

## TERMODINAMICA

- **Scopo:**  
descrivere e studiare il bilancio energetico complessivo di una trasformazione chimico-fisica a carico di una porzione finita di materia, considerata come costituita da un numero elevatissimo di particelle.
- **Potenzialità della Termodinamica:**
  - calcolo delle energie coinvolte nelle trasformazioni
  - previsioni sulla spontaneità
- **Limiti della Termodinamica:**
  - nessuna informazione sul meccanismo
  - nessuna informazione sui tempi
- **Sistema Termodinamico (S.TD.):**  
porzione finita e percettibile di materia, costituita da un numero elevatissimo di particelle.
- **Ambiente**  
ciò che circonda il sistema
- **Tipi Di Sistema Termodinamico**
  - isolato: nessun scambio di energia e materia con l'ambiente
  - chiuso: scambio di energia ma non di materia con l'ambiente
  - aperto: scambio di energia e materia con l'ambiente
- **Universo**  
Sistema TD. + Ambiente ==> sistema isolato



## Introduzione

### Descrizione di un sistema termodinamico (S.TD.)

ci si riferisce allo STATO del S.TD. che viene descritto completamente e univocamente da un numero ridotto di grandezze chimico-fisiche direttamente misurabili dette variabili termodinamiche.

### Variabili termodinamiche (V.TD.)

Si dividono in:

- variabili intensive:
  - esprimono una proprietà locale del S.TD.; possono variare da punto a punto
  - non dipendono dalle dimensioni del sistema
  - non sono additive (T, p, composizione)
- variabili extensive:
  - esprimono una proprietà globale del S.TD.
  - dipendono dalle dimensioni del sistema
  - sono additive (V, massa)

### Numero di V.TD.

il numero minimo di V.TD. necessario per descrivere lo STATO di un S.TD. dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche del S.TD. Per un gas ideale puro sono sufficienti **DUE** V.TD. indipendenti per definire completamente ed univocamente il suo stato (tre variabili da conoscere p, T, V ma equazione che le lega)

### Differenza tra Stato Termodinamico e Stato Meccanico:

Stato TD: conoscenza delle caratteristiche globali

Stato M: conoscenza di posizione e velocità di ogni singolo componente

In generale, se è noto lo stato TD, non è detto che sia noto quello meccanico; ad un certo stato TD possono corrispondere tantissimi stati meccanici

## Introduzione

### Stato TD. di Equilibrio

condizione tale che le variabili di stato rimangono costanti (nel tempo). Le V. TD. sono perciò anche dette V. di Stato. Lo stato di equilibrio può essere realizzato in tre diverse situazioni

- equilibrio meccanico: equilibrio di forze e momenti
- equilibrio chimico: nessuna modifica della composizione chimica del S.TD.
- equilibrio termico: la temperatura è identica in ogni punto del S.TD.

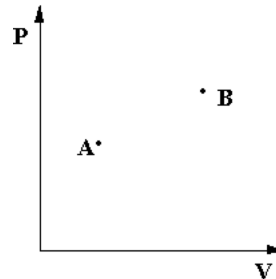
Se un S.TD. si trova all'equilibrio, le condizioni di equilibrio devono essere soddisfatte in ciascuna parte del sistema

### Equazione di stato

quando un sistema si trova all'equilibrio, allora DEVE esistere sempre una relazione precisa tra le variabili che quindi definiscono in maniera univoca lo stato del S.TD. La relazione viene definita equazione di stato. Esempio:  $pV = nRT$  [gas ideale]

### Rappresentazione grafica

per un gas ideale sono sufficienti 2 coordinate;  
piano di Clapeyron



G. Sotgiu

3

## Introduzione

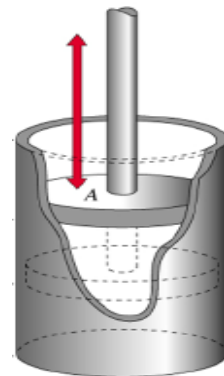
### Processo Termodinamico (o trasformazione)

evoluzione di un S.TD. da uno stato iniziale ad uno stato finale, entrambi intesi come stati d'equilibrio. Gli stati intermedi possono essere anch'essi d'equilibrio oppure no.

