



POLITECNICO  
MILANO 1863

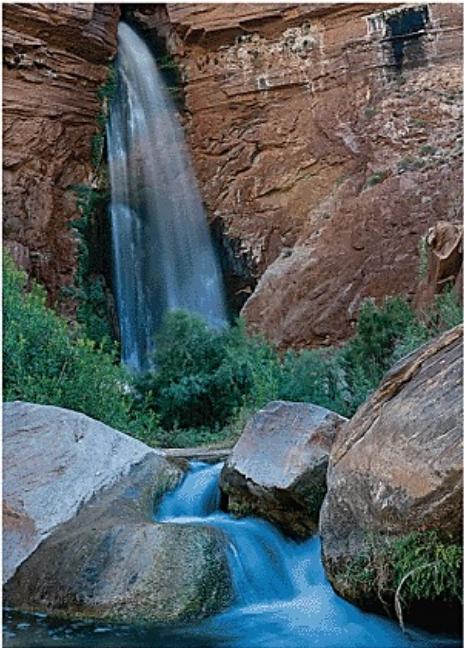
# *Corsa di Chimica Generale*

*Ingegneria Informatica/Automazione/Telecomunicazioni*

*Lezione 9 – Termodinamica – AA 2024/25*

# ★ L'energia

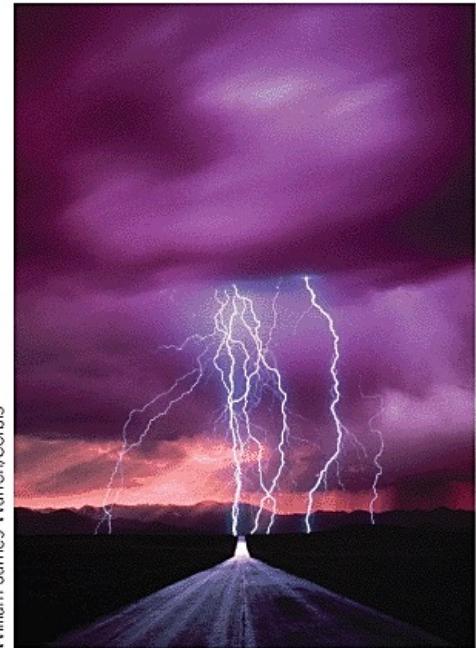
L'**energia** è la *capacità di compiere un lavoro* (es. spostamento di un oggetto contro una forza) o *di trasferire calore* (es. aumentare di temperatura di un oggetto).



(a) Energia gravitazionale



Royalty-Free/Corbis  
(b) Energia chimica potenziale

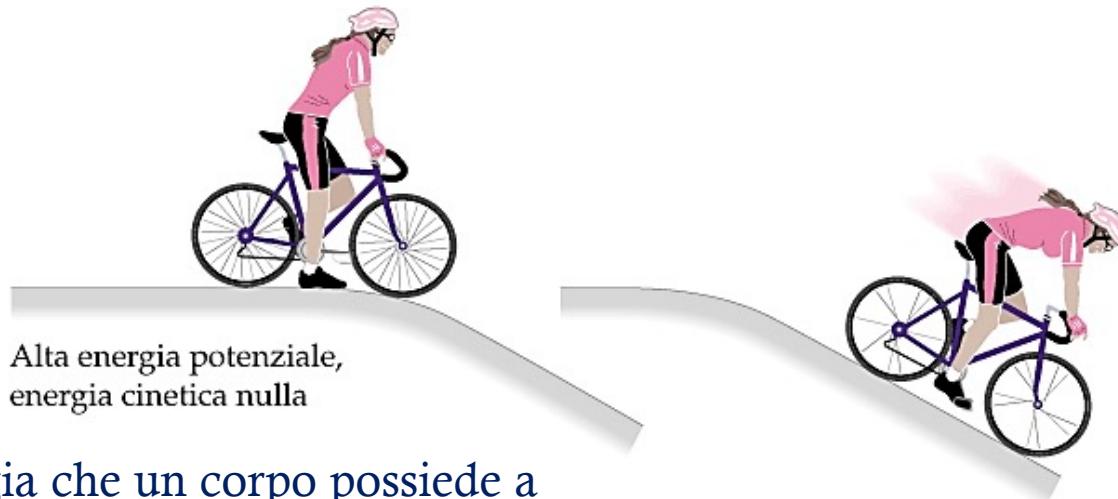


William James Warren/Corbis  
(c) Energia eletrostatica



# ✓ Energia cinetica e potenziale

L'**energia potenziale** di un oggetto è l'energia che esso possiede a causa della sua **posizione** o del suo *orientamento* rispetto ad un campo di forze. Nel caso si tratti di un sistema, l'energia potenziale può dipendere dalla disposizione degli elementi che lo compongono. Si può vedere l'energia potenziale anche come *energia immagazzinata*, come la *capacità di un oggetto (o sistema) di trasformare la propria energia in un'altra forma di energia*, come ad esempio in energia cinetica o calore.

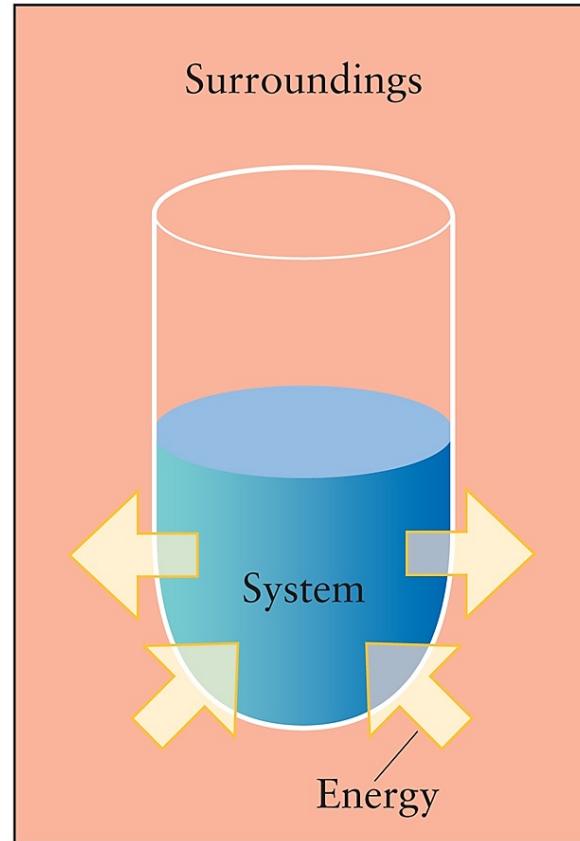


L'**energia cinetica** è l'energia che un corpo possiede a causa del proprio **movimento**. L'energia cinetica di un corpo equivale al lavoro necessario ad accelerare il corpo da una velocità nulla alla sua velocità, ed è pari al lavoro necessario a rallentare il corpo dalla stessa velocità ad una velocità nulla.



# ★ La termodinamica

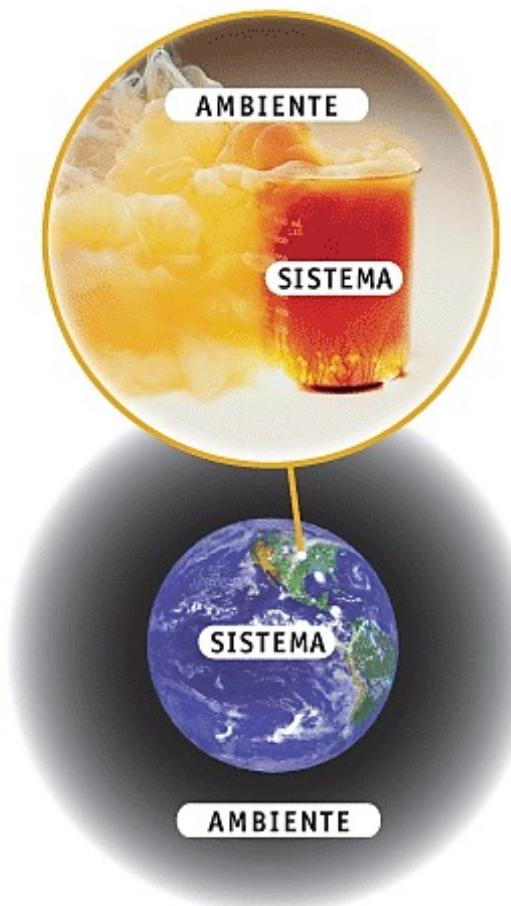
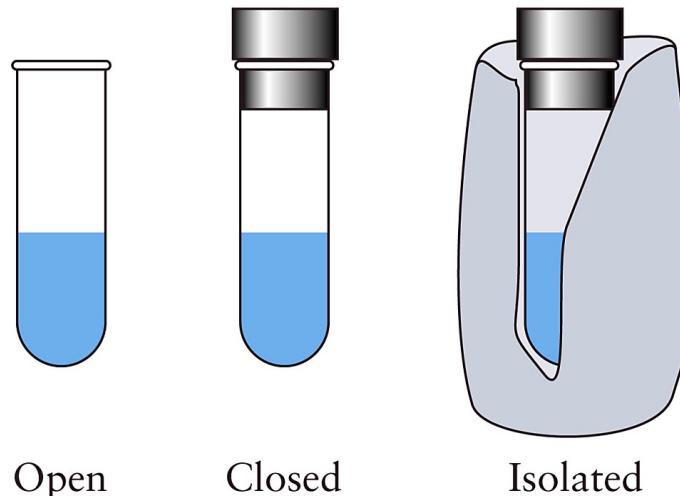
- La **termodinamica** è lo *studio delle trasformazioni dell'energia*
- Essa divide l'universo in due parti: il **sistema**, la parte alla quale siamo interessati, l'oggetto di studio, e l'**intorno**, il luogo dal quale compiamo le nostre misure/osservazioni
- i **trasferimenti di energia accompagnano sia i cambiamenti fisici che quelli chimici!** → es. passaggi di stato e reazioni



# ✓ I sistemi

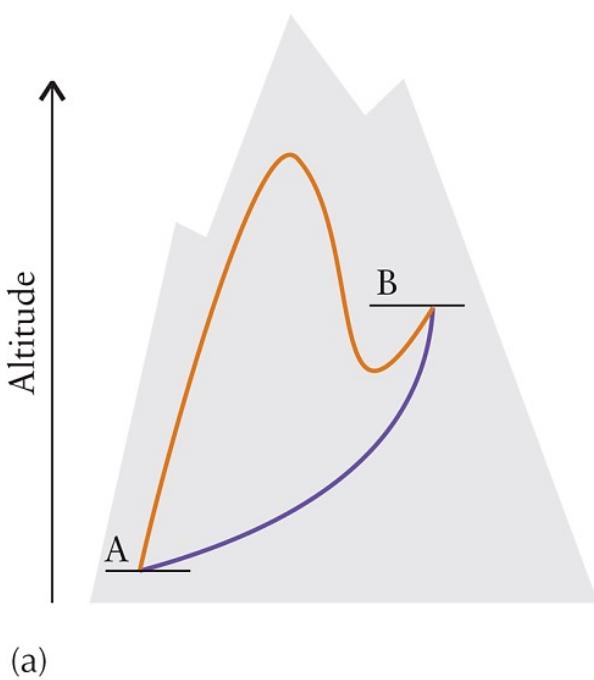
I **sistemi**, in termodinamica, si dividono in tre categorie a seconda delle caratteristiche della barriera che li separa dall'intorno:

