

# ENERGIA

L'energia è la capacità di compiere lavoro o trasferire calore posseduta da un oggetto. Può assumere forme differenti:

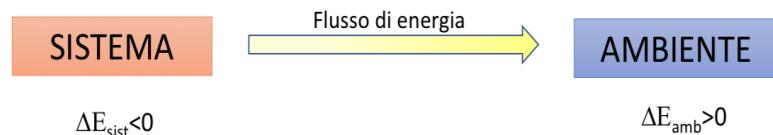
1. energia **CINETICA** (associata con il movimento), che si suddivide in:
    - energia termica → il movimento degli atomi, molecole o ioni a livello submicroscopico (particellare); tutta la materia possiede energia termica;
    - energia meccanica → il moto di oggetti macroscopici;
    - energia elettrica → il movimento degli elettroni in un conduttore;
  2. energia **POTENZIALE** (deriva dalla posizione di un oggetto):
    - energia potenziale gravitazionale → energia posseduta da una palla tenuta sopra il pavimento
    - energia chimica → associata alla posizione degli elettroni e dei nuclei (uno rispetto all'altro)
    - energia elettrostatica → associata alla separazione di due cariche elettriche



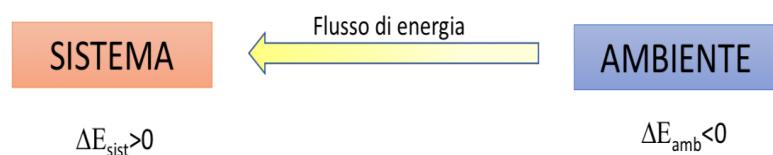
**L'energia non si crea, non si distrugge, ma si trasforma**

L'energia può essere trasferita da un oggetto all'altro (la quantità acquistata e ceduta è la stessa):

- ### 1. dal sistema all'ambiente:



- ## 2 dall'ambiente al sistema:



L'energia può essere trasferita o scambiata tra sistemata e ambienta in due modi:

1. sotto forma di **CALORE**
  2. sotto forma di **LAVORO**

# UNITÀ DI MISURA DELL'ENERGIA

**Nel sistema internazionale (SI) l'unità di misura dell'energia è il Joule (J):**

$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$$

**TABELLA 6-1** Fattori di conversione dell'energia\*

TABLA 1.1 Tabla de conversión de energía	
1 caloría (cal)**	= 4.184 joule (J)
1 Caloria (Cal) o kilocaloría (kcal)	= 1000 cal = 4184 J
1 kilowatt hora (kWh)	= $3.60 \times 10^6$ J

\*Tutti i fattori di conversione riportati in tabella sono esatti.

\*\* 1 caloria è originariamente definita come la quantità di energia necessaria per innalzare di 1°C la temperatura di 1 g di acqua

## CALORE

Il calore ( $q$ ) è l'energia trasferita da un corpo all'altro a seguito di una differenza di temperatura tra i due corpi.

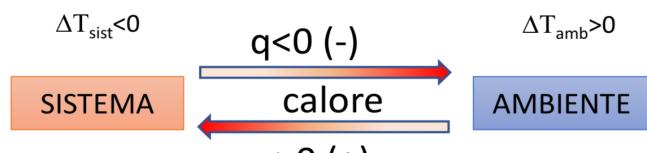
L'energia, sotto forma di calore, passa da un corpo caldo (temperatura superiore), che possiede un eccesso di calore, ad un corpo freddo (temperatura inferiore) che aumenterà la sua temperatura → A livello molecolare le molecole in movimento nel corpo caldo cedono energia cinetica alle molecole del corpo più freddo, non viceversa.

La quantità di calore ( $q$ ) richiesta per variare la temperatura di una sostanza dipende:

- dalla quantità di sostanza;
- dalle caratteristiche (natura fisica) della sostanza.

Per convenzione:

- ha segno **negativo** se viene compiuto **dal sistema verso l'ambiente** (cioè che esce dal sistema è negativo, perché sta perdendo calore)
- ha segno **positivo** se viene compiuto **dall'ambiente sul sistema** (cioè che entra nel sistema è positivo, perché il sistema acquista calore)



$\Delta T_{\text{sist}} < 0 \quad \Delta T_{\text{amb}} > 0$

$\Delta T_{\text{sist}} > 0 \quad \Delta T_{\text{amb}} < 0$

## La temperatura non è calore

- **Calore**: è il trasferimento di energia termica tra due corpi che si trovano a temperatura differente, unità di misura: J, cal...
- **Temperatura**: è la proprietà che misura la quantità di calore (energia termica) di un campione di materia, unità di misura: grado termico ( $^{\circ}\text{C}$ , K..)