- **Processo reversibile**: successione continua di stati d'equilibrio; se si inverte il segno delle azioni che sollecitano il sistema, si inverte il senso della trasformazione (il S.TD. ripercorre la stessa trasformazione in senso inverso attraverso gli stessi stati d'equilibrio)
- **Processo irreversibile**: successione NON continua tra stati; le variabili di stato per ciascun istante non hanno lo stesso valore in tutti i punti del S.TD.

Esempi:

- due corpi  $T_A$  e  $T_B$  posti a contatto scambiano calore fino al raggiungimento dell'equilibrio termico; durante il processo non c'è equilibrio termico (sempre differenza finita di  $T$  e non uniformità della  $T$ ), anche se in presenza di eq. meccanico e chimico
- pistone ideale



G. Sotgiu

4

## Calorimetria

### Principio dell'equilibrio termico (o principio zero della TD)

se in un ambiente completamente adiabatico, il S.TD. ① è in equilibrio termico con il S.TD. ② e se il S.TD. ③ è anch'esso in equilibrio termico con il S.TD. ②, allora i S.TD. ① e ③ sono in equilibrio termico tra loro. Cioè se  $T_A = T_C$  e  $T_B = T_C$  allora  $T_A = T_B$ . [Adiabatico: non c'è scambio di calore con l'esterno].

### Conseguenze del principio

#### Definizione operativa di temperatura

per la sua realizzazione sono necessarie due condizioni

- grandezza X che caratterizza un fenomeno fisico che varia linearmente con la T
  - ✓ dilatazione termica di un liquido
  - ✓ variazione di resistenza elettrica
  - ✓ termocoppia
- punto fisso, cioè uno stato d'equilibrio di un S.TD. riproducibile e preciso a cui attribuire un valore arbitrario della T.

#### Calorimetria

Se due S.TD. ① e ② posti in un contenitore adiabatico, hanno una temperatura iniziale diversa,  $T_A$  e  $T_B$ , posti a contatto raggiungeranno l'equilibrio termico scambiando calore (Q) fino ad arrivare entrambi alla stessa temperatura finale d'equilibrio  $T_F$ . Esiste proporzionalità tra calore scambiato (Q) e variazione di temperatura ( $\Delta T$ )

$$Q = C \cdot (\Delta T) = C \cdot (T_{\text{fin}} - T_{\text{in}}) \quad \text{con } C = \text{capacità termica}$$

$$Q = c_s \cdot m \cdot (T_{\text{fin}} - T_{\text{in}}) \quad m = \text{massa}$$

$c_s$  = calore specifico (calore necessario da far scambiare all'unità di massa del S.TD. per avere la variazione di T pari ad 1°C)

## Calorimeria

Supponiamo di avere due corpi

A (capacità termica  $C_A$ ) alla temperatura iniziale  $T_A$

B (capacità termica  $C_B$ ) alla temperatura iniziale  $T_B$

$$T_A > T_B$$

all'equilibrio termico la temperatura finale è  $T_F$ .

Le quantità di calore scambiate sono

$$Q_A = C_A \cdot (T_F - T_A) \quad Q_B = C_B \cdot (T_F - T_B)$$

$$Q_A + Q_B = 0$$

$$C_A \cdot (T_F - T_A) + C_B \cdot (T_F - T_B) = 0$$

$$C_A \cdot T_F - C_A \cdot T_A + C_B \cdot T_F - C_B \cdot T_B = 0$$

$$T_F = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} \quad \text{se al numeratore si aggiunge e sottrae } C_A \cdot T_B - C_A \cdot T_B$$

$$T_F = \frac{1}{C_A + C_B} (C_A T_A + C_B T_B + C_A T_B - C_A T_B) \quad T_F = T_B + \frac{C_A}{C_A + C_B} (T_A - T_B)$$

$T_F$  è sempre compresa tra la temperatura maggiore e la temperatura minore  
se  $C_A \gg C_B$ , allora  $T_F \approx T_A$

