sperimentalmente perché la reazione diretta porta alla formazione, oltre che del prodotto desiderato, di altri idrocarburi come sottoprodotti.

Il suo valore può però essere ricavato da altri calori noti secondo la procedura illustrata nella prossima diapositiva.

Il tipo di reazioni di cui più frequentemente si trovano tabulate le entalpie standard, e che è quindi più conveniente considerare come stadi intermedi nell'applicazione della legge di Hess sono quelle di:

- **Combustione** (che ricordiamo essere reazioni in cui una sostanza reagisce completamente con  $O_2$  per dare come unici prodotti  $CO_2$  e  $H_2O$ . Es.:  $CH_3OH(l) + 3/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$   $\Delta H_c^\circ = -726 \text{ kJ mol}^{-1}$ )
- **formazione a partire dagli elementi** (considerati nel loro stato di riferimento, ovvero lo stato più stabile alla temperatura specificata e a 1 bar). Es.:  $6C(s, \text{grafite}) + 3 H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$   $\Delta H_f^\circ = +49.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (si noti che lo stato di riferimento del C a  $25^\circ C$  è la grafite e non il diamante!).

Si prenda nota del fatto che: *l'entalpia standard di formazione degli elementi nel proprio stato di riferimento è sempre nulla*, a qualsiasi  $T$ , perché coincide con l'entalpia di 'reazioni nulle' quali  $N_2(g) \rightarrow N_2(g)$ .

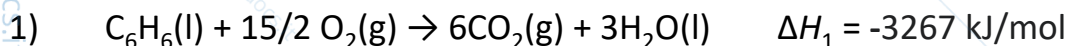
Sottolineiamo infine ancora una volta che **gli stadi intermedi in cui scomporre una reazione per l'applicazione della legge di Hess possono anche essere del tutto ipotetici e non avere nessuna relazione con il reale meccanismo di reazione.**

## Legge di Hess: esempi di applicazione

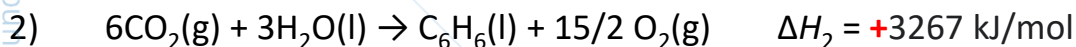
Vediamo come si può ricavare il calore di formazione del benzene a partire dagli elementi utilizzando dati tabulati e la legge di Hess. La reazione che ci interessa è:



Un dato facile da reperire (per esempio sul sito del National Institute of Standards americano, ([webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/)) è il calore di combustione del  $\text{C}_6\text{H}_6$  ([webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Mask=2#Thermo-Condensed](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Mask=2#Thermo-Condensed)):



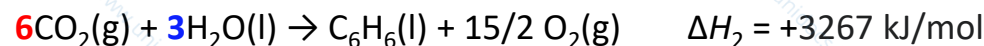
L'inverso della 1 è una reazione che, pur non avvenendo sperimentalmente, ci fornisce un dato molto utile: il calore di formazione di una miscela benzene/ossigeno a partire da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (attenzione a cambiare il segno del  $\Delta H_1$ !!!):



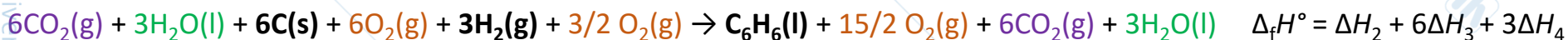
A noi ovviamente non interessa la reazione a partire da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ma quella a partire da C e  $\text{H}_2$ , cioè proprio da quegli elementi che per combustione danno anidride carbonica e acqua e per reazione diretta il benzene. Sfruttiamo quindi i calori di combustione di C e  $\text{H}_2$  (tabulati e facili da reperire; per l'acqua attenzione a scegliere quello relativo alla fase liquida!!!)...



...per ottenere un insieme di reazioni (la 2, la 3 e la 4) che, avendo cura di bilanciare i coefficienti stechiometrici delle specie chimiche che vi compaiono e di ricalcolare i calori per tener conto delle loro mutate quantità...