- un **sistema aperto** può scambiare con l'intorno sia materia che energia
- un **sistema chiuso** può scambiare con l'intorno solamente energia
- un **sistema isolato** non scambia né materia né energia

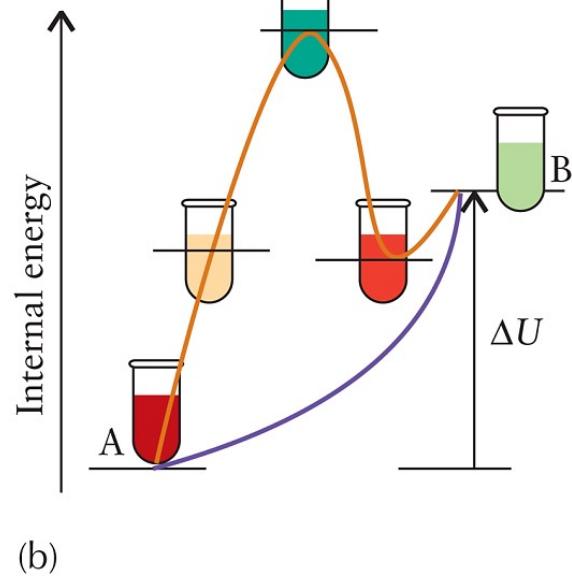
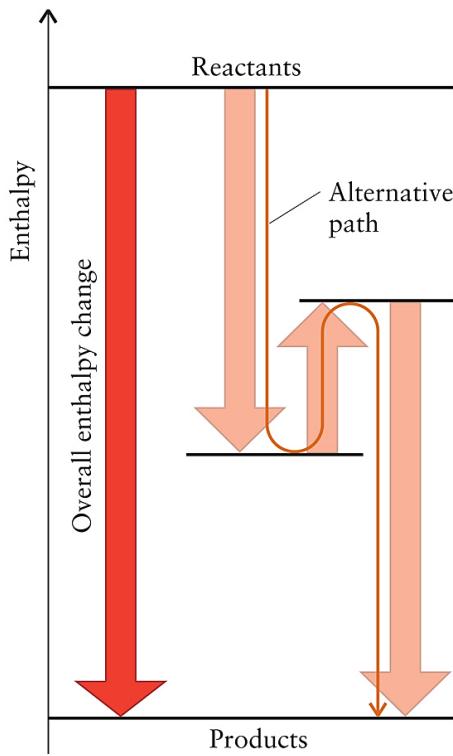


# ✓ Le funzioni di stato

Nella variazione dello stato di un sistema, la variazione di una funzione di stato è indipendente dalla modalità in cui avviene la modifica dello stato.



(a)



(b)

L'energia interna di un sistema è una funzione di stato, non lo sono invece né il calore né il lavoro!!



## ✓ *Stato di un sistema e variabili di stato*

La descrizione completa e la riproducibilità di un sistema è data specificando lo **stato** del sistema, cioè fornendo i parametri misurabili che lo caratterizzano,  $P$ ,  $T$ ,  $V$  e *composizione*, dette **variabili di stato**.

**Un sistema si dice *in equilibrio* quando permane indefinitamente in uno stato termodinamico.** In tal caso le variabili di stato non variano nel tempo.

- Variabili di stato:
  - ✓ **intensive**: non dipendono dalla quantità di materia ( $T$ ,  $P$ , densità, viscosità)
  - ✓ **extensive**: dipendono dalla quantità di materia ( $V$ , energia, massa)



## ✓ Temperatura e calore

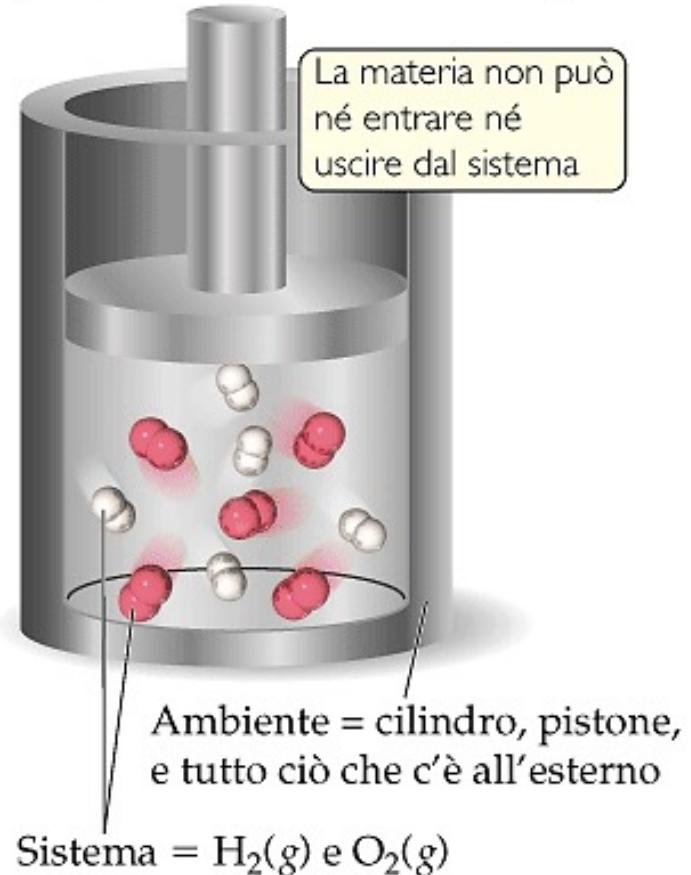
- ✓ La temperatura ( $T$ ) di un oggetto è la misura del suo contenuto di energia termica e della sua capacità di trasferire calore
- *Calore e Temperatura sono due grandezze distinte e non devono essere confuse*
- Maggiore è l'energia termica di una sostanza, più elevato è il moto dei suoi atomi/molecole
- L'energia termica di un oggetto è la somma delle energie individuali di tutti i suoi atomi, molecole o ioni
- Il trasferimento di calore tra due corpi avviene *sempre* da quello più caldo a quello più freddo
- Per una data sostanza, l'energia termica dipende non solo dalla sua  $T$  ma anche dalla sua quantità → *grandezza estensiva*



# ❖ Lavoro ed energia

- Il **lavoro** è l'energia scambiata tra due sistemi quando avviene uno spostamento attraverso l'azione di una forza, o un insieme di forze, avente una componente non nulla nella direzione dello spostamento
- L'**energia** di un **sistema** consiste nella sua capacità di compiere lavoro o di trasferire calore

L'energia può entrare nel sistema o uscire dal sistema come calore o come lavoro eseguito sul pistone



## ➤ Lavoro: espansione a pressione esterna costante

Dalla fisica classica, il lavoro  $dw$  compiuto per muovere un oggetto (qui un pistone) di una distanza  $dh$  contro una forza  $F$  è:

$$dw = -F dh$$

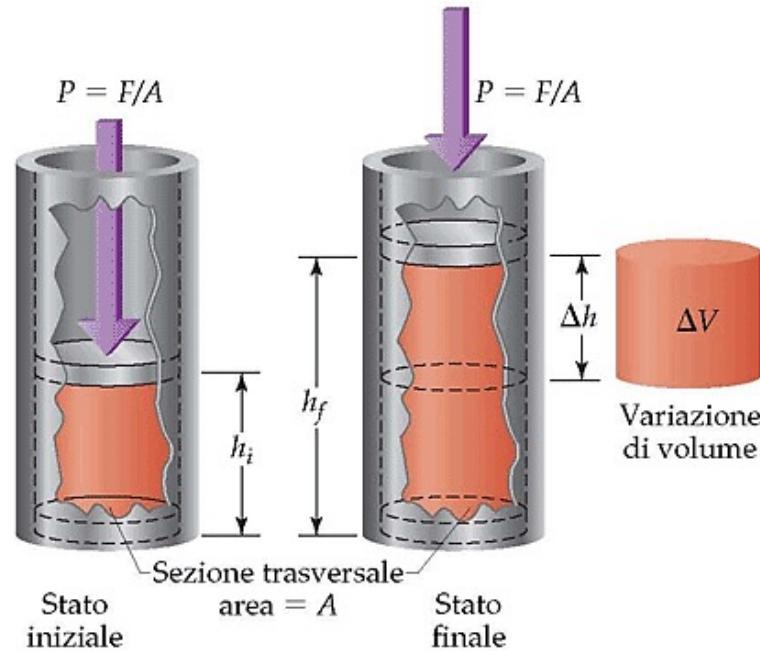
quindi, sapendo che  $p_{ex} = p$  esterna cost. e  $A =$  area del pistone si ha:

$$F = p_{ex} A \quad \rightarrow \text{da cui: } dw = -p_{ex} Adh$$

$$dw = -p_{ex} dV$$

Per ottenere il lavoro compiuto dal sistema per passare da volume  $V_i$  a  $V_f$  basta integrare:

$$w = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV$$



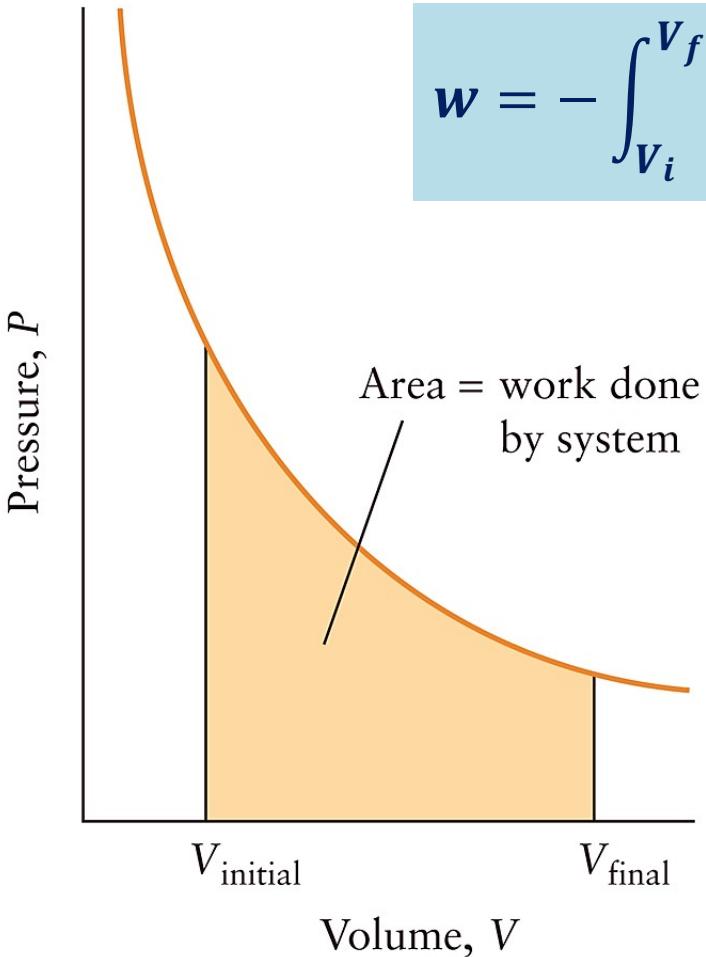
Esistono altri tipi di lavoro (elettrico, per esempio), ma la loro espressione è simile!