## Calorimetria

In termini infinitesimi  $dQ = m \cdot c \cdot dT$  cioè

$$c_s = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} \quad Q = \int_{in}^{fin} dQ = m \cdot \int_{in}^{fin} c_s dT$$

a volte si fa riferimento ad una mole di sostanza  $dQ = c_m \cdot n \cdot dT$  e quindi

$$c_m = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ}{dT}$$

**Sorgente o serbatoio di calore:** si dice di un corpo la cui capacità termica è molto grande tale per cui uno scambio di calore avviene senza provocare una sua variazione di temperatura

**Esperienza di Joule:** in condizioni adiabatiche, una certa quantità d'acqua viene sottoposta ad un lavoro (es. elettrico, meccanico); a parità di massa d'acqua, il lavoro  $W$  impiegato è sempre proporzionale alla variazione di  $T$ . Un identico aumento della  $T$  può essere ottenuto avvicinando un corpo caldo alla massa d'acqua.  
Si ottiene lo stesso cambiamento di stato del S.TD., cioè:

$$Q = W \quad \text{Equivalenza calore e lavoro}$$
$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

## Energia Interna

**Funzione di stato:** funzione che rappresenta una certa grandezza e che dipende solo dallo stato del sistema, cioè delle variabili termodinamiche. La variazione (lungo una trasformazione) NON dipende dai valori che assume negli stati intermedi ma solo dalle caratteristiche dello **STATO FINALE** e dello **STATO INIZIALE**

**Energia Interna:** rappresenta il contenuto energetico totale di un S.T. in un certo stato. Si rappresenta con la lettera **U**

L'energia interna è una funzione di stato  
Data la trasformazione di un S.TD.

se A rappresenta lo stato iniziale con contenuto di energia interna  $U_A$

se B rappresenta lo stato finale con contenuto di energia interna  $U_B$ .

allora la variazione di energia interna è

$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}} = U_B - U_A$$

**Trasferimenti di energia:** durante la trasformazione di un S.T. si osserva di norma il trasferimento di energia tra il S.TD. e l'ambiente. Esistono fondamentalmente due modi per trasferire energia

Calore  
Lavoro

## 1° Principio della Termodinamica

**Definizione:** L'energia totale si conserva, l'energia non può essere né creata né distrutta ma solo convertita da una forma all'altra. Per un S.TD.

$$\Delta U = Q - W$$

**Notazione sui segni:**

$Q > 0$  calore trasferito dall'ambiente al S.TD. (*endotermico*)

$Q < 0$  calore trasferito dal S.TD. all'ambiente (*esotermico*)

$W < 0$  lavoro fatto sul sistema (es: compressione)

$W > 0$  lavoro fatto dal sistema (es: espansione)

**Q e W:** sono forme di scambio di energia (non possedute dal sistema); non sono funzioni di stato, dipendono dal percorso; anzi rappresentano l'energia aggiunta o sottratta al S.TD. e quindi non dipendono dallo stato del S.TD.

**Validità generale** del 1° principio TD. : applicabile per qualsiasi processo reversibile o irreversibile

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q - W$$

**Variazione infinitesima:**  $dU = dQ - dW$   
 $dU$  è un differenziale esatto  
 $dQ$  e  $dW$  sono quantità infinitesime

**Trasformazione ciclica:**  $\Delta U = 0$

$$Q = W$$

se il S.TD. assorbe calore  $Q > 0$  allora  $W > 0$

se il S.TD. cede calore  $Q < 0$  allora  $W < 0$

È impossibile ottenere il moto perpetuo (di 1° specie) per via meccanica, termica, chimica, o qualsiasi altro metodo, ossia è impossibile costruire un motore che lavori continuamente e produca dal nulla lavoro o energia cinetica »  
 (Max Planck, *Trattato sulla termodinamica*, Dover (NY), 1945)

$$\Delta U = \oint dU = 0$$

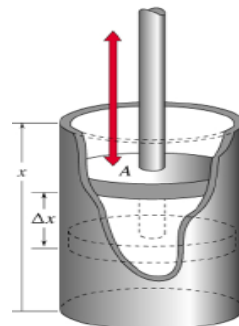
## 1° Principio della Termodinamica - Lavoro

**Lavoro:** normalmente può essere di tipo elettrico o di tipo meccanico (o altro). Per ora consideriamo solo **lavoro meccanico**, detto anche **lavoro pressione-volume**. Esempio: pistone ideale