...possono essere sommate per dare:



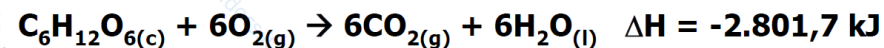
'Semplificando' le specie che compaiono sia come reagenti che come prodotti, ritroviamo la reazione di partenza e soprattutto possiamo dedurre il suo calore:



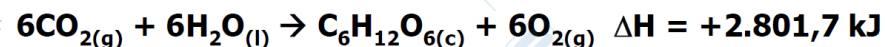
$$\Delta_f H^\circ = 48,39 \text{ kJ/mol}$$

# Legge di Hess: esempi di applicazione

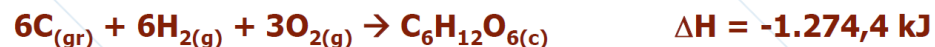
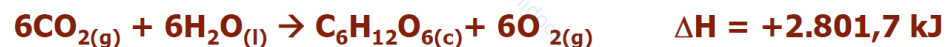
Esaminando il caso del **GLUCOSIO**, il cui calore di formazione non è determinabile per via calorimetrica, si ricorre, come in molti altri casi, ai dati sui calori di combustione e esaminiamo per prima cosa la reazione di combustione dello stesso glucosio:



Invertiamo questa scrittura per mettere in evidenza la formazione invece della combustione del glucosio. E' evidente che il segno della Entalpia si inverte:



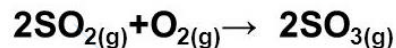
Noi desideriamo la  $\Delta H$  di formazione dagli elementi, non da  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Possiamo ottenere questo risultato utilizzando i calori di combustione di grafite e di idrogeno nel modo seguente:



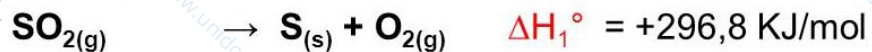
Il risultato finale (**formazione di glucosio dagli elementi**) è stato ottenuto sommando le tre equazioni precedenti ed eliminando i composti che comparivano sia tra i reagenti (a sinistra della freccia) che tra i prodotti (a destra della freccia).

# Legge di Hess: esempi di applicazione

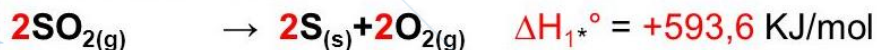
Determinare il  $\Delta H_r^\circ$  della reazione:



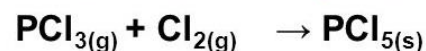
sapendo che:



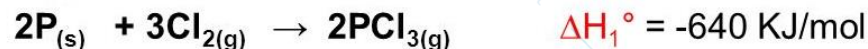
Procedimento:



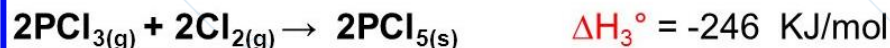
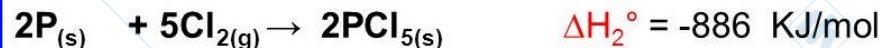
Determinare il  $\Delta H_r^\circ$  della reazione:



sapendo che:



Procedimento:



<http://slideplayer.it/slide/531008/>

## Potere energetico dei combustibili

La conoscenza delle proprietà termiche, e in particolare del calore di combustione, è fondamentale quando si abbia a che fare con i combustibili. Quando questi siano destinati all'uso per autotrazione più che l'entalpia molare possono risultare fattori discriminanti nella convenienza d'uso l'entalpia specifica (riferita al peso del combustibile) e la densità di entalpia (riferita al volume).