## ➤ Lavoro: espansione a pressione esterna variabile

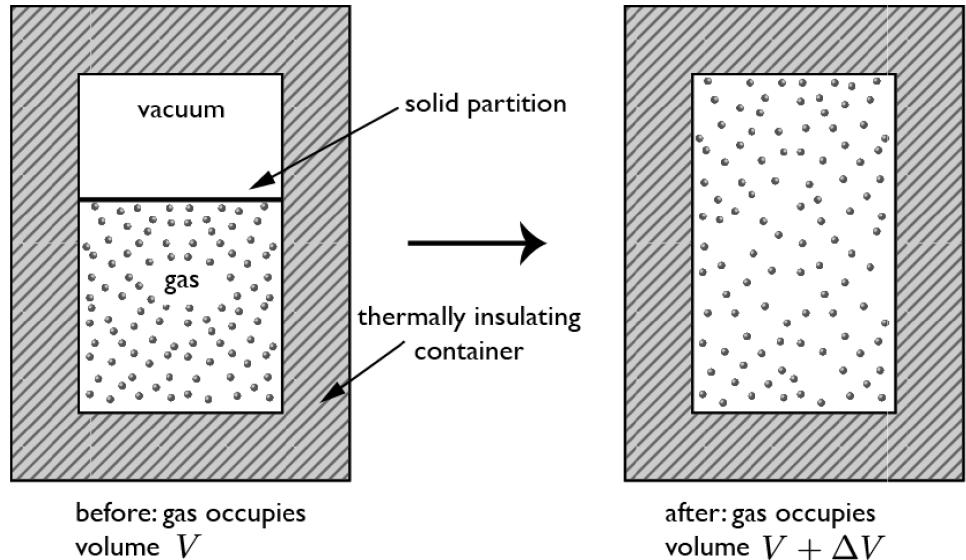
- Quando la pressione varia con il volume, il lavoro  $w$  diventa:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} dp_{ex} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

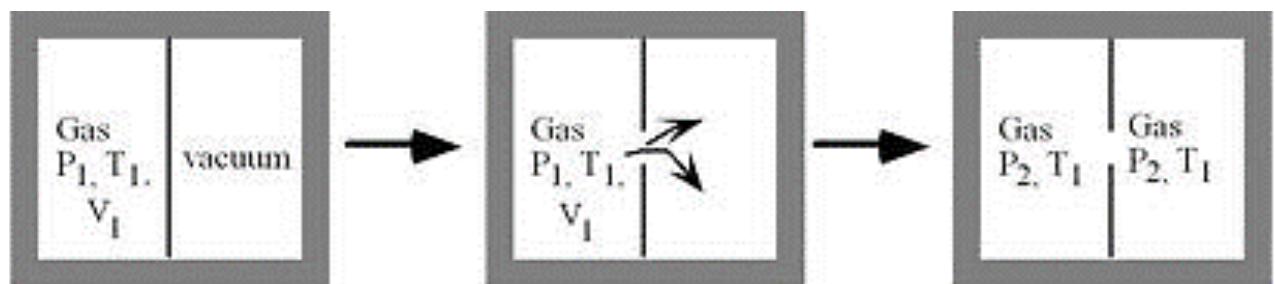


## ➤ Espansione libera: nessun lavoro

- Se  $p_{ex} = 0$  (espansione nel vuoto), allora  $dw = 0$  per ogni passo dell'espansione e anche  $w = 0$



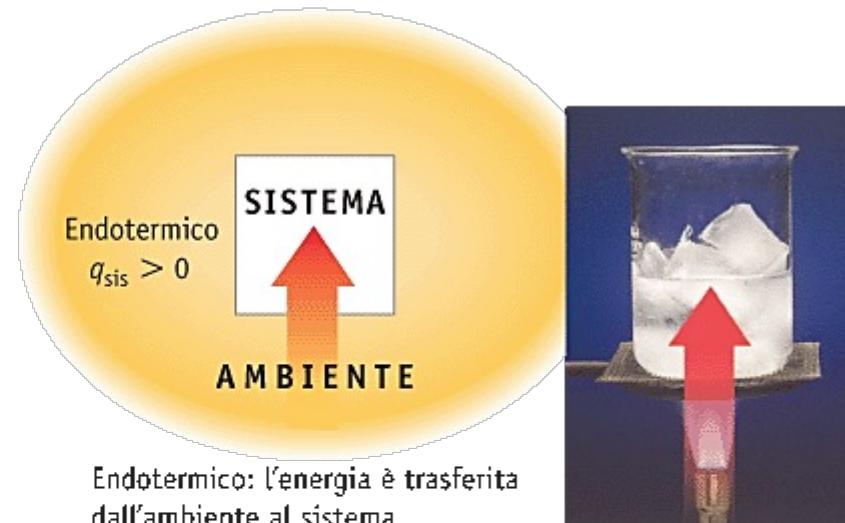
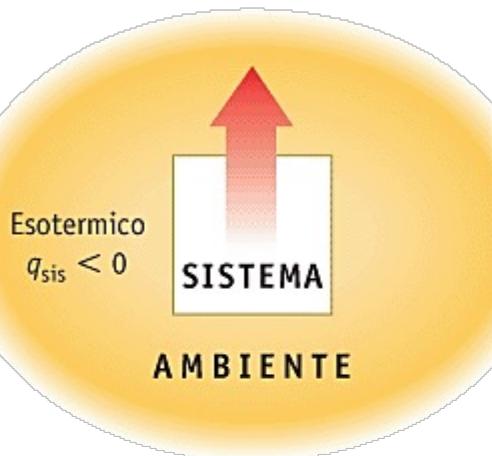
- *L'espansione nel vuoto, quindi, non costituisce lavoro*, e si chiama per l'appunto **espansione libera** → tipica dei gas



# ★ Calore ed energia

Il **calore** è la *forma con cui l'energia si trasmette tra due sistemi aventi temperatura differente*.

Un processo che *produce calore* viene detto **esotermico**, uno che *assorbe calore* viene detto **endotermico**.



# ✓ Energia interna

- In termodinamica, in un sistema chimico, l'*energia totale di un sistema ( $U$ )* viene detta **energia interna** → è la somma delle *En potenziali e cinetiche di atomi, molecole o ioni nel sistema*
- Se passiamo da uno *stato iniziale ( $U_i$ )* ad uno *stato finale ( $U_f$ )* definiamo la *variazione di energia interna ( $\Delta U$ )*:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

- L'energia interna ( $U$ ) è una **proprietà estensiva** (dipende dalla quantità di materia considerata) ed è **funzione di stato**: il suo valore, cioè, dipende solo dallo stato del sistema ( $n, p, T, \dots$ ) e non dal modo in cui a tale stato si è arrivati («percorso»)



# ★ Il Primo Principio della termodinamica

Gli *scambi o variazioni di energia* ( $\Delta U$ ) *tra sistema e ambiente* possono essere definiti con un bilancio energetico che considera sia il calore che il lavoro in gioco:

$$\Delta U = q + w$$

In forma differenziale, si può scrivere come:  $dU = dq + dw$

dove  $q$  è il *calore assorbito/ceduto dal sistema*, e  $w$  è il *lavoro subito/compiuto dal sistema*

## *Primo Principio della Termodinamica*

$\rightarrow$  *Conservazione dell'energia:*

*l'energia non può essere né creata né distrutta, ovvero l'energia interna di un sistema isolato ( $q = 0, w = 0$ ) è costante ( $\Delta U = 0$ )*



# ❖ Il Primo Principio della termodinamica

Quindi, in base al primo principio della termodinamica, affinché si abbia variazione dell'energia interna di un sistema, questo deve scambiare energia con l'ambiente.

- *Ogni scambio di energia fra un sistema e l'ambiente avviene o tramite lavoro o per passaggio di calore*
- *Un sistema contiene solo energia interna, non energia sotto forma di calore o lavoro. Calore e lavoro sono solo i mezzi con i quali il sistema scambia energia con l'ambiente*
- *Calore e lavoro si considerano quindi solo durante un cambiamento del sistema*



- ✓ Il lavoro necessario a portare un **sistema adiabatico** (*che non scambia calore con l'esterno,  $q = 0$* ) da un determinato stato ad un altro è lo stesso a prescindere da come sia stato compiuto tale lavoro:

$$w_{ad} = \Delta U$$

- ✓ Se il sistema non è adiabatico, parte del lavoro si trasforma in calore. Quindi:

$$q = w_{ad} - w$$



**definizione meccanica di calore**

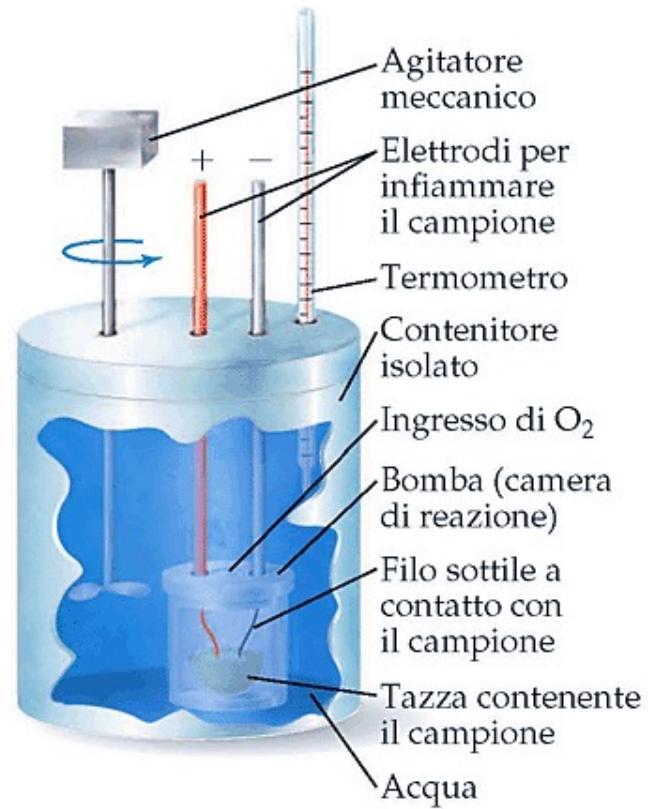


# ✓ Il calore

- Se il sistema ha  $V$  costante (*nessun lavoro di espansione*) e non ha la capacità di fare altro lavoro ( $w = 0$ ), allora:

$$\Delta U = q_V$$

- Se misuriamo il calore ( $q_V$ ) assorbito o generato da un sistema di questo tipo, possiamo misurarne le variazioni di energia interna → questo si fa tramite un calorimetro a  $V$  cost (*calorimetro a bomba*)
- Il calore generato o assorbito dalla reazione è proporzionale alla  $\Delta T$  misurata secondo una costante (ricavata tramite una calibrazione sperimentale)



▲ **Figura 5.18 Calorimetro a bomba.**  
Questo apparecchio viene utilizzato per misurare il calore che si sviluppa durante le reazioni di combustione a volume costante.