Il lavoro compiuto è dato dal prodotto scalare tra il vettore forza e il vettore spostamento

$$dW = |\vec{F}| \cdot |d\vec{x}| \cdot \cos \theta$$

- ✧ in cui il lavoro è **positivo** se si tratta di una espansione, cioè lavoro compiuto dal S.T. sull'ambiente:  $dW > 0$  se  $dx > 0$
- ✧ in cui il lavoro è **negativo** se si tratta di una compressione, cioè lavoro compiuto sul S.T. dall'ambiente:  $dW < 0$  se  $dx < 0$



Poiché i vettori hanno stessa direzione e verso allora  $\theta = 0^\circ$  e  $\cos \theta = 1$ ; inoltre poiché la pressione è definita come la forza esercitata sull'unità di superficie [ $P = F/A$  cioè  $F = P \cdot A$ ], si ha:

$$dW = p \cdot A \cdot dx = p \cdot dV \quad W = \int_A^B p \cdot dV$$

$$\text{se } p = \text{cost.} \quad W = \int_A^B p \cdot dV = p \cdot (V_B - V_A) = p \cdot \Delta V$$

## 1° Principio della Termodinamica - Lavoro

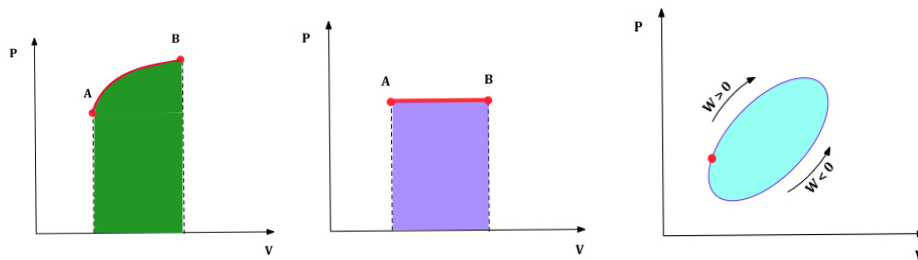
$$W = \int_A^B p \cdot dV$$

utilizzabile per calcolare il lavoro se si conosce la dipendenza di  $p$  da  $V$  [ $p=f(V)$ ], cioè:

- trasformazione reversibile ( $p = p_{\text{gas}} = p_{\text{ambiente}}$ )
- nota e costante la  $p_{\text{ambiente}}$

Se  $V = \text{cost}$  allora  $\Delta V = 0$  e  $W = 0$   $dU = dQ$

Area sottesa dalla curva =  $W$



G. Sotgiu

11

## 1° Principio della Termodinamica - Lavoro

Espansione di un gas ideale in condizioni *isoterme* ( $T = \text{cost}$ ), contenuto in un pistone perfetto, contro una pressione esterna costante  $p_e$

$$dW = p_e \cdot dV \quad W = \int_{V_1}^{V_2} p_e \cdot dV$$

a) processo reversibile  $\Rightarrow p_e = p_i$  a meno di un infinitesimo

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_e \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} p_i \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

b) processo irreversibile  $\Rightarrow p_e < p_i$  differenza finita

Inoltre  $W = \int_{V_1}^{V_2} p_e \cdot dV = p_e \cdot (V_B - V_A) = p_e \cdot \Delta V$   
 se  $p_e < p_i$  allora

$$dW_{\text{irrev}} = p_e \cdot dV < dW_{\text{rev}} = p_i \cdot dV$$

$$W_{\text{irrev}} < W_{\text{rev}}$$

$W_{\text{rev}}$  rappresenta il massimo lavoro che un S.TD. può compiere lungo una trasformazione da un certo stato iniziale ad uno finale.