## LAVORO

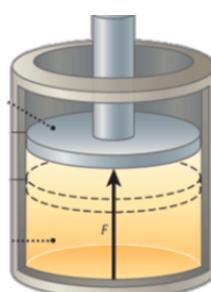
Il lavoro è l'energia associata all'azione di una forza che determina, genera uno spostamento

$$\text{Lavoro} = w = F \cdot d$$

il lavoro associato ad un cambiamento di volume è il lavoro pressione-volume (di espansione)

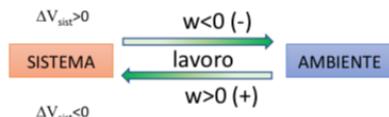
Un gas soggetto ad una trasformazione in cui si espande o si comprime esercita lavoro sull'ambiente circostante o viceversa.

Per convenzione il sistema di riferimento per comprendere il concetto di espansione è un cilindro e un pistone che comprime il gas: in questo modo il volume diminuisce



ha segno **negativo** se viene compiuto dal sistema verso l'ambiente;

ha segno **positivo** viene compiuto dall'ambiente sul sistema



$\Delta V_{\text{sist}} > 0$

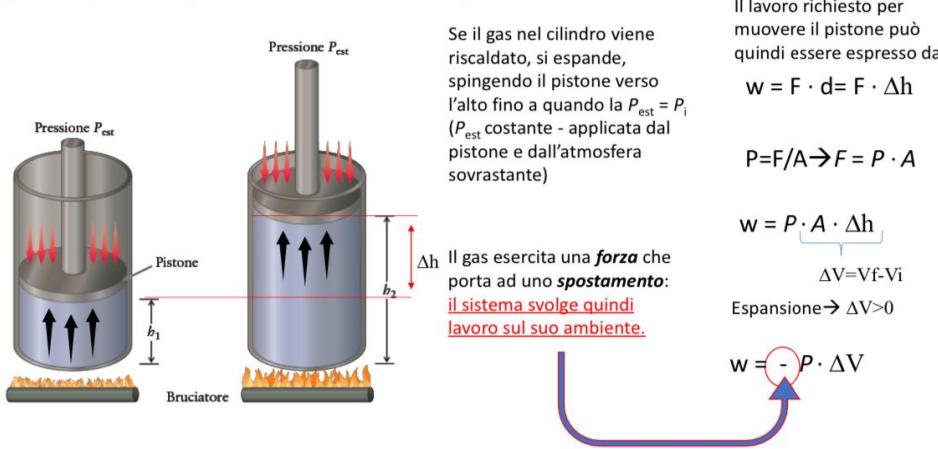
$\Delta V_{\text{sist}} < 0$

Gas rinchiuso all'interno del cilindro con un pistone, il quale può alzarsi o abbassarsi:  
il gas genera una forza che imprime sulla superficie del pistone inducendolo ad alzarsi → il volume del sistema (gas) aumenta → il sistema compie lavoro (alza il pistone) → se pistone si abbassa → aumenta il volume del gas;

Il gas viene compresso (la forza esterna supera la forza interna) → il pistone si abbassa → l'ambiente compie lavoro (abbassa il pistone) → il volume del sistema (gas) diminuisce

### LAVORO DI ESPANSIONE (o lavoro pressione-volume)

Il lavoro di espansione è un tipo di **lavoro meccanico** e si ha quando un gas è compresso o espanso sotto l'influenza di una pressione esterna.



Riassunto:

**CALORE e LAVORO** sono modi di scambiare/trasferire energia tra sistema e ambiente

**Lavoro:** l'energia che viene trasferita come risultato dell'effetto di una forza

- ha segno **negativo** se viene compiuto dal sistema verso l'ambiente;
- ha segno **positivo** se viene compiuto dall'ambiente sul sistema

**Calore:** l'energia che viene trasferita come risultato di una differenza di temperatura

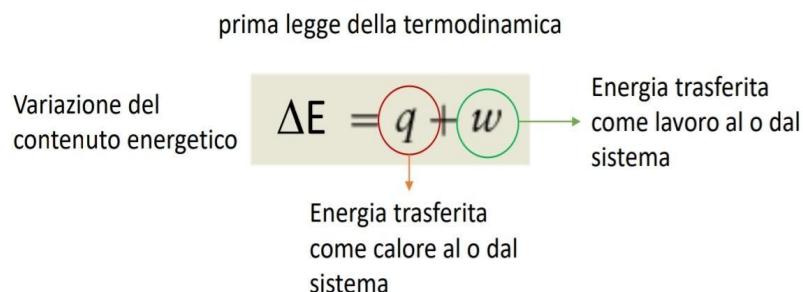
- ha segno **negativo** se tale trasferimento avviene dal sistema all'ambiente;
- ha segno **positivo** se tale trasferimento avviene dall'ambiente al sistema

Consideriamo un gas contenuto in un cilindro munito di pistone : se ad un certo istante il gas viene compresso il sistema riceve lavoro dall'esterno (+ w) . Se invece ad un altro istante il gas si espande , il sistema compie lavoro sull'esterno (- w) . Così pure , se ad un dato istante il gas si riscalda , il sistema riceve calore dall'esterno (+ q) , se invece ad un altro istante si raffredda , il sistema cede calore (- q )

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Sia il calore che il lavoro sono modi in cui l'energia è trasferita tra il sistema e l'ambiente e possono essere considerati come energia in transito. Questa variazione di energia interna,  $\Delta E$  (o  $\Delta U$ ), di questi sistemi è data dalla somma dei due contributi. Questa affermazione, chiamata **primo principio della termodinamica**, ha la forma matematica

Chimica generale ed inorganica  
Matilde Mirandola  
Lezione 13/11/2023 (seconda parte)  
Prof. Petra Martini



L'equazione che descrive il primo principio della termodinamica ci ricorda che la variazione del contenuto energetico del sistema che chiamiamo energia interna è dettata solo dalle componenti  $q$  e  $w$  che corrispondono ai due modi per trasferire energia dal sistema all'ambiente e viceversa : tramite trasferimento di calore ( $q$ ) oppure tramite trasferimento di lavoro ( $w$ ).