## ✓ *La misura del calore*

- La **quantità di calore** spesso in chimica si misura in *calorie*:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

1 *cal* è definita come il calore necessario per portare 1 g di acqua da 14,5°C a 15,5°C, equivalente ad un lavoro di 4,184 *J* → **calore e lavoro sono correlati**

- L'unità di misura SI dell'energia è il *Joule*:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg}^* \text{m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ N}^* \text{m} = 1 \text{ W}^* \text{s}$$



# ✓ Equivalenza calore-lavoro

- **SISTEMA PURAMENTE MECCANICO:**  $E_{\text{meccanica}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = \text{costante}$

(caso ideale: assenza di attrito) → oscilla indefinitamente

*Es: pendolo che oscilla nel vuoto*

- **SISTEMA TERMODINAMICO:**  $E_{\text{meccanica}}$  si trasforma in  $E_{\text{termica}}$

(caso reale: presenza di attrito) → cessa di oscillare e l'aria si scalda

*Es: pendolo che oscilla nell'aria*

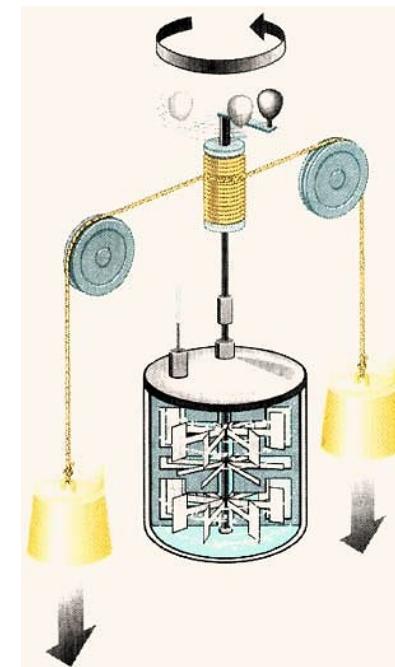
Confrontando il lavoro meccanico ( $w$ ) eseguito su di un sistema con la quantità di calore ( $q$ ) sviluppato per attrito si è sempre trovato che:

$w/q = \text{costante} = 4,184 \text{ J/cal} \rightarrow \text{J è equivalente meccanico della caloria}$

*q e w, presi separatamente, non si conservano, ma si trasformano l'uno nell'altro: tra lavoro e calore esiste completa equivalenza energetica*

L'equivalenza tra calore e lavoro meccanico fu determinata quantitativamente dal fisico James Joule (1849) mediante una serie di differenti dispositivi sperimentali.

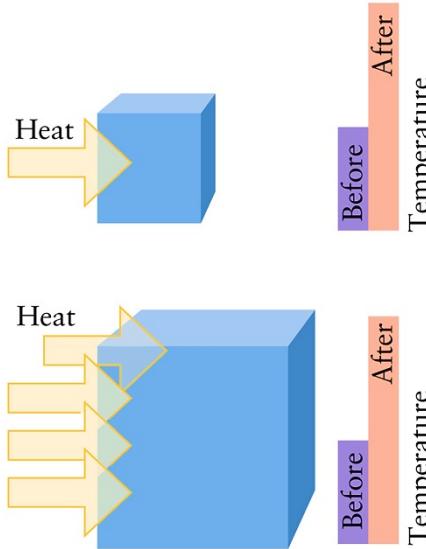
**È possibile convertire tutto il lavoro in calore ma non è possibile convertire tutto il calore in lavoro!**



# ✓ La capacità termica

La *quantità di calore (q)* trasferita da o verso un oggetto dipende da 3 fattori:

- *quantità di materia (massa o mol)*
- *incremento di T ( $\Delta T$ )*
- *il tipo di materiale che acquista / cede calore*



**TABLE 6.2 Specific and Molar Heat Capacities of Common Materials\***

Material	Specific heat capacity (J·(°C) <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Molar heat capacity (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
air	1.01	—
benzene	1.05	136
brass	0.37	—
copper	0.38	33
ethanol	2.42	111
glass (Pyrex)	0.78	—
granite	0.80	—
marble	0.84	—
Polyethylene	2.3	—
stainless steel	0.51	—
water: solid	2.03	37
liquid	4.184	75
vapor	2.01	34

\*More values are available in Appendices 2A and 2D; values assume constant pressure. Specific heat capacities commonly use Celsius degrees in their units, whereas molar heat capacities commonly use kelvins. All values except that for ice are for 25°C.



## ✓ Convenzione acquisitiva dei segni

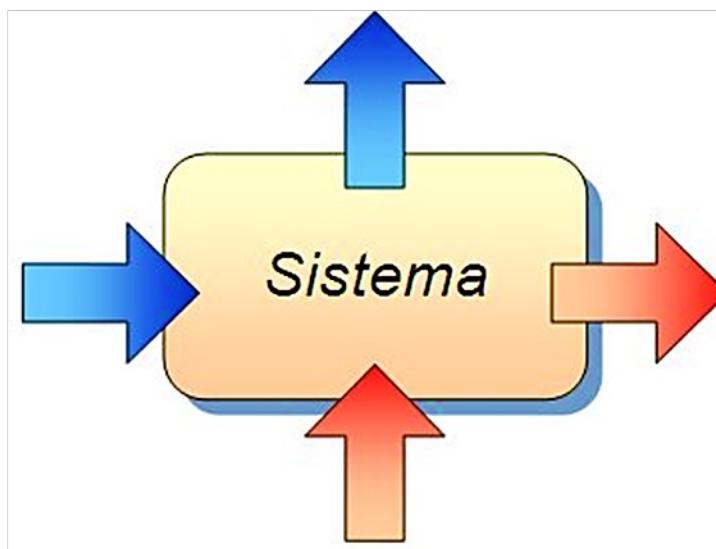
Per convenzione,  $q$  e  $w$  hanno segno positivo se il sistema assorbe calore o subisce un lavoro, hanno segno negativo se il sistema libera calore o produce lavoro verso l'intorno (*convenzione acquisitiva*)

$$w < 0$$

lavoro compiuto dal sistema

$w > 0$   
lavoro compiuto sul  
sistema

$q < 0$   
calore ceduto dal  
sistema



$q > 0$   
calore assorbito dal sistema



# ❖ L'Entalpia

- Abbiamo visto che, in un sistema a  $V \text{ cost}$ , la variazione di energia interna uguaglia il calore trasferito. Tuttavia, la maggior parte delle reazioni chimiche avvengono a *pressione costante* (la  $p$  atmosferica)
- L'**entalpia** è definita come il *contenuto termico di una sostanza a  $p$  costante*:  $H = U + p \cdot V$  derivante da  $\Delta U = q + w$
- Essendo una *combinazione di funzioni di stato*, lo è anch'essa
- Se il sistema è in equilibrio meccanico con l'intorno, e fa solo lavoro di espansione, allora  $dw = -p \cdot dV$ , e si ottiene:  
$$dH = dq + Vdp$$
- Ricordando che il nostro sistema è a  $p$  costante:

$$dH = dq_p$$

*L'entalpia è definita come il contenuto termico o  $q$  di una sostanza a  $p$  costante*

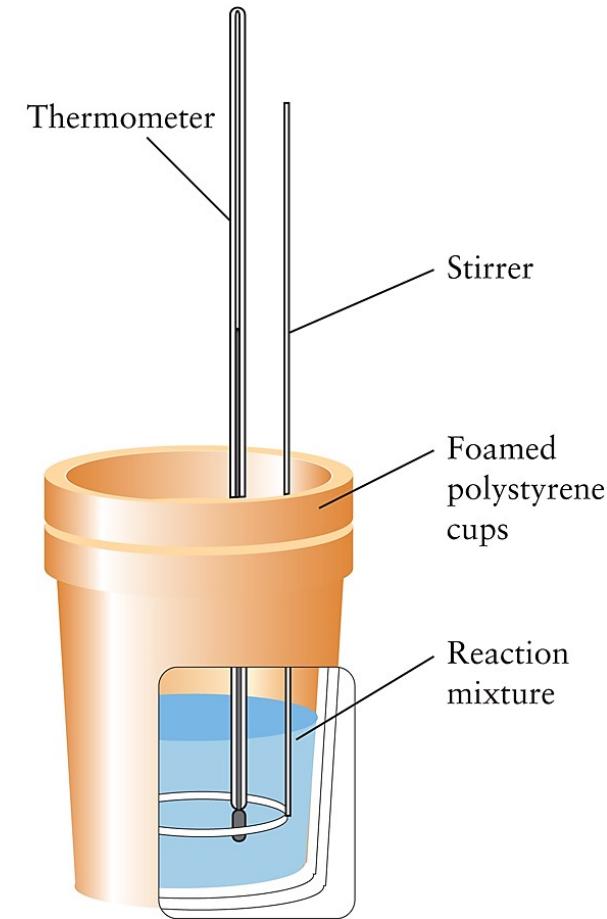


# ✓ Definizione di Entalpia

L'entalpia corrisponde al calore scambiato col sistema (se questo non compie o subisce lavoro) a pressione costante

$$\Delta H = q_p$$

- Spesso le reazioni chimiche avvengono a *p* costante (recipiente aperto), per cui  $\Delta H$  risulta facile da calcolare
- Se  $\Delta H > 0$ , si parla di **reazione endotermica** (*il sistema assorbe calore*), se  $\Delta H < 0$  si parla di **reazione esotermica** (*il sistema genera calore*)
- L'entalpia spesso si misura in *kJ* (più pratico che in *J*). E' **grandezza estensiva**.



## ✓ Correlazione $\Delta H$ e $\Delta U$

Abbiamo visto che:  $H = U + pV$

- ❖ Per **solidi e liquidi**, se ci riferiamo ad **una mole di sostanza**, l'equazione diventa:  $H_m = U_m + pV_m$

Dato che  $V_m$  è, in generale, piuttosto piccolo, il secondo termine diventa **trascutabile** rispetto al primo  $\rightarrow H_m \approx U_m$

- ❖ Per i **gas**, usando la legge dei gas perfetti, si ha:

$$H = U + n_g RT \quad \rightarrow \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

**La variazione di entalpia è perciò legata alla variazione di energia interna tramite la variazione di moli di specie gassose durante la reazione.**

In ogni caso, si può misurare  $\Delta U$  con la bomba calorimetrica e ricavare poi  $\Delta H$  attraverso i calcoli precedenti.