G. Sotgiu

12

### Trasformazioni isocore

$V = \text{costante}$   $dV = 0$  e  $dW = 0$

$dU = dQ$  in termini finiti  $\Delta U = Q_V$

$dQ_V = dU = nc_V dT$  in termini finiti  $Q_V = n \int_{T_A}^{T_B} c_V \cdot dT$

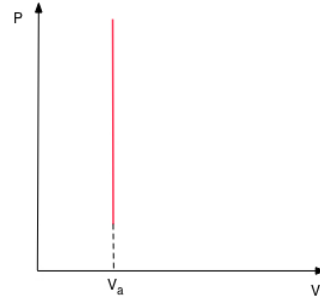
$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \quad c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

calore specifico molare a  $V = \text{cost}$

si ha quindi  $dU = nc_V dT$  (sempre,  $U$  funzione di stato che non dipende dal percorso)

Per un gas ideale  $pV = nRT$

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \quad \text{costante} \quad \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{T_A}{T_B}$$



### Trasformazioni isobare

$p = \text{costante}$   $dQ_p = nc_p dT$  in termini finiti  $Q_p = n \int_{T_A}^{T_B} c_p \cdot dT$

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \text{calore specifico molare a } p = \text{cost}$$

### Trasformazioni adiabatiche

$Q = 0$

$\Delta U = Q - W$  ma  $Q = 0$

e quindi

$\Delta U = -W = nc_V \Delta T$

Per un gas ideale

$pV = nRT$

quindi  $nT = p \cdot V / R$

ponendo A = inizio  
B = fine

$$W = -nc_V \Delta T \quad W = -nc_V (T_B - T_A) = -\frac{c_V}{R} (p_B V_B - p_A V_A)$$

Quindi

per una espansione adiabatica  $W > 0$  allora  $\Delta U$  e  $\Delta T < 0$  *gas si raffredda*

per una compressione adiabatica  $W < 0$  allora  $\Delta U$  e  $\Delta T > 0$  *gas si riscalda*

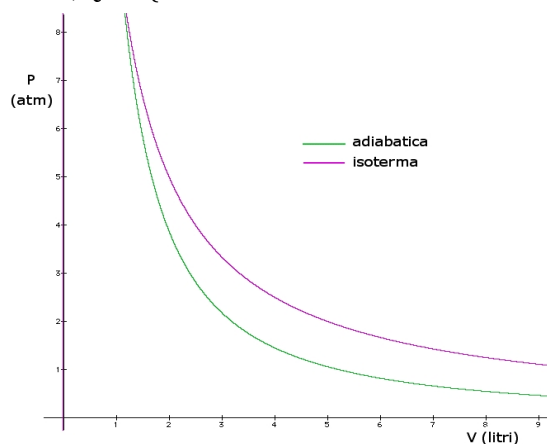
## Trasformazioni isoterme

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta U = nc_v \Delta T = 0; Q = W$$

- espansione isoterma:  $W > 0$ ,  $Q > 0$  (il STD compie lavoro e assorbe calore)
- compressione isoterma:  $W < 0$ ,  $Q < 0$  (il STD subisce lavoro e cede calore)

Per un gas ideale:  $pV = nRT$   
**PV = cost.**; nel piano PV  
 abbiamo una iperbole  
 equilatera ( $xy=k$ )



G. Sotgiu

15

## Entalpia

molte trasformazioni chimiche avvengono a pressione costante  
 (condizioni isobare)

$$\Delta U = Q - W \quad \text{se } p = \text{cost. (e lavoro solo meccanico)}$$

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot V_2 + p \cdot V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

$$U + p \cdot V = H \quad \text{ENTALPIA}$$

$$\Delta H = Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

Entalpia = funzione di stato dipende solo dallo stato finale ed iniziale della trasformazione. Per una reazione chimica:

- Stato iniziale = reagenti
- Stato finale = prodotti

G. Sotgiu

16



## Entalpia

Entalpia di reazione: calore, misurato a  $p = \text{cost.}$ , per una data reazione dipende da :

- quantità di materia coinvolta  
per confronto di valori ci si riferisce a quantità molari  
 $\overline{\Delta H_R}$  entalpia molare di reazione
- parametri di stato  $p$  e  $T$
- ci si riferisce a condizioni standard  $\left\{ \begin{array}{l} t = 25^\circ\text{C} \\ p = 1 \text{ atm} \\ \text{stato stabile} \end{array} \right.$

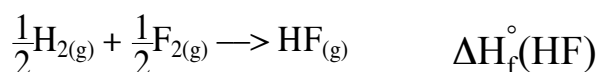
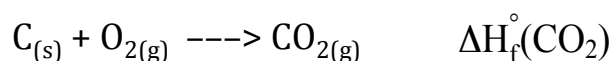
$\overline{\Delta H_R}^\circ$  entalpia molare standard di reazione