Possiamo considerare la prima legge della termodinamica come una versione del PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA. Questa equazione ci ricorda che l'energia può essere trasferita dal sistema all'ambiente, non può essere né creata né distrutta ma solo trasferita sotto forma di trasferimento di  $q$  o di  $w$ .

In un sistema isolato come lo è l'universo l'energia può essere SOLO trasferita dal sistema all'ambiente e viceversa, non possiamo però creare nuova energia e non possiamo distruggere energia esistente. All'interno dell'universo l'energia che si trova all'interno deve essere conservata. La quantità di calore allora persa dal sistema deve essere uguale alla quantità di calore acquisita dall'ambiente e la quantità di lavoro fatto dal sistema deve essere uguale alla quantità di lavoro subito dall'ambiente e viceversa.

In qualunque processo, il calore *ceduto* al sistema è *rimosso dall'ambiente*, e quindi:

$$q_{\text{sis}} = -q_{\text{amb}}$$

Allo stesso modo, il lavoro compiuto *sul* sistema è fatto *dall'ambiente*, quindi:

$$w_{\text{sis}} = -w_{\text{amb}}$$

Sommendo queste due relazioni ed utilizzando il primo principio, si ha:

$$\Delta E_{\text{sis}} = q_{\text{sis}} + w_{\text{sis}} = -q_{\text{amb}} - w_{\text{amb}} = -(q_{\text{amb}} + w_{\text{amb}}) = -\Delta E_{\text{amb}}$$

$$\Delta E_{\text{sis}} = -\Delta E_{\text{amb}}$$

Pertanto, le variazioni di energia del sistema e dell'ambiente hanno lo stesso valore, ma segno opposto. La variazione dell'energia totale dell'universo termodinamico (sistema più ambiente) è quindi:

$$\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{amb}} = 0$$

Quando il q del sistema è positivo vuol dire che è un calore assorbito dal sistema e quindi ceduto dall'ambiente. In qualunque processo abbiamo un trasferimento di calore dall'ambiente al sistema la quantità di calore acquistato dal sistema (+) deve essere uguale in valore assoluto alla quantità di calore perso dall'ambiente e quindi gli associamo un segno (-).

Allo stesso modo il lavoro compiuto sul sistema dall'ambiente quindi sarà un lavoro positivo deve essere uguale al lavoro in valore assoluto al lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema. Se ci mettiamo dal punto di vista del sistema abbiamo il lavoro subito dal sistema che avrà un valore positivo e il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema avrà un valore negativo ma in valore assoluto (in modulo) questi valori devono essere uguali ma di segno opposto.

Se andiamo a sostituire queste due uguaglianze nella definizione di variazione di energia interna dal punto di vista del sistema vediamo che per definizione della prima legge della termodinamica:

la variazione dell'energia interna del sistema deve essere uguale alla q assorbito dal sistema + la w subita dal sistema per queste due uguaglianze la q acquisita dal sistema è uguale a -q persa dall'ambiente e trasferita al sistema e la w subita dal sistema è uguale a -w compiuta dall'ambiente sul sistema.

$$\Delta E_{\text{sis}} = q_{\text{sis}} + w_{\text{sis}} = -q_{\text{amb}} - w_{\text{amb}} = -(q_{\text{amb}} + w_{\text{amb}}) = -\Delta E_{\text{amb}}$$

$$\Delta E_{\text{sis}} = -\Delta E_{\text{amb}}$$

La variazione di energia interna del sistema deve essere esattamente uguale in modulo ma opposto il segno alla variazione di energia interna dell'ambiente.

Possiamo quindi descrivere che la variazione dell'energia subita dal sistema è uguale alla variazione di energia compiuta dall'ambiente sul sistema.

L'evoluzione dell'equazione relativa al primo principio della termodinamica è la seguente:

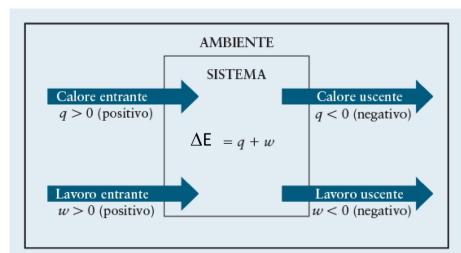
$$\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{sis}} + \Delta E_{\text{amb}} = 0$$

(L'universo comprende sistema e ambiente)

Questa equazione ci dice che non abbiamo variazione di energia dell'universo e quindi l'energia totale rimane costante. È presente una variazione dell'energia del sistema e dell'ambiente ma sono due variazioni uguali in modulo ma opposte in segno per cui si annullano nel momento in cui andiamo a valutare la variazione dell'energia dell'universo.