**Table 2.7** Thermochemical properties of some fuels

Fuel	Combustion equation	$\Delta_c H^\ominus /$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Specific enthalpy/ (kJ g <sup>-1</sup> )	Enthalpy density/ (kJ dm <sup>-3</sup> )
Hydrogen	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Methane	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
Octane	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5471	48	$3.8 \times 10^4$
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1.8 \times 10^4$

### ENTALPIE DI COMBUSTIONE

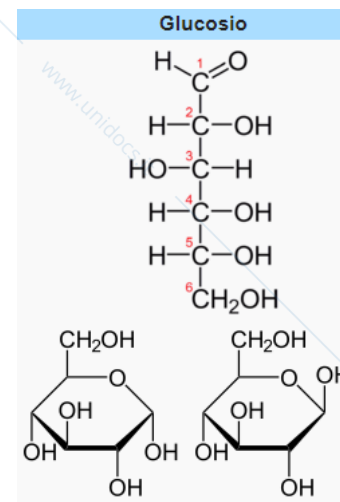
Per via della sua alta entalpia specifica l'idrogeno è una valida alternativa energetica ai combustibili fossili. Ha però il grave svantaggio, soprattutto per applicazioni 'on board', di una densità entalpica particolarmente sfavorevole (è necessario stoccarne enormi volumi per avere una riserva di energia sufficiente agli impieghi pratici).

Le principali fonti di energia contenute negli alimenti sono:

## Glucosio

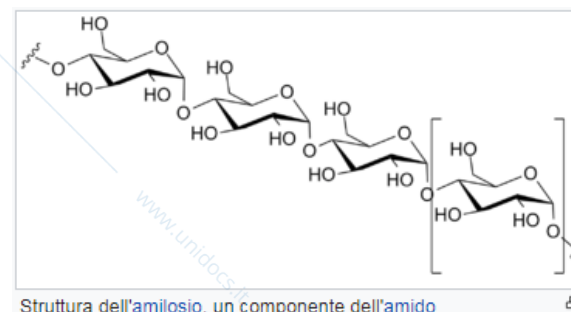


$$\Delta_r H^\circ = -16 \text{ kJg}^{-1}$$

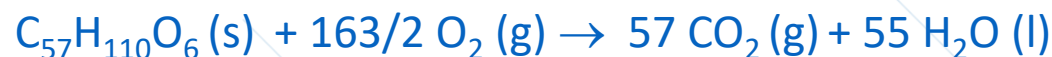


## Carboidrati (es. Amilosio)

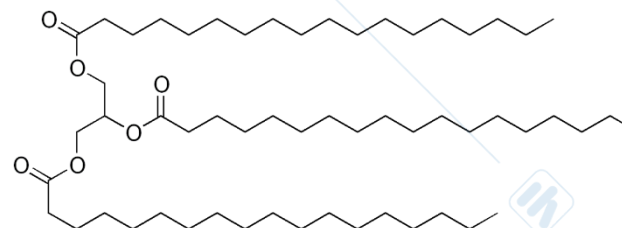
$$\Delta_r H^\circ = -17 \text{ kJg}^{-1}$$



## Grassi (es. Stearina)



$$\Delta_r H^\circ = -38 \text{ kJg}^{-1}$$



L'entalpia specifica dei grassi è molto maggiore di quella degli zuccheri. Per questo costituiscono una riserva energetica da utilizzare in mancanza di zuccheri (che sono comunque più veloci da metabolizzare e sono per questo la fonte primaria di energia per il funzionamento del cervello).

# La termodinamica della traspirazione

La sudorazione è il mezzo con cui molte specie viventi dissipano il calore eccessivo che si sviluppa in talune circostanze (es. per uno sforzo) e che potrebbe interferire negativamente i processi vitali.

Tenendo presente che in un essere umano adulto la produzione di sudore è mediamente di 0.5-1 l al giorno, ma può raggiungere anche i 10 l (!), è interessante usare i metodi della termodinamica per calcolare la quantità di calore che questo specializzato meccanismo, basato sull'evaporazione, è in grado di dissipare.

Per far questo è necessario conoscere l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua (immaginando che sia l'unica componente del sudore):  $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$

Calcoliamo il calore necessario per evaporare 1l di  $\text{H}_2\text{O}$ :

Dal momento che:  $1 \text{ l H}_2\text{O} = 1000 \text{ g} = 1000 \text{ g}/18 \text{ g mol}^{-1} = 55,56 \text{ mol}$

avremo che:  $q = 44 \text{ kJ mol}^{-1} \times 55,56 \text{ mol} = 24000 \text{ kJ l}^{-1}$

Se si tiene conto che il lavoro necessario per sollevare di 1 m un peso di 1 Kg nel campo gravitazionale terrestre è circa 10 J o che  $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) \approx 5 \cdot \Delta H_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O})$  è facile rendersi conto che si tratta di una rilevante quantità di energia!!!