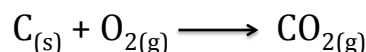
$$\Delta H_R = H_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} + 2H_{(\text{H}_2\text{O})} - [H_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} + 2H_{(\text{NaOH})}]$$

## Entalpia

Entalpia molare standard di formazione: entalpia legata alla reazione di formazione di 1 mole di composto in condizioni standard a partire da quantità stechiometriche degli elementi di cui è costituito



Entalpia molare standard degli elementi: viene per convenzione posta uguale a zero

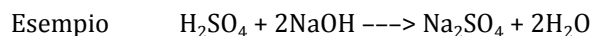


$$\overline{\Delta H_f}^\circ(\text{CO}_2) = \overline{H}^\circ(\text{CO}_2) - [\overline{H}^\circ(\text{C}) + \overline{H}^\circ(\text{O}_2)] = \overline{H}^\circ(\text{CO}_2)$$

$\curvearrowright = 0 \quad \quad \quad \curvearrowright = 0$

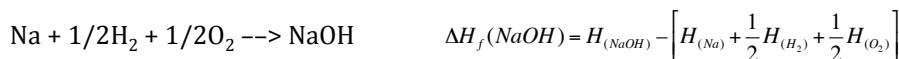
## Entalpia

### Giustificazione della convenzione



$$\Delta H_R = H(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 2H(\text{H}_2\text{O}) - [H(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2H(\text{NaOH})]$$

reazioni di formazione



sostituendo all'entalpia di ciascun composto chimico la relazione derivante dalle reazioni di formazione, si ottiene

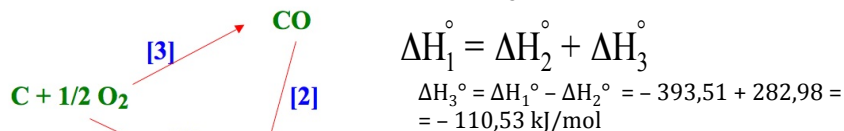
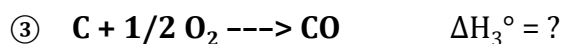
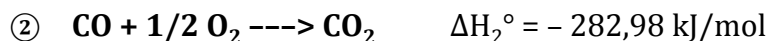
$$\Delta H_R = \left\{ \Delta H_f(\text{Na}_2\text{SO}_4) + [2H_{(\text{Na})} + H_{(\text{S})} + 2H_{(\text{O}_2)}] + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) + \left[ H_{(\text{H}_2)} + \frac{1}{2}H_{(\text{O}_2)}] \right\} - \left\{ \Delta H_f(\text{H}_2\text{SO}_4) + [H_{(\text{H}_2)} + H_{(\text{S})} + 2H_{(\text{O}_2)}] + 2\Delta H_f(\text{NaOH}) + 2 \left[ H_{(\text{Na})} + \frac{1}{2}H_{(\text{H}_2)} + \frac{1}{2}H_{(\text{O}_2)}] \right\} \right\}$$

Eliminando i termini uguali con segno opposto (cioè le entalpie degli elementi puri) si ottiene

$$\Delta H_R = \Delta H_f(\text{Na}_2\text{SO}_4) + 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H_f(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2\Delta H_f(\text{NaOH})]$$

## Termochimica

- Possibilità di determinare quantità termodinamiche altrimenti non accessibili sperimentalmente.
- Si sfrutta il concetto di funzione di stato [dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale]



**LEGGE DI HESS:** l'entalpia di qualsiasi trasformazione chimica o fisica dipende solo dalla natura delle specie di partenza (reagenti) e di arrivo (prodotti) ma non dal percorso effettuato.

- l'entalpia di una trasformazione è uguale in valore assoluto ma di segno contrario all'entalpia della reazione inversa
- l'entalpia di una trasformazione è uguale alla somma delle entalpie delle reazioni intermedie

## Entalpia

### Relazione fra $\Delta U$ e $\Delta H$

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

$$Q_p = Q_v + \Delta(PV)$$

La differenza tra il  $\Delta H$  e il  $\Delta U$  è dato dal termine  $\Delta PV$ .