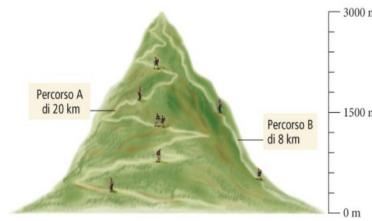
L'energia interna comprende sia l'energia cinetica (relativa al moto delle particelle) che l'energia potenziale (relativa alla posizione).

L'energia interna è una **FUNZIONE DI STATO** vuol dire che è indipendente dal percorso, dalla modalità in cui questa energia viene trasferita ma dipende soltanto dallo stato finale e iniziale dell'energia del sistema.



Es. Se dobbiamo scalare una montagna e abbiamo due percorsi: un percorso ripido e breve di 8 km e un percorso lungo e meno ripido di 20 km. Abbiamo un'energia raggiunta alla vetta che sarà diversa da quella che avevamo in partenza. L'energia interna è una FUNZIONE DI STATO perché a prescindere da quale percorso ho intrapreso per raggiungere la vetta, il dislivello che ho compiuto sarà sempre dato dell'altezza che ho raggiunto meno l'altitudine da cui sono partito. Avrò sempre compiuto un dislivello di 3000 m indipendentemente dal percorso che scelgo. Il dislivello è una funzione di stato. La variazione di energia interna è data solo dalla differenza tra l'energia finale del sistema e l'energia iniziale.

Una funzione di stato  
Il cambiamento di altitudine dipende solo dalla differenza tra il valore iniziale e quello finale, non dal percorso seguito.



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

$$\rightarrow 3000m - 0m$$

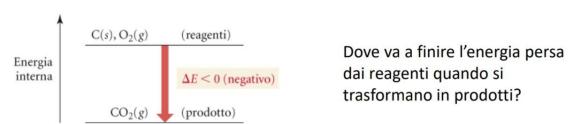
Che questa energia sia stata tutta trasferita sotto forma di calore oppure in parte sotto forma di calore e in parte sotto forma di lavoro oppure è stato trasferito un eccesso di energia sotto forma di calore e poi è stato acquistato un po' di energia sotto forma di lavoro per l'energia interna questo è indifferente.

Il percorso che io ho compiuto per arrivare dallo stato iniziale a quello finale alla variazione di energia interna non gli interessa. Alla variazione di energia interna interessa solo l'energia iniziale e l'energia finale.

Per iniziale e finale in una reazione chimica intendiamo l'energia posseduta dai prodotti meno l'energia posseduta dai reagenti.

In questo esempio abbiamo la formazione dell'anidride carbonica partendo dai suoi elementi costituenti carbonio e ossigeno. È presente una variazione di energia negativa. Come viene trasferita l'energia tra il sistema e l'ambiente la variazione dell'energia interna non c'è lo dice. Ci dice soltanto che avviene una cessione di energia dal sistema all'ambiente. La quantità di energia persa dal sistema nella reazione che va dai reagenti C e O ai prodotti CO<sub>2</sub> deve essere uguale alla quantità di energia acquistata dall'ambiente. L'energia persa finisce dispersa nell'ambiente come non lo sappiamo.

Es.



Dove va a finire l'energia persa dai reagenti quando si trasformano in prodotti?

Se il sistema è costituito da reagenti e prodotti:



L'energia è ceduta all'ambiente  
 $\Delta E_{sist} = -\Delta E_{amb}$

## ENTALPIA $H = E + PV$

Un'altro concetto sulla variazione di energia trasferita sotto forma di calore è il caso in cui questo trasferimento avviene a **pressione costante**. Quando il calore è scambiato dal sistema all'ambiente in condizione di pressione costante possiamo definire questa nuova entità termodinamica ENTALPIA.

L'entalpia  $H$  è data per definizione della somma dell'**energia interna del sistema** più la **pressione** per il **volumen**.

L'entalpia è una **funzione di stato** quindi quando andiamo a valutare la variazione di entalpia andremo a vedere qual è la variazione entalpia tra il sistema finale e sistema iniziale e non ci verrà spiegato esattamente questo processo come avviene.

In condizione di pressione costante possiamo definire la variazione di energia interna come dipendente solo dal calore e dal lavoro. La  $p$  messa a pedice sta a indicare che questi due trasferimenti di energia avvengono in condizione di pressione costante

In condizioni di  $p=\text{cost}$

$$\Delta E = q_p + w_p$$

Sé l'unica modalità di lavoro che avviene nel sistema è il lavoro di espansione allora questo  $V-P$  può essere uguagliato a quello che è lavoro di pressione-volume che è dato dalla pressione per la variazione di volume. Il meno è perché abbiamo definito che essendo un lavoro di espansione, un lavoro compiuto dal sistema verso l'ambiente ha segno meno.