Anche l'uso di questo liquido per lo spegnimento degli incendi è in gran parte frutto delle sue proprietà termodinamiche.

Sul sito <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> della London South Bank University, è possibile trovare tutto ciò che può servire sapere (ed anche di più!) sull'acqua.

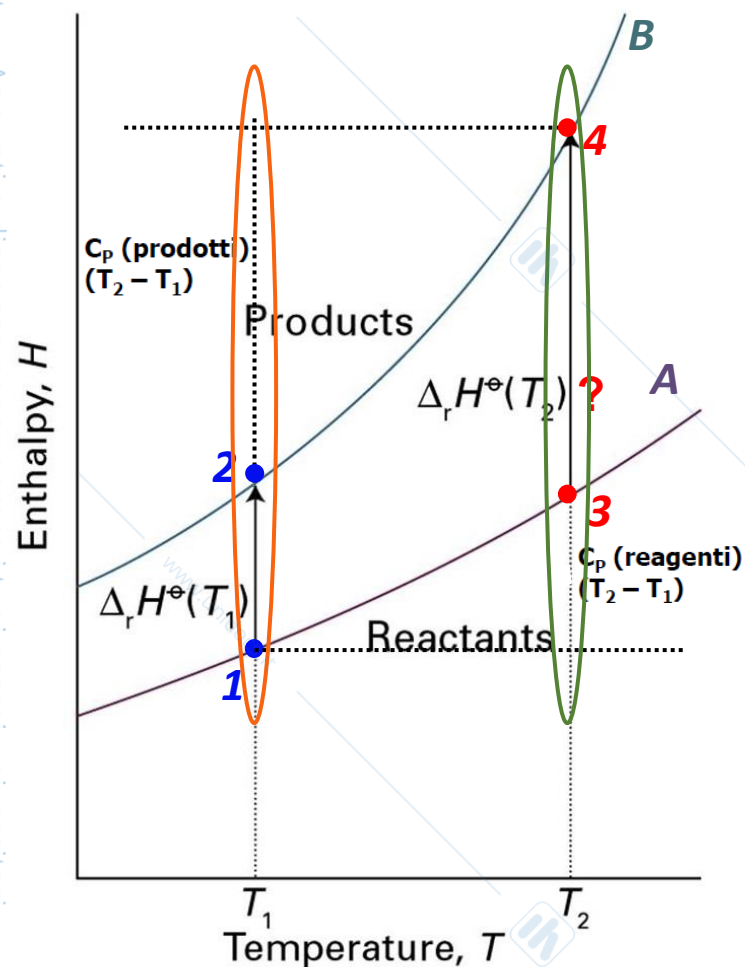
# La dipendenza di $\Delta H_r^\circ$ da $T$ : Legge di Kirchhoff

L'entalpia dipende per sua natura dalla temperatura (come e perché?).

Per le reazioni più importanti è possibile trovare già tabulati i calori standard di reazione a diverse  $T$ .

Quando questi dati non siano disponibili è possibile calcolare  $\Delta H_r^\circ$  ad una certa temperatura  $T_2$  se sono noti il  $\Delta H_r^\circ$  ad un'altra temperatura  $T_1$  e i calori specifici dei reagenti e dei prodotti.