## ✓ Correlazione $\Delta H$ e $\Delta T$

✓ *L'entalpia di una sostanza cresce con la temperatura!*

A pressione costante, tale incremento è regolato dalla **capacità termica a pressione costante ( $C_p$ )**

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Si tratta di una **grandezza estensiva**, che *dipende dalla quantità di sostanza*.

Una «versione intensiva» è la **capacità termica molare a pressione costante ( $C_{p,m}$ )**:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n_{mol}}$$



$C_p$  ha piccole variazioni con la temperatura. Se si decide di trascurarle (per intervalli di T non grandi):

$$dH = C_p dT \rightarrow \Delta H = C_p \Delta T \rightarrow q_p = C_p \Delta T$$

*La quantità di calore ceduta o acquistata da una data massa m di una sostanza che rispettivamente si raffredda o si riscalda, si calcola con:*

$$q = C_p \times m \times \Delta T$$

$q$  = calore trasferito → in J

$C$  = capacità termica specifica a p cost → in  $J/(g \cdot K)$

$m$  = massa del campione → in g

$\Delta T$  =  $T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$  → in K



il segno algebrico indicherà la direzione del calore trasferito → se  $\Delta T > 0$  allora  $q > 0$  e l'oggetto/il sistema ha assorbito calore dall'ambiente



# ★ La Termochimica

*È lo studio del calore prodotto o assorbito da una reazione.*

Il recipiente di reazione ed il suo contenuto formano un *sistema*, e l'avvenire di una reazione chimica provoca scambio di calore con l'*intorno*.

- mediante la calorimetria, a  $p$  o  $V$  costante, possiamo misurare le variazioni rispettivamente di entalpia ed energia interna
- conoscendo  $\Delta H$  o  $\Delta U$  possiamo prevedere l'entità del calore prodotto o assorbito da una reazione



## ✓ Entalpia standard

Dato che si misurano delle *differenze di entalpia*, è necessario creare per ogni sostanza un punto di riferimento. Questo è lo **stato standard**.

Lo **stato standard** di una sostanza è la sua forma pura ad una temperatura specifica e ad 1 bar di pressione. Se non viene menzionata la temperatura, si considera  $T = 298,15\text{ K}$  ( $25,00^\circ\text{C}$ ).

Di conseguenza, la differenza di **entalpia standard** ( $\Delta H^\circ$ ) per una trasformazione fisica od una reazione chimica è la differenza tra la somma delle entalpie standard dei prodotti e quella dei reagenti.

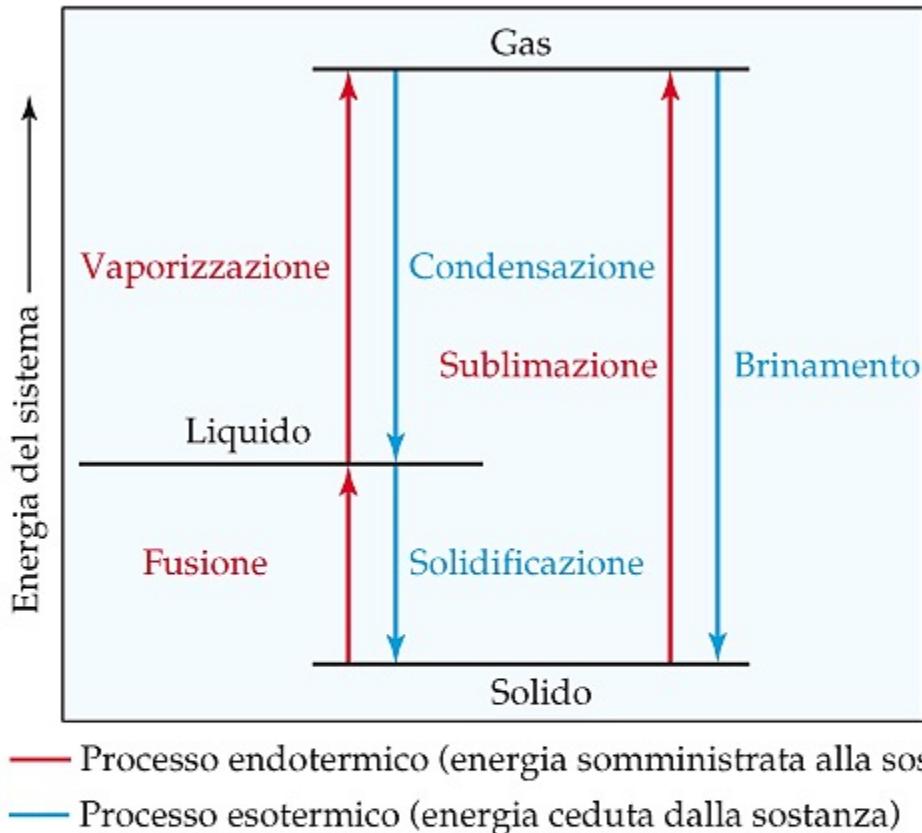
**L'entalpia standard si riferisce ad una mole di sostanza ( $\text{kJ/mol}$ )**



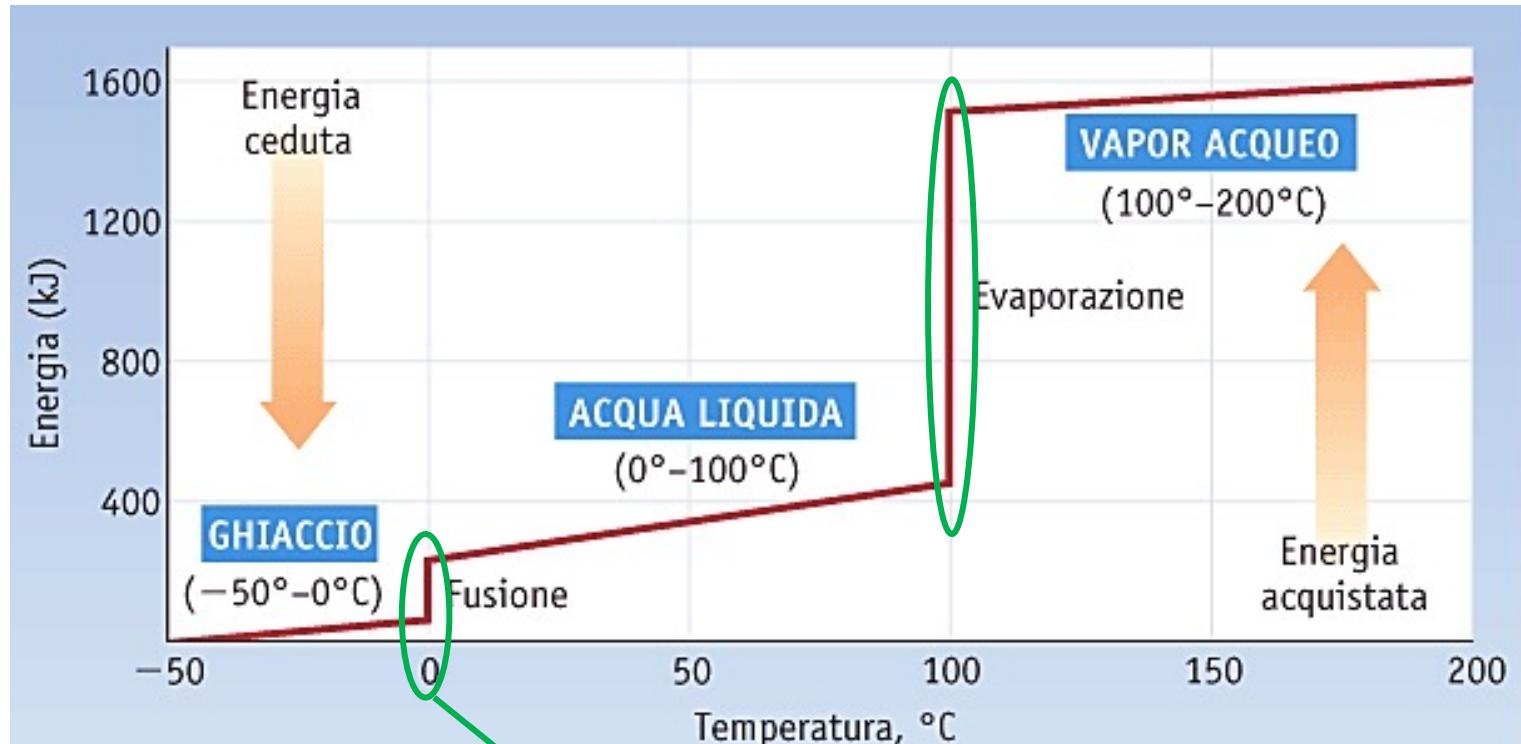
# ✓ $\Delta H^\circ$ e trasformazioni fisiche: i passaggi di stato

I *passaggi di stato* della materia coinvolgono lo scambio di energia con l'ambiente.

Alcuni processi sono *endo-* altri *eso-termici*.



I passaggi di stato della materia coinvolgono lo scambio di energia con l'ambiente → *calore latente* (*quantità di calore necessaria al passaggio di stato*) → durante il passaggio di stato, T resta cost

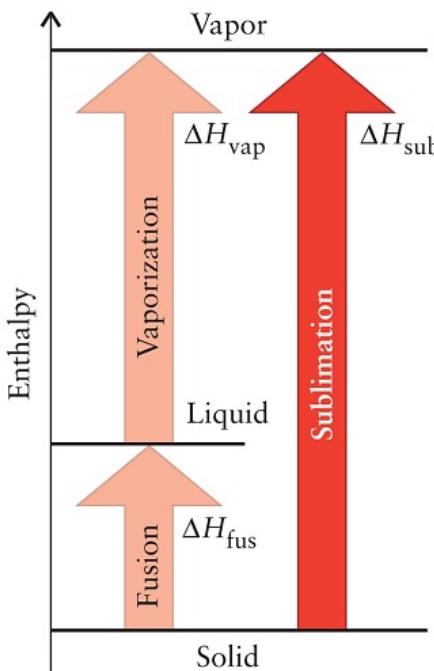


La T resta cost finché non viene fornita una  $q$  sufficiente ad ultimare la fusione (*En per rottura forze intermolecolari*)



## ✓ Esempio di $\Delta H^\circ$ e passaggi di stato

- Al cambiamento di stato:  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  *evaporazione dell'acqua*, è associato un  $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$  (*entalpia std di vaporizzazione*):  $\Delta H^\circ_{\text{vap}} (373 \text{ K}) = +40,66 \text{ kJ/mol}$
- Al cambiamento di stato  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  *liquefazione del ghiaccio*, è associato un  $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$  (*entalpia std di fusione*):  $\Delta H^\circ_{\text{fus}} (273 \text{ K}) = +6,01 \text{ kJ/mol}$



- L'*entalpia* è funzione di stato: il  $\Delta H^\circ_{\text{sub}}$  (*entalpia std di sublimazione*) del ghiaccio ad una data T sarà la somma di  $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$  e  $\Delta H^\circ_{\text{fus}}$  alla stessa T (*legge di Hess*).