Quindi la formula  $\Delta E = qp - P\Delta V$  la possiamo rimodulare per scrivere  $qp = \Delta E + P\Delta V$ . C'è una certa analogia tra questa e l'equazione utilizzata per descrivere entalpia. Quindi se dell'entalpia andiamo a valutare la variazione di entalpia allora avremo che  $H$  diventa  $\Delta H$  e la variazione di entalpia  $\Delta H$  sarà data dalla  $\Delta E + P\Delta V$  e quindi ancora più, l'analogia con la relazione precedente in cui andavamo a definire la quantità di calore trasferito a pressione costante è uguale infatti a  $\Delta E + P\Delta V$  e anche  $\Delta H$  è esattamente uguale  $\Delta E + P\Delta V$ . Possiamo quindi concludere che  $\Delta H$  è esattamente la quantità di calore trasferito a pressione costante.

Per una reazione chimica quindi la  $\Delta H$  è la quantità di calore trasferito, assorbito o ceduto dal sistema in condizione di pressione costante. Entalpia ci aiuta a distinguere due tipologie di reazione:

**Reazioni endotermiche** dove per reazione endotermica è una reazione che assorbe calore dall'esterno. Abbiamo un trasferimento di calore dall'ambiente verso il sistema. A queste reazioni dove il calore in condizione di pressione costante è un calore assorbito dal sistema quindi positivo è associato a un  $\Delta H > 0$ . Ad esempio il ghiaccio istantaneo al suo interno avviene una reazione nel momento in cui lo schiacciamo, in realtà mettiamo dei reagenti in connessione che reagiscono tra loro in una reazione endotermica. È una reazione che assorbe calore sottraendolo dal nostro corpo. Il calore passa dal corpo caldo che è l'atto contuso al sacchetto con dentro il ghiaccio istantaneo.

**Reazione esotermica** quando abbiamo la cessione di calore verso l'ambiente esterno. Per tutte quelle reazioni che liberano calore nell'ambiente circostante avremo un  $\Delta H < 0$ . La combustione è una reazione esotermica, è una reazione che produce calore.

Se l'unico tipo di lavoro è $P-V$	$= q_p - P\Delta V$
Posso scrivere	$q_p = \Delta E + P\Delta V$
L'ENTALPIA è definita come	$H = E + PV$
La Variazione di Entalpia	$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$
pertanto	$\Delta H = q_p$

- $\Delta H > 0$  : La reazione assorbe calore dall'ambiente circostante  
=> **REAZIONE ENDOTERMICA**
- $\Delta H < 0$  : La reazione libera calore nell'ambiente circostante =>  
**REAZIONE ESOTERMICA**

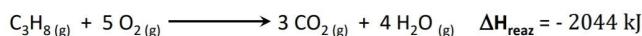


Le nostre reazioni chimiche sono accompagnate che siano esotermica o endotermica da  $\Delta H$  tra l'entalpia dei prodotti e l'entalpia dei reagenti. Possiamo definire per ciascuna reazione una  $\Delta H$  di quella reazione ed è specifica di quella reazione.

- Le reazioni chimiche sono accompagnate da variazioni di entalpia
- La variazione di entalpia per una reazione chimica ( $\Delta H_{\text{reaz}}$ ) è la quantità di calore generato o assorbito per svolgere la reazione
- L'entalpia è una proprietà estensiva, quindi il valore di  $\Delta H_{\text{reaz}}$  dipende dalle quantità stochiometriche di reagenti e prodotti che prendono effettivamente parte alla specifica reazione

### Es. Reazione di combustione del propano.

Es. Combustione del propano:



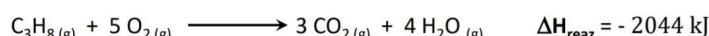
Ciò significa che si liberano 2044 kJ di calore quando 1 mol di  $\text{C}_3\text{H}_8$  e 5 mol di  $\text{O}_2$  reagiscono completamente

In queste condizioni ( $p=\text{cost}$ , e unico lavoro P-V) la variazione di entalpia è uguale all'energia trasferita in forma di calore a  $p \text{ cost}$

È una reazione bilanciata a cui sono associati i corretti coefficienti stochiometrici per la conservazione della massa e della carica. A questa reazione è stata associata ovviamente sperimentalmente un  **$\Delta H$  di reazione** che è uguale a **-2044J** (il meno perché l'energia sotto forma di calore a pressione costante è in uscita dal sistema verso l'ambiente). Quindi è energia **ceduta** dal sistema all'ambiente sotto forma di **calore a pressione costante**.

Questa energia è l'energia che viene liberata da 1 mole di propano che reagisce con 5 moli di ossigeno per formare 3 moli di anidride carbonica e 4 moli d'acqua. Se ci troviamo in condizioni diverse da questa, quindi non abbiamo più una mole di propano, il  $\Delta H$  sarà un valore differente perché essendo una proprietà estensiva dipenderà dalle quantità stochiometriche che abbiamo realmente dei reagenti e dei prodotti. Questa possiamo definire essere la  $\Delta H$  della reazione di combustione del propano di quando 1 mole di propano  $\text{C}_3\text{H}_8$  brucia a contatto con 5 moli di ossigeno  $\text{O}_2$ .