Per una semplice reazione  $A \rightarrow B$



Ricordando che i  $\Delta H$  non dipendono dal cammino della reazione avremo:

$$\Delta H_{124} = \Delta H_{134}$$

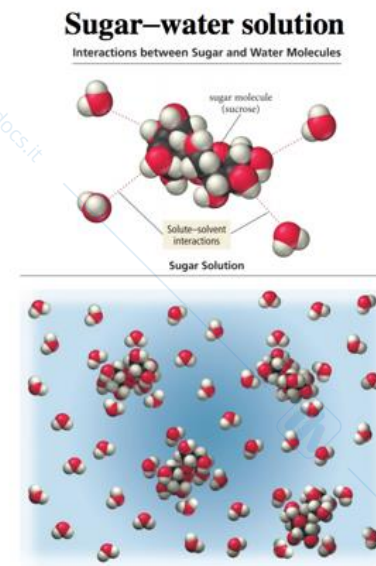
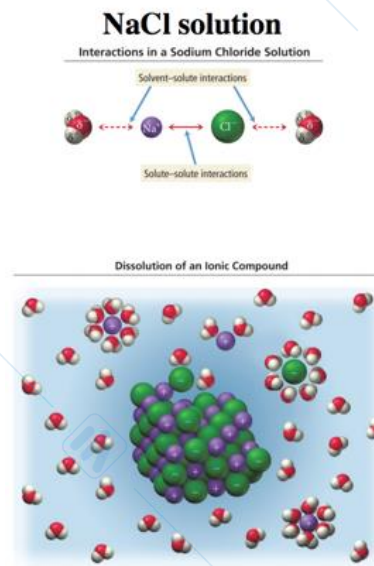
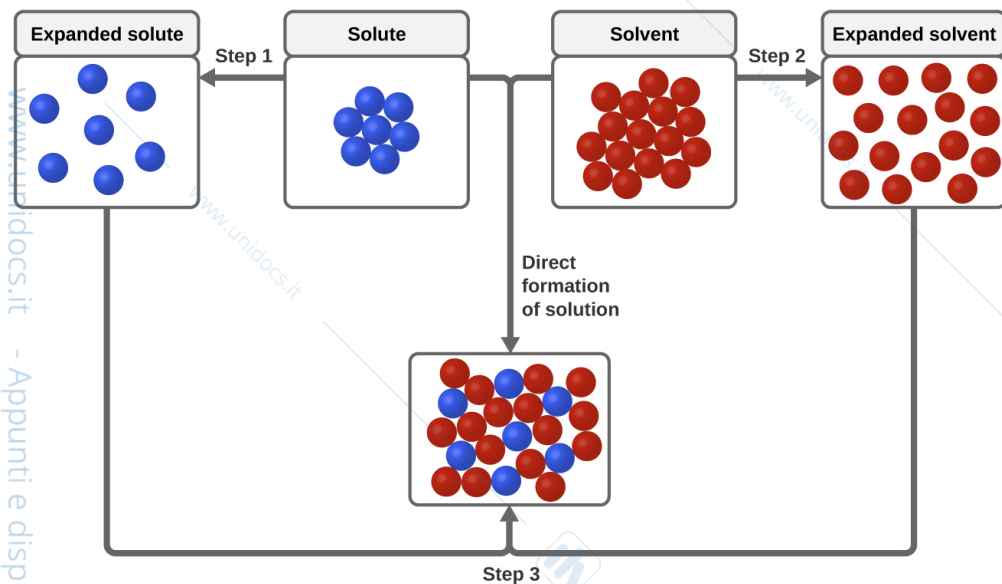
e assumendo che i  $C_p$  varino poco con  $T$ :

$$\Delta H(T_1) + C_p(\text{prodotti})(T_2 - T_1) = C_p(\text{reagenti})(T_2 - T_1) + \Delta H(T_2)$$

Riarrangiando e ponendo  $C_p(\text{prodotti}) - C_p(\text{reagenti}) = \Delta C_p$  ricaviamo la **Legge di Kirchhoff**:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

In generale, se le differenze di temperatura sono piccole, si possono trascurare le variazioni dei calori di reazione e usare così i valori tabulati (usualmente a 298 K).