✓ *Tabella di  $\Delta H^\circ$  delle trasformazioni fisiche*

**TABLE 6.3** Standard Enthalpies of Physical Change\*

Substance	Formula	Freezing point (K)	$\Delta H_{\text{fus}}^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Boiling point (K)	$\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	177.8	5.72	329.4	29.1
ammonia	NH <sub>3</sub>	195.4	5.65	239.7	23.4
argon	Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	278.6	10.59	353.2	30.8
ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	158.7	4.60	351.5	43.5
helium	He	3.5	0.021	4.22	0.084
mercury	Hg	234.3	2.292	629.7	59.3
methane	CH <sub>4</sub>	90.7	0.94	111.7	8.2
methanol	CH <sub>3</sub> OH	175.2	3.16	337.8	35.3
water	H <sub>2</sub> O	273.2	6.01	373.2	40.7

(44.0 at 25°C)

\*Values correspond to the temperature of the phase change. The superscript ° signifies that the change takes place at 1 bar and that the substance is pure (that is, the values are for standard states; see Section 6.15).

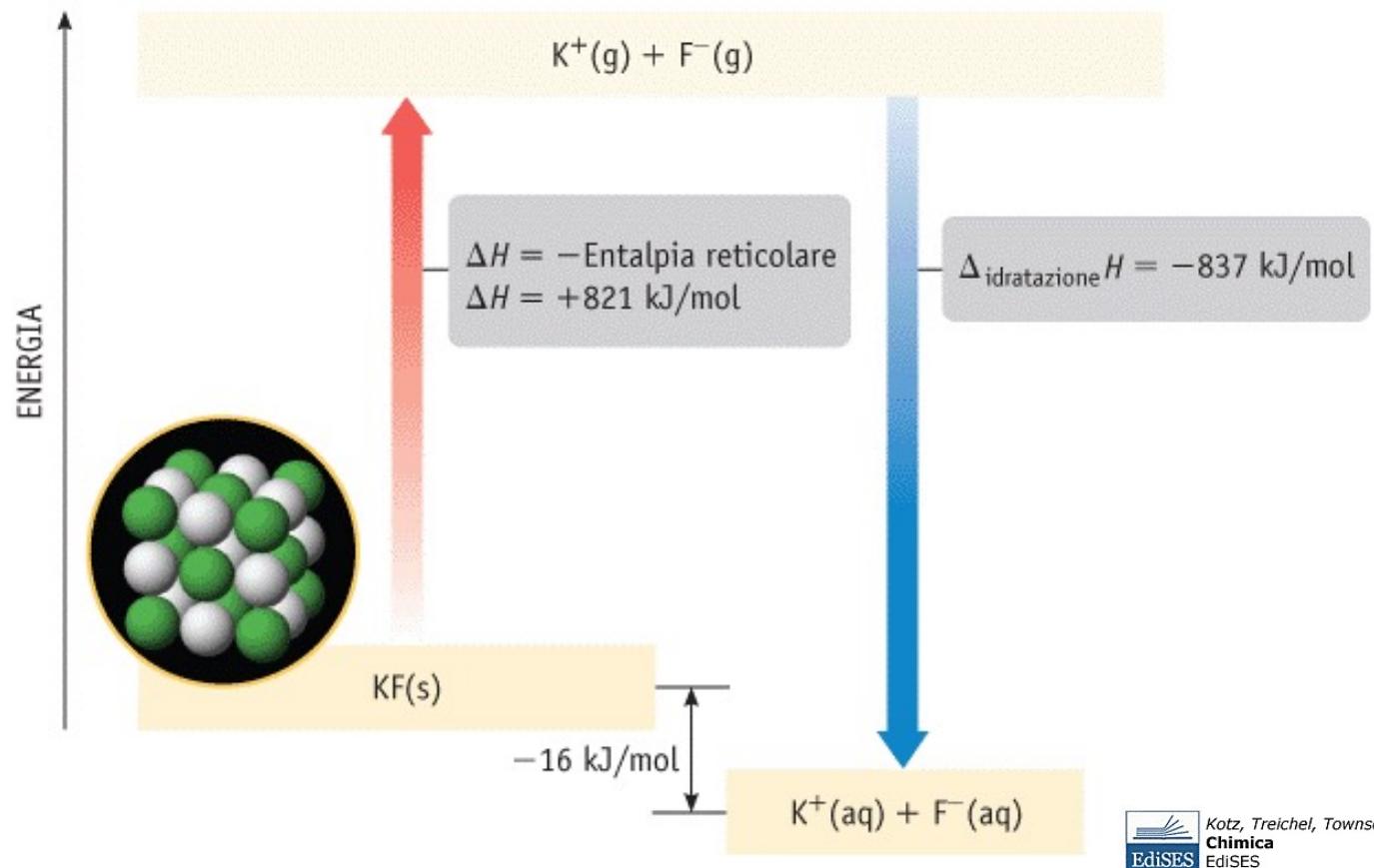


# ❖ Entalpia di soluzione o dissoluzione

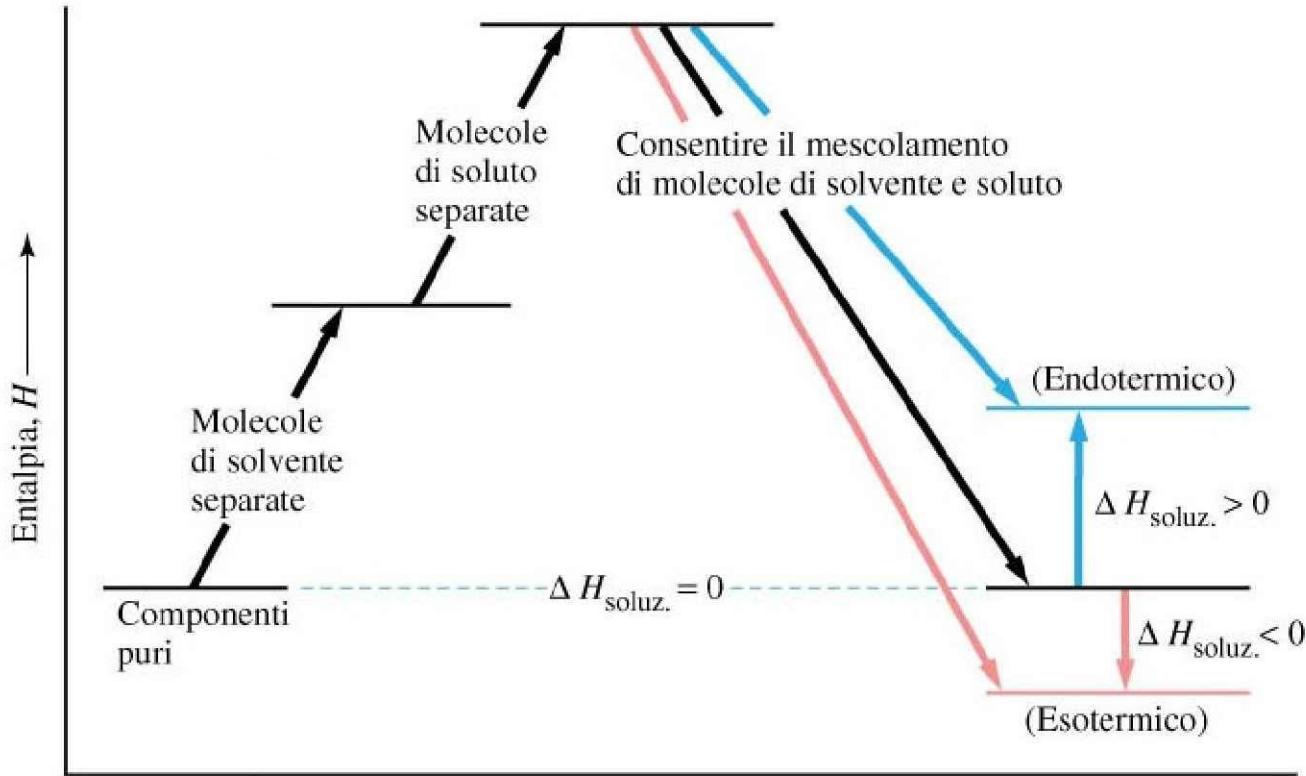
- ✓ L'*entalpia* ( $\Delta H$ ) corrisponde al calore scambiato col sistema (se questo non compie o subisce lavoro) a pressione costante
- ✓ E' l'*entalpia di soluzione* quella coinvolta nel processo di solubilizzazione
- ✓ Il processo di solubilizzazione può essere *esotermico* o *endotermico*  
→ *non tutte le sostanze diventano più solubili scaldando la soluzione!*



- ✓ Il processo di solubilizzazione può essere *esotermico* o *endotermico*!
- ✓ *L'entalpia ( $\Delta H$ ) coinvolta nel processo di solubilizzazione* può essere vista come somma delle entalpie di diversi processi:



Quando un soluto si dissolve in un solvente, le interazioni soluto-soluto e solvente-solvente vengono sostituite dalle interazioni soluto-solvente. Le interazioni debbono essere di forza comparabile affinché si formi una soluzione:



# ❖ Entalpia std di formazione

*L'entalpia standard di formazione ( $\Delta H_f^\circ$ ) di una data sostanza è l'entalpia standard della reazione di formazione di tale sostanza a partire dai suoi elementi costituenti nel loro stato standard, ad una data T e ad 1 bar.*

*Lo stato standard di un elemento è la sua forma più stabile a quella temperatura:* N<sub>2</sub> è gassoso, C è grafite, S è S<sub>8</sub>, eccetera. Eccezione: P è P<sub>4</sub> (bianco), più riproducibile.