Es. Una bombola di GPL in un barbecue contiene 13.2 kg di propano,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Calcolare il calore (in kJ) associato alla combustione completa di tutto il propano nella bombola.



Massa molare  $\text{C}_3\text{H}_8 = 44.09 \text{ g/mol}$   
 1 mol  $\text{C}_3\text{H}_8 : -2044 \text{ kJ}$  (dall'equazione bilanciata)  
 1000 g = 1 kg

$$\text{mol C}_3\text{H}_8 \text{ nella bombola} = \frac{(13.2 \cdot 1000) \text{ g}}{44.09 \text{ g/mol}} = 299.39 \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol C}_3\text{H}_8 : -2044 \text{ kJ} = 299.39 \text{ mol C}_3\text{H}_8 : x$$

$$x = -611953 \text{ kJ} \approx -6.12 \times 10^5 \text{ kJ} \rightarrow \text{Valore negativo, come atteso per una reazione che sviluppa calore (reazione esotermica)}$$

Per prima cosa dobbiamo andare a vedere 13,2 kg di propano a quante moli corrispondono. Facendo il rapporto tra 13200 g e 44,09 g/mol che corrisponde alla massa molare troviamo che nella bombola di Gpl sono presenti 299,39 moli di propano.

Sappiamo -2044 kJ è il  $\Delta H$  di reazione liberato da una mole di propano.

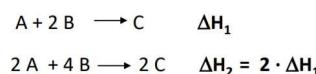
Per capire quanto è  $\Delta H$  liberato da una reazione di combustione di 299,39 moli di propano basta impostare una proporzione. Se una mole libera -2044 kJ di calore, 299,39 moli libera  $-6,12 \times 10^5$  kJ. La combustione è una reazione esotermica che produce calore quindi il calore viene trasferito dal sistema all'ambiente e quindi  $\Delta H$  sarà negativo.

## PROPRIETÀ DEL $\Delta H$ DI REAZIONE

- Proprietà estensiva** se abbiamo una reazione bilanciata con i valori stochiometrici giusti alla quale è associato un  $\Delta H_1$  essendo una proprietà estensiva e quindi dipende dalle quantità stochiometriche dei reagenti e dei prodotti e quindi dal numeri di moli se noi moltiplichiamo per un fattore due tutti i coefficienti stochiometrici della reazione anche il  $\Delta H$  della reazione dovrà essere moltiplicato per un fattore 2.

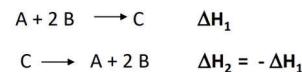
- L'entalpia è una proprietà estensiva =>

- ① Se un'equazione chimica viene moltiplicata per uno stesso fattore, allora anche  $\Delta H_{\text{reaz}}$  va moltiplicato per tale fattore



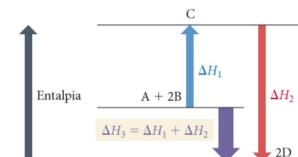
- L'entalpia è una funzione di stato =>

- ② Se la direzione di un'equazione chimica viene invertita,  $\Delta H_{\text{reaz}}$  cambia di segno

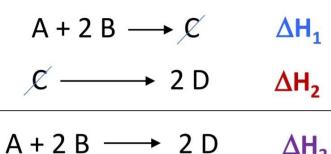


- Funzione di stato** per cui una reazione scritta in un verso quindi A e B sono i reagenti che si trasformano nei prodotti C se andiamo a vedere la reazione che avviene nel verso opposto quindi nella decomposizione di C nei suoi costituenti A e B il  $\Delta H$  della decomposizione sarà uguale a  $-\Delta H$  della formazione della reazione di formazione del prodotto. Abbiamo invertito i reagenti con i prodotti, abbiamo invertito lo stato finale con lo stato iniziale per cui il  $\Delta H$  che era associato alla prima reazione, una volta che questa reazione la inverti il valore del  $\Delta H$  rimarrà uguale ma avrà segno opposto.

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



- Legge di HESS** definisce che: se noi abbiamo una reazione che avviene in due step, può essere scomposta in più passaggi. Avremo una prima reazione che è  $A+2B \rightarrow C$  e a questa reazione è associato un  $\Delta H_1$  di seguito C subisce una trasformazione infatti  $C \rightarrow 2D$  e a questa seconda reazione è associato un'altra variazione di entalpia di questa seconda reazione che va dai reagenti C ai prodotti 2D allora la  $\Delta H$  della reazione finale che partirà quindi dai reagenti della prima reazione è finirà con i prodotti della seconda sarà la somma dei  $\Delta H$  delle due semireazioni.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Per le  $\Delta H$  di reazione sono stati associati dei **valori misurati in condizioni standard** per condizioni standard intendiamo:

**Stato standard** (indicato con °)

- ✓ Per un gas: Gas puro a  $p = 1$  atm
- ✓ Per un liquido o un solido: Sostanza pura nella sua forma più stabile a  $p = 1$  atm e  $T = 25^\circ\text{C}$
- ✓ Per una sostanza in soluzione: Soluzione a concentrazione 1 M

$$\text{conc } [M] = \frac{n \text{ mol}}{\text{vol } [L]} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol/L}$$

In queste condizioni standard possiamo associare delle **entalpie standard** alle varie reazioni con delle considerazioni.