- Per reazioni che coinvolgono specie solide o liquide la variazione di volume che accompagna una trasformazione è normalmente poco significativa quindi:

$$Q_p \sim Q_v.$$

- Per le reazioni in cui sono coinvolte specie chimiche gassose invece la variazione di volume può essere notevole. Per la legge dei gas

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

Con  $\Delta n = (n_{\text{gas prodotti}} - n_{\text{gas reagenti}})$

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

21

Per ciascuna delle seguenti reazioni chimiche decidere se esiste una differenza significativa tra  $\Delta H$  e  $\Delta U$ .

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

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

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| 1) $\text{NaOH}_{(\text{aq})} + \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$                              | $\Delta H = \Delta U$ |
| 2) $\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$   | $\Delta H < \Delta U$ |
| 3) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} 100^\circ\text{C}, 1\text{atm} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} 100^\circ\text{C}, 1\text{atm}$                 | $\Delta H > \Delta U$ |
| 4) $\text{Fe}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{FeSO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$                               | $\Delta H > \Delta U$ |
| 5) $\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{l})}$   | $\Delta H = \Delta U$ |
| 6) $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$   | $\Delta H < \Delta U$ |
| 7) $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{HCl}_{(\text{g})}$  | $\Delta H = \Delta U$ |
| 8) $\text{CaCO}_{3(\text{s})} + 2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ | $\Delta H > \Delta U$ |

22

## Entalpia

### Relazione fra $\Delta U$ e $\Delta H$

Osservazioni:

- ✓ Per reazioni che coinvolgono gas ma in cui  $\Delta n = 0$  si ha  $\Delta V = 0$  quindi  $\Delta H = \Delta U$
- ✓ Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni esotermiche}$$

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. \quad \text{Reazioni endotermiche}$$

23

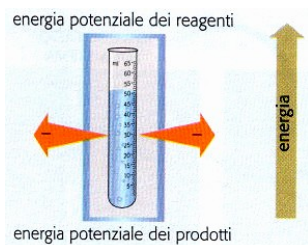
## Entalpia

### Reazioni endotermiche ed esotermiche

#### Reazioni esotermiche

**Si formano *molecole più stabili* con legami più forti**

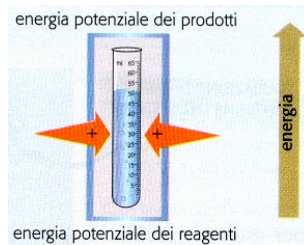
L'energia potenziale del sistema diminuisce e si produce calore, che viene ceduto all'ambiente



#### Reazioni endotermiche

**Si formano *molecole meno stabili* con legami più deboli**

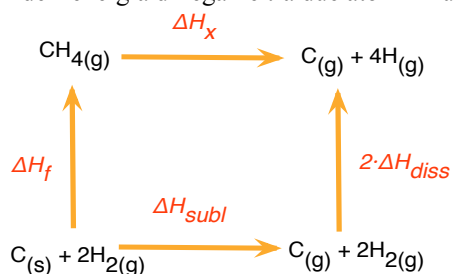
L'energia potenziale del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall'ambiente



24

### Stima dell'energia di legame

da calcoli termodinamici, si può opportunamente risalire al valore medio dell'energia di legame tra due atomi in una molecola.  
quindi



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f + \Delta H_x &= \Delta H_{\text{sub}} + 2 \cdot \Delta h_{\text{diss}} \\
 \Delta H_x &= \Delta H_{\text{sub}} + 2 \cdot \Delta h_{\text{diss}} - \Delta H_f \\
 &= 716,7 + 872,0 + 74,9 = 1663,6 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

$\Delta H$	Definizione	kJ/mol
$\Delta H_x$	la grandezza da determinare (x4)	
$\Delta H_f$	entalpia di formazione	- 74,9
$\Delta H_{\text{sub}}$	sublimazione	716,7
$\Delta H_{\text{dis}}$	energia di dissociazione del legame H - H	436,0

stima dell'energia media di  
legame C - H

$$1663,6/4 = 415,9 \text{ kJ/mol}$$