Dal punto di vista termodinamico, e ricordando la Legge di Hess, il processo di formazione di una soluzione può essere scomposto in tre passaggi:

1. rottura dei legami tra le molecole o gli ioni che compongono il soluto
2. rottura dei legami tra le molecole o gli ioni che compongono il solvente
3. formazione di nuovi legami tra le molecole e/o gli ioni nella soluzione

Immaginando di lavorare a  $P$  costante (generalmente quella atmosferica) e a  $T$  costante (generalmente  $RT$ ), e utilizzando quindi l'entalpia per descrivere l'energetica del processo, possiamo scrivere che (ancora per la Legge di Hess!!):

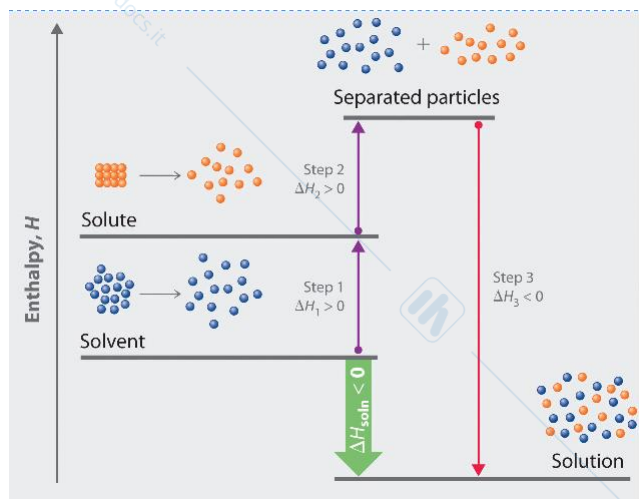
$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

dove i pedici si riferiscono ovviamente alla formazione della soluzione e ai tre passaggi sopra descritti.

# La termodinamica della formazione di soluzioni

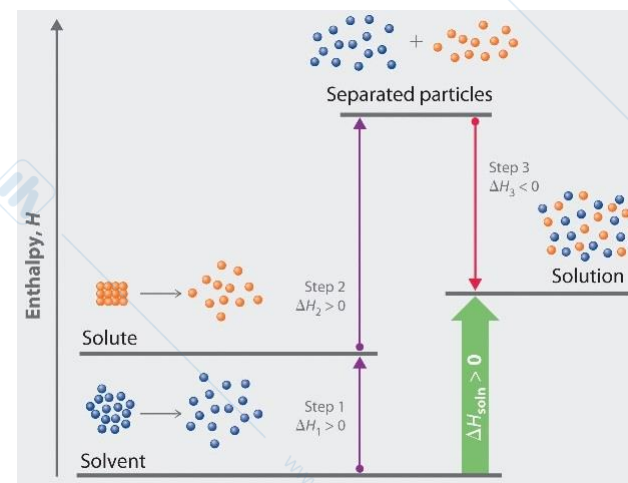
$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Tenendo presente che necessariamente  $\Delta H_1 > 0$  e  $\Delta H_2 > 0$  (perché?) e  $\Delta H_3 < 0$  (perché?), la formazione della soluzione potrà essere eso- o endo-termica a seconda del valore relativo del terzo termine rispetto alla somma dei primi due:



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 < \Delta H_3 \rightarrow \Delta H_{\text{sol}} < 0$$

Composto	$\Delta H^0$ *
LiOH	-23,60
NaOH	-44,51
KOH	-57,61
CH <sub>3</sub> OH	-0,20
CH <sub>3</sub> COOH	-1,51



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 > \Delta H_3 \rightarrow \Delta H_{\text{sol}} > 0$$

Composto	$\Delta H^0$ *
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	+25,69
NaCl	+3,87
KClO <sub>3</sub>	+41,38
Urea	+15,31
Agl	+112,2

\* in kJ/mol in H<sub>2</sub>O a 25 °C

1. Il calore di soluzione del metanolo in  $\text{H}_2\text{O}$  è negativo, ma molto piccolo (quasi prossimo allo zero) Quale potrebbe essere la spiegazione di questo fatto?
2. Le tabelle precedenti riportano le entalpie standard di soluzione in  $\text{H}_2\text{O}$  per alcuni composti solidi e liquidi riferite a 1 atm e 25 °C. Sulla base di queste informazioni è possibile immaginare quale possa essere l'effetto di variazioni di  $P$  e  $T$  sulla loro solubilità?