$\Delta_f H^\circ$  con f si intende **ENTALPIA di FORMAZIONE**, sono tutte reazioni che portano alla *formazione di sostanze più complesse* partendo dagli elementi costituenti come nella reazione precedente del carbonio e dell'ossigeno per dare l'anidride carbonica. Per convenzione si è associato un valore di  $\Delta_f H^\circ$  per gli elementi puri dove sostanzialmente non sono presenti reazioni che li possano produrre perché esistono già in questa forma come ad esempio:

Per i composti il valore  $\Delta_f H^\circ$ : Es: Na(s), H<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g), C(grafite), Br<sub>2</sub>(l)  $\rightarrow \Delta_f H^\circ = 0$

- Per un composto puro:  $\Delta_f H^\circ$  è la variazione di entalpia per la formazione di 1 mol di composto direttamente dai suoi elementi costituivi nei loro stati standard

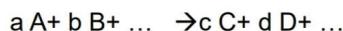
Es: Reazione di formazione del metano: a p = 1 atm e T = 25°C



Note le entalpie standard di formazione dei vari composti, note perché le si trovano tabulate è possibile calcolare l'entalpia di una reazione che prende diversi composti complessi partendo dell'entalpia standard di formazione di tutti i composti coinvolti nella reazione.

Se abbiamo una reazione di un composto A che reagisce con un composto B si trasforma in un composto C e D possiamo calcolare l'entalpia standard di reazione

Per una generica reazione:



E' possibile calcolare l'entalpia di reazione a partire dalle entalpie di formazione dei reagenti e prodotti

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma n \Delta_f H^\circ (\text{prodotti}) - \Sigma n \Delta_f H^\circ (\text{reagenti})$$

$$\Delta_r H^\circ = [c \cdot \Delta_f H^\circ (C) + d \cdot \Delta_f H^\circ (D) + \dots] - [a \cdot \Delta_f H^\circ (A) + b \cdot \Delta_f H^\circ (B) + \dots]$$

Somma delle entalpie di formazione  
dei prodotti pesate per i rispettivi  
coefficienti stechiometrici

Somma delle entalpie di formazione  
dei reagenti pesate per i rispettivi  
coefficienti stechiometrici

Sfruttando questa formula  
possiamo andare a calcolare  
qual'è la quantità di calore  
trasferito all'ambiente o  
dall'ambiente al sistema  
andando a cercare le  
variazioni di energia di questa reazione partendo dalle entalpie standard di formazione di  
ciascun composto oppure possiamo scomporre la reazione applicando la legge di Hess

Oppure "Scomponiamo" la reazione e applichiamo la legge di Hess

STEP 1. Consideriamo solo i reagenti e li "decomponiamo" nei loro elementi costitutivi nello stato standard.

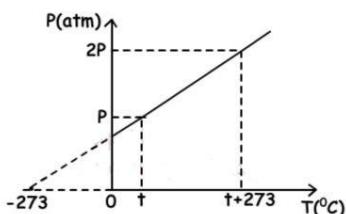
STEP 2. Utilizziamo tali elementi per formare i prodotti (sempre nel loro stato standard).

STEP 3. Sommiamo i due step precedenti applicando la legge di Hess

## LEGGE DI GAY LUSSAC (VOLUME E NUMERO DI MOLI COSTANTI)

Introduciamo la legge di Gay-Lussac che ci espone in che relazione sono la pressione e la temperatura, mantenendo il volume e il numero di moli costanti.

In particolare l'apparato sperimentale è come il precedente, a differenza che il pistone viene fissato e mantenuto a un'altezza costante in modo che il volume del mio campione non possa cambiare. C'è sempre una fonte di calore sotto il mio cilindro, che mi consente di surriscaldare il campione, e un sistema di misurazione della pressione. Gay Lussac ha quindi osservato che esiste una relazione lineare tra pressione lineare e una proporzionalità diretta (all'aumentare della temperatura, aumenta la pressione, mantenendo fisso il volume). Come abbiamo detto precedentemente quando aumentiamo la temperatura aumentano le vibrazioni degli atomi che si trovano all'interno del mio campione e quindi aumentano le collisioni tra le particelle e la superficie del mio contenitore, quindi aumenta la pressione (cioè al forza delle collisioni su un'unità di superficie a volume costante) secondo una legge lineare.