Per esempio, l'entalpia standard di formazione del benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) liquido a 298°C è:



**Attenzione:**  $\Delta H_f^\circ$  di un elemento nel suo stato standard è *sempre zero* per convenzione!



# ✓ Tabella di $\Delta H^\circ$ di formazione

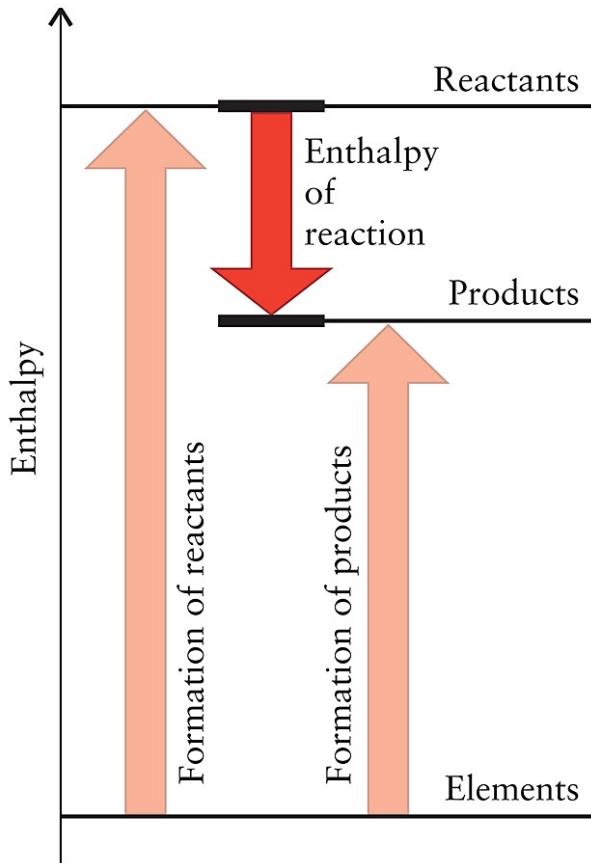
**TABLE 6.5 Standard Enthalpies of Formation at 25°C (kJ·mol<sup>-1</sup>)\***

Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$	Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$
<b>Inorganic compounds</b>					<b>Organic compounds</b>
ammonia	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0
carbon dioxide	CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.69
carbon monoxide	CO(g)	-110.53	ethyne	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226.73 (acetylene)
dinitrogen tetroxide	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.16	glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1268
hydrogen chloride	HCl(g)	-92.31	methane	CH <sub>4</sub> (g)	-74.81
hydrogen fluoride	HF(g)	-271.1			
nitrogen dioxide	NO <sub>2</sub> (g)	+33.18			
nitric oxide	NO(g)	+90.25			
sodium chloride	NaCl(s)	-411.15			
water	H <sub>2</sub> O(l)	-285.83			
	H <sub>2</sub> O(g)	-241.82			

\*A much longer list is given in Appendix 2A.



# ❖ Entalpia standard di reazione



L'**entalpia standard di reazione ( $\Delta H_r^\circ$ )** è la variazione di entalpia quando i reagenti nel loro stato standard sono trasformati nei prodotti nel loro stato standard.

Ricordiamoci che l'entalpia è funzione di stato: un'entalpia standard di reazione può essere sempre calcolata a partire dalle entalpie standard di formazione, che sono tabulate.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^0_{prodotti} - \sum n\Delta H_f^0_{reagenti}$$



$$\Delta H_r^\circ = -187,78 + 4 \times 0 - (2 \times 264,0 + 2 \times 90,25) = -892,3 \text{ kJ/mol}$$



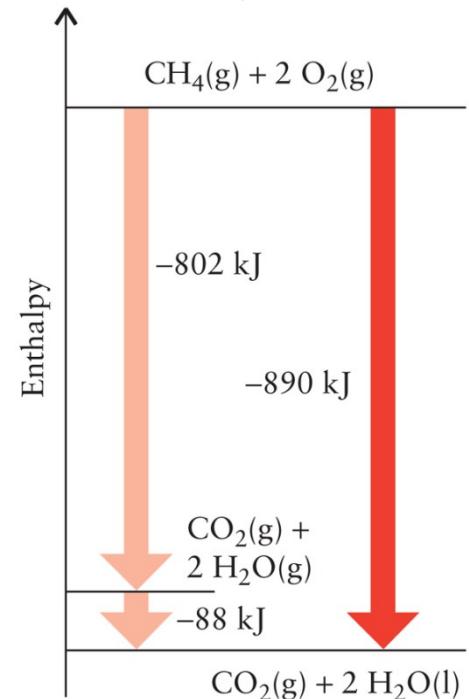
## ✓ Reazioni di combustione



Quindi:

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$$

Spesso le differenze di entalpia di combustione vengono indicate con il simbolo  $\Delta H_c^\circ$  (**entalpia standard di combustione**).



# ✓ Tabella di $\Delta H^\circ$ di combustione

**TABLE 6.4 Standard Enthalpies of Combustion at 25°C ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )\***

Substance	Formula	$\Delta H_c^\circ$
benzene	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3268
carbon	$\text{C}(\text{s, graphite})$	-394
ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1368
ethyne (acetylene)	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1300.
glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2808
hydrogen	$\text{H}_2(\text{g})$	-286
methane	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.
octane	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-5471
propane	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2220.
urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$	-632

\*In a combustion, carbon is converted into carbon dioxide, hydrogen into liquid water, and nitrogen into nitrogen gas. More values are given in Appendix 2A.



# ★ La legge di Hess

➤ *Non sempre i  $\Delta H^\circ$  di reazione sono noti o misurabili  
→ come si possono ricavare?*

- Ricordiamo che i  $\Delta H^\circ$  sono additivi. La *legge di Hess* afferma che posso riscrivere una qualunque reazione chimica come somma di due o più reazioni che dai reagenti iniziali portano ai prodotti, **indipendentemente dal «percorso»**
- In altre parole, **per una reazione chimica, il  $\Delta H^\circ$  resta invariato sia che la reazione avvenga in un unico step sia che si svolga in più stadi**

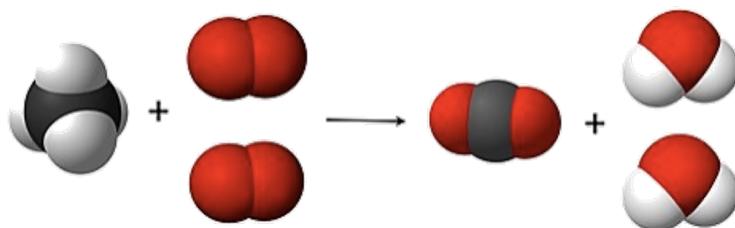


➤ Non sempre i  $\Delta H^\circ$  di reazione sono noti o misurabili → come si possono ricavare?

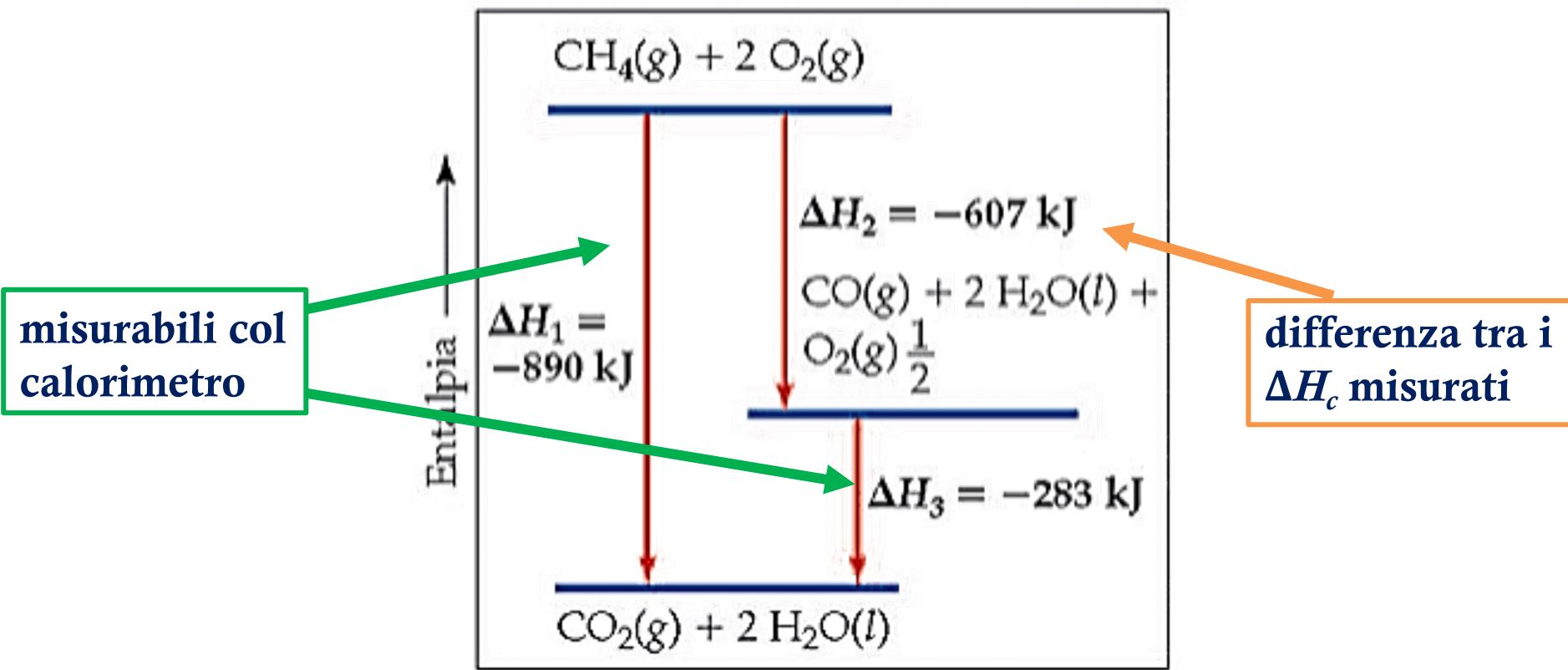
Per esempio, la reazione:



si può ottenere combinando le seguenti reazioni:



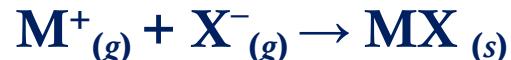
# ✓ La legge di Hess: applicazioni



## ✓ Ciclo di Born-Haber & energia reticolare

Il **ciclo di Born-Haber** è *un'applicazione della legge di Hess* secondo cui il cambiamento di entalpia in una trasformazione è indipendente dal percorso attraverso il quale si sta verificando il cambiamento chimico.