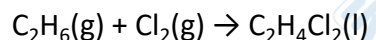
3. I dati nella tabella a fianco indicano che la dissoluzione di un gas in acqua è (quasi) sempre esotermica. Perché? Quale può essere l'effetto di variazioni di  $P$  e  $T$  sulla solubilità di un gas in acqua?

Gas	$\Delta H^0$ *
$\text{O}_2$	-11,70
$\text{CO}_2$	-19,40
$\text{SO}_2$	-39,5
$\text{NH}_3$	-30,50
HCl	-76,8

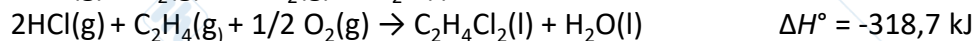
\* in kJ/mol in  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C

4. Tra gli effetti del riscaldamento globale c'è l'aumento della temperatura media degli oceani e dei corsi d'acqua. Prendendo in considerazione la solubilità dei gas, quali potrebbero essere gli effetti negativi associati a questo aumento?
5. Perché nel risalire in superficie un subacqueo deve sottoporsi a stadi di decompressione?

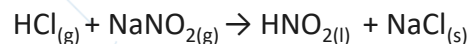
1. Bruciando con ossigeno 2 g di un carboidrato in un calorimetro di Mahler il cui equivalente è  $10 \text{ kJ K}^{-1}$  la temperatura passa da  $25$  a  $37$  °C. Qual è (in  $\text{kJ g}^{-1}$ ) il calore di combustione del carboidrato?
2. Sapendo che il calore specifico dell'acqua è (circa)  $4.2 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e che il calore di combustione (a 1 atm) del metano è  $-890 \text{ kJ mol}^{-1}$  calcolare quanti grammi di metano bisogna bruciare per innalzare la temperatura di 1 l di acqua distillata da  $20$  a  $100$  °C.
3. Immaginando di aver già riscaldato 1 l di acqua fino alla temperatura di  $373.15 \text{ K}$ , e sapendo che l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua è  $40.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , quanti metri cubi di metano, misurati in condizioni standard, sono necessari per la sua completa vaporizzazione?
4. Dagli esercizi precedenti emerge che per vaporizzare 1l di acqua è necessaria una quantità di energia (circa  $2270 \text{ kJ}$ ) che è quasi 7 volte maggiore di quella (circa  $335 \text{ kJ}$ ) necessaria per portarla per innalzarne la temperatura da  $20$  a  $100$  °C. In termini molecolari, come si può spiegare questa enorme differenza?
5. Determinare il  $\Delta H$  della seguente reazione:



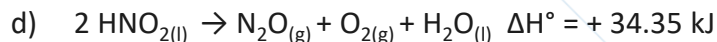
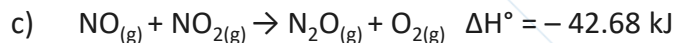
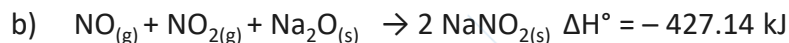
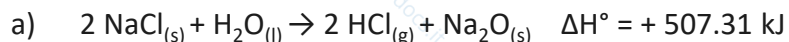
sapendo che:



6. Calcolare il  $\Delta H$  molare della reazione di formazione dell'acido cloridrico a partire dagli elementi sapendo che l'entalpia di formazione dell'ammoniaca e del cloruro d'ammonio dai rispettivi elementi valgono  $-92$  e  $-629 \text{ kJ}$  e che l'entalpia di formazione del cloruro d'ammonio a partire da ammoniaca e acido cloridrico vale  $-176 \text{ kJ}$ .
7. Calcolare il valore di  $\Delta H^\circ$  per la reazione:



Sapendo che:



8. L'entalpia standard di formazione dell' $\text{H}_2\text{O}$   $-248.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sapendo che il suo calore specifico (a P costante) vale  $33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e che quelli dei reagenti valgono  $\text{H}_2$ :  $28.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $\text{O}_2$ :  $29.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , qual è il calore di formazione dell'acqua a  $100$  °?