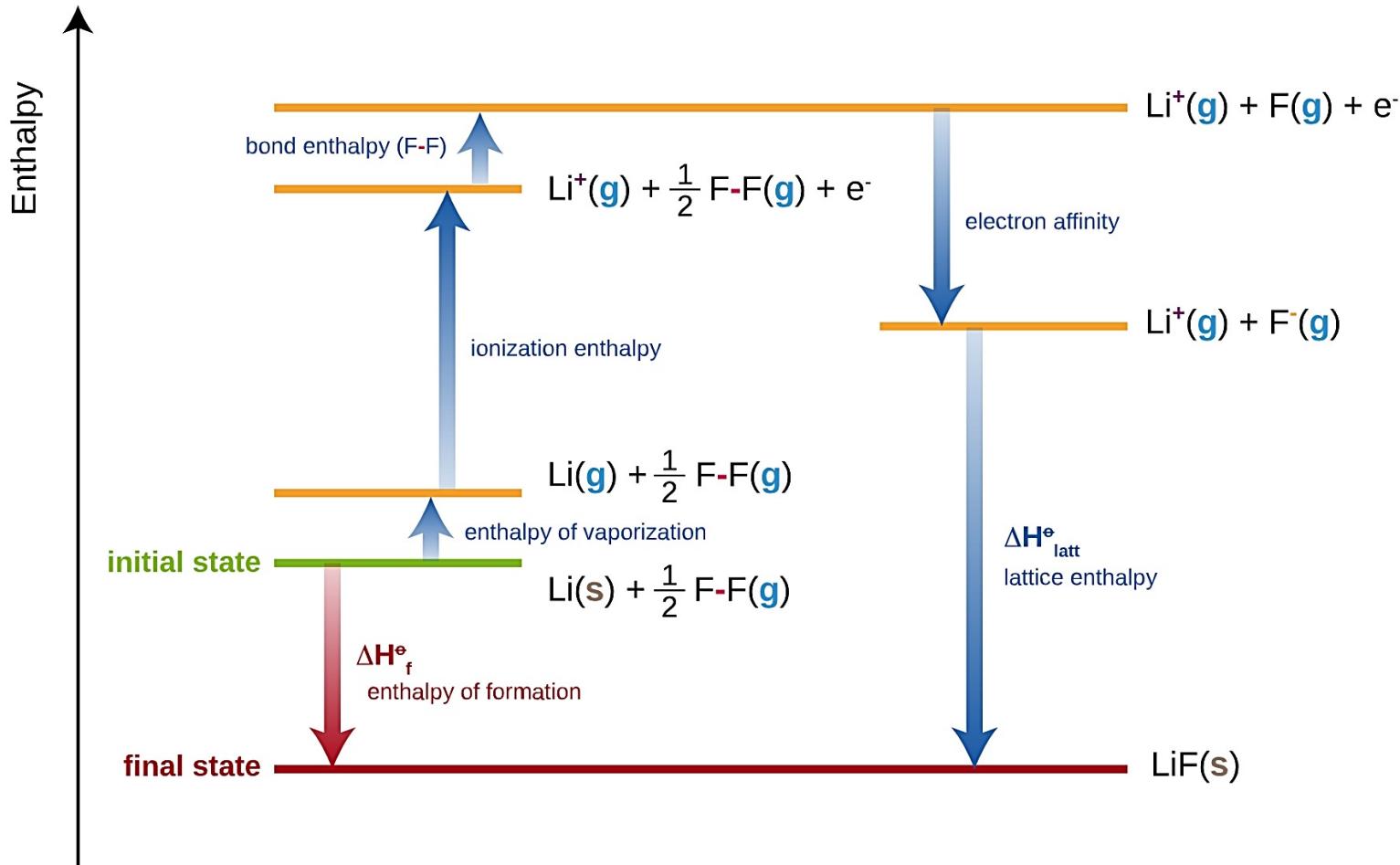
**L'energia reticolare di un solido ionico** può essere definita come la variazione di energia che si verifica quando si avvicinano gli ioni che costituiscono un cristallo dall'infinito alla distanza di equilibrio. Questa variazione di energia è quindi relativa al processo:



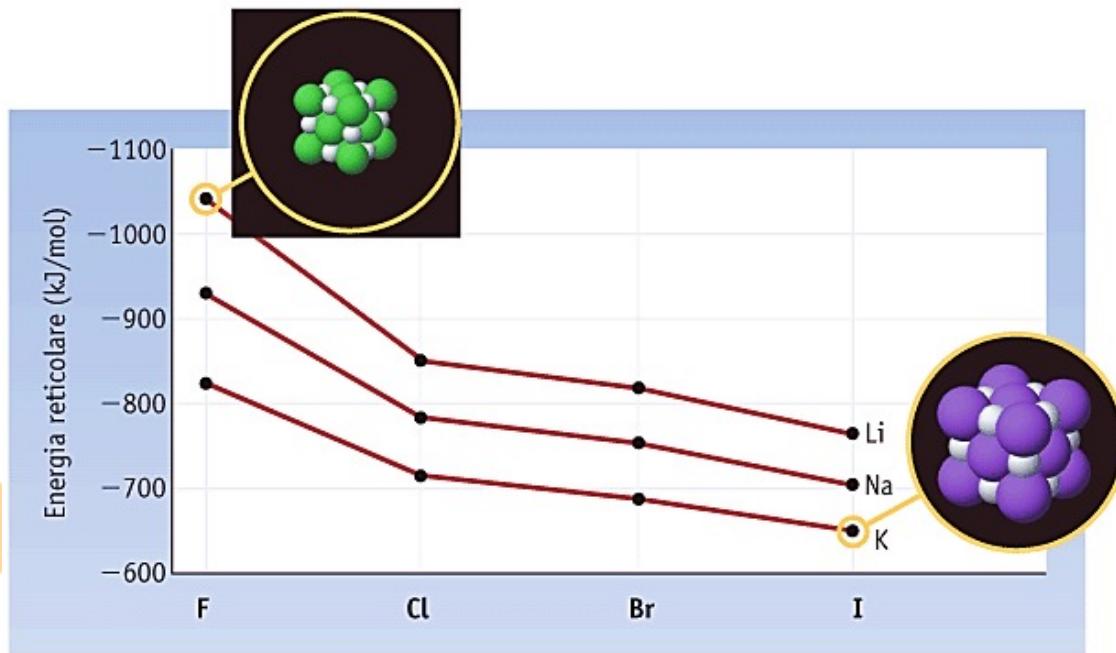
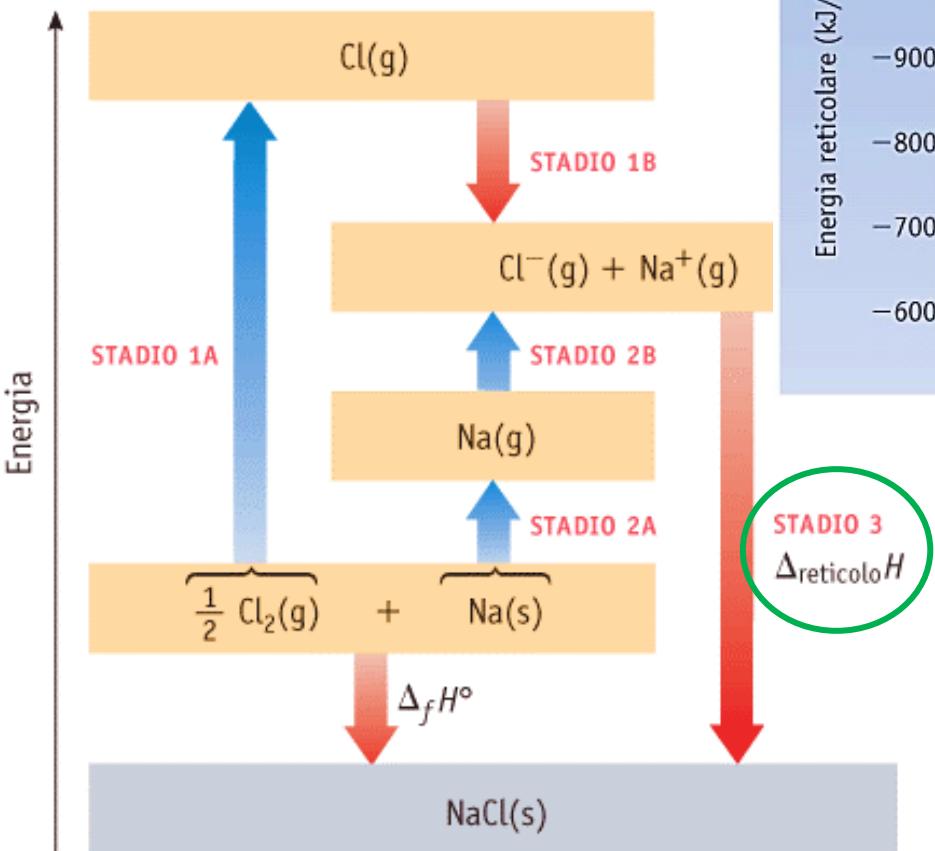
e viene generalmente misurata in *kJ/mol*. La misura diretta di tale energia non è in genere possibile pertanto si ricorre, per la sua determinazione a un ciclo termodinamico detto appunto **ciclo di Born-Haber**.



## ❖ Esempio con solidi ionici: ciclo di Born-Haber



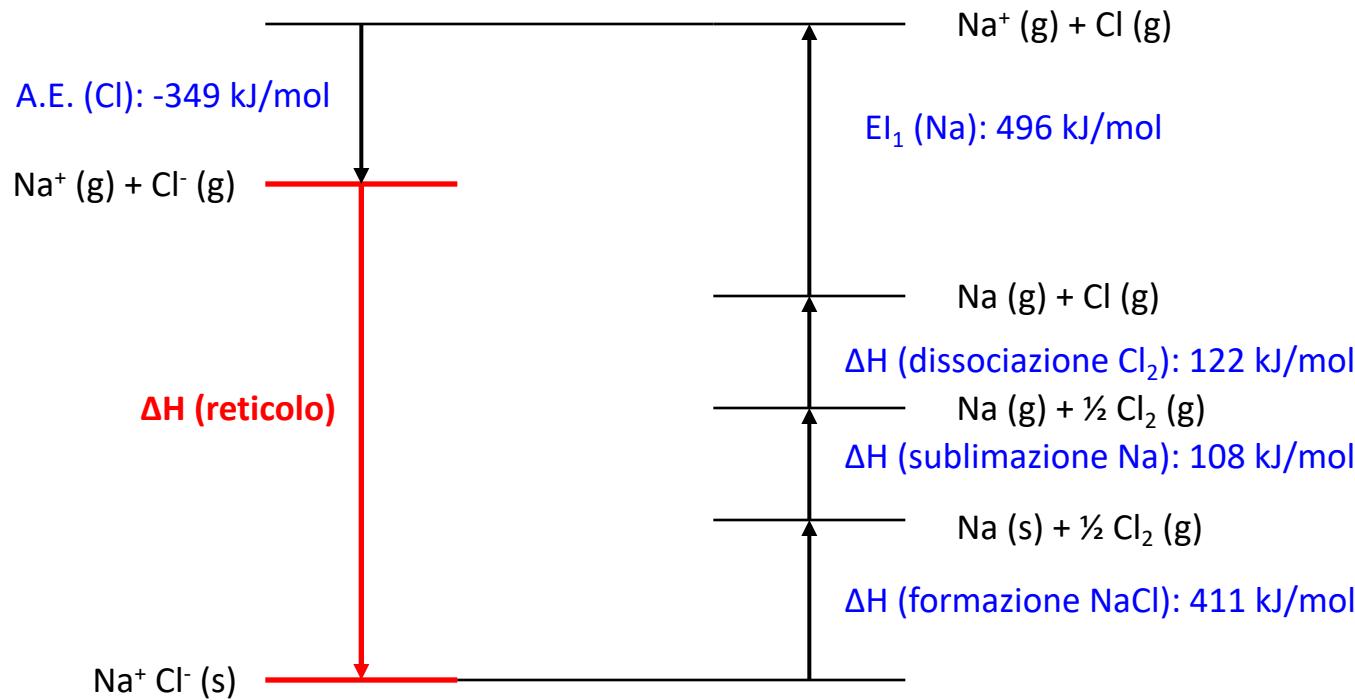
## ❖ Esempio con solidi ionici: ciclo di Born-Haber



Le *En reticolari* possono essere calcolate usando questi diagrammi termodinamici → tutti gli altri valori sono misurabili sperimentalmente



## ❖ Calcolo dell' energia reticolare per NaCl



*Ciclo di Born-Haber:*  $496 + 122 + 108 + 411 = 349 + x \quad x = 788 \text{ kJ/mol}$