$$\frac{P}{T} = d(\text{costante})^*$$

$$\frac{P_1}{T_1} = d = \frac{P_2}{T_2}$$

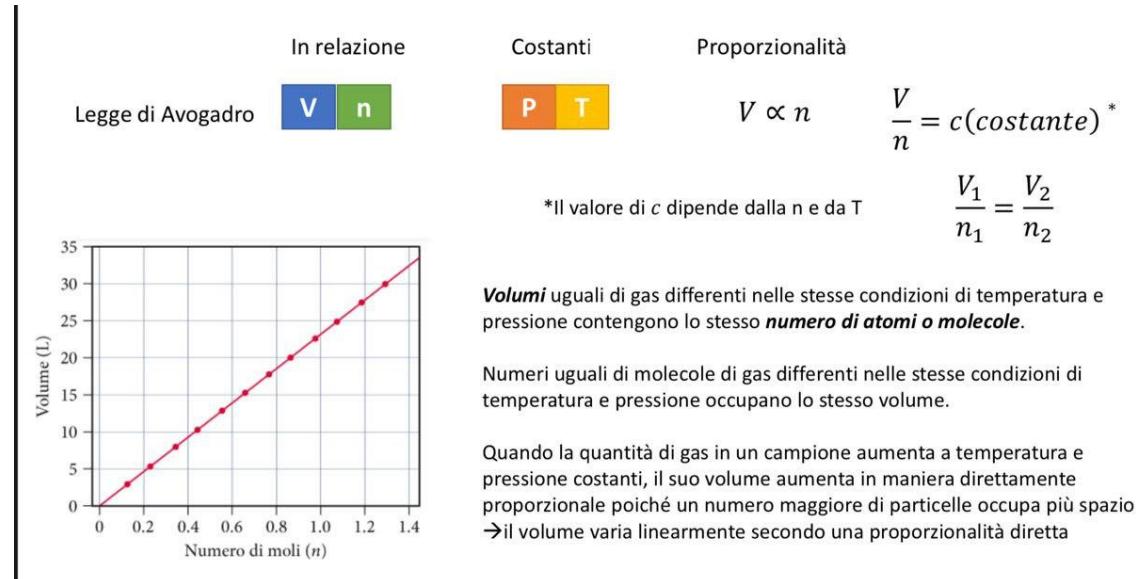
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Osservando il grafico (di tipo pressione su temperatura) la linea interseca l'asse delle X sempre alla stessa temperatura (lo 0 assoluto, cioè la temperatura a cui la pressione di annulla). Come si è fatto per tutte le leggi precedenti, trasferiamo la proporzionalità in un'equazione, dove possiamo portare a sinistra il termine del denominatore ottenendo che il rapporto tra pressione e temperatura è uguale a una costante dipendente dal volume e numero di moli costanti. Se è vera questa relazione, allora a una certa temperatura  $T_1$  noi abbiamo una certa pressione  $P_1$  il cui rapporto è uguale a una costante che sarà la stessa per il rapporto tra una temperatura  $T_2$  e una pressione  $P_2$ . Per questo possiamo dire che  $P_1/T_1 = P_2/T_2$ .

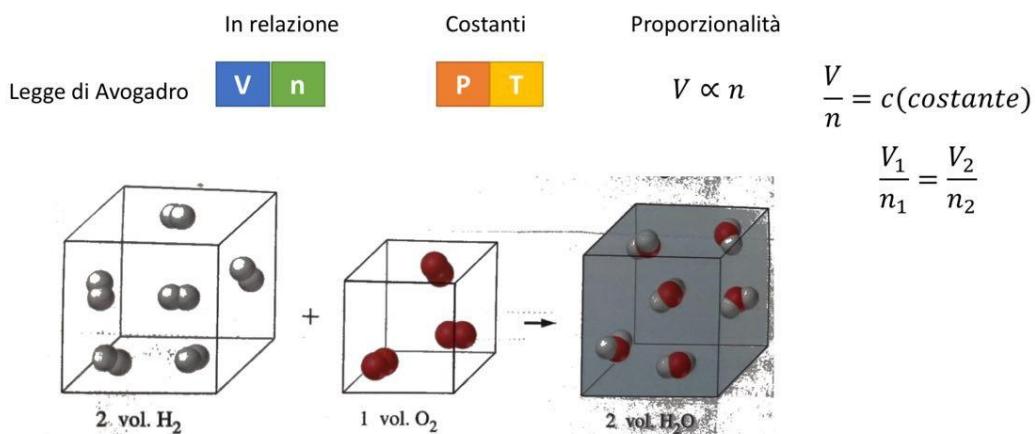
## LEGGE DI AVOGADRO (PRESSIONE E TEMPERATURA COSTANTI)

La legge di avogadro studia in rapporti stanno il volume e il numero di moli, mantenendo costanti pressione e temperatura. In particolare Avogadro ha osservato che volumi uguali di gas differenti, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, hanno lo stesso numero di atomi/molecole. Tale osservazioni può essere fatte in modo inverso. Quando le quantità di gas aumenta, con pressione e temperatura costante, anche il volume del gas aumenterà in maniera proporzionale del nostro gas, poiché il numero di molecole del gas occupano più spazio per tenere pressione e temperatura costante. Il volume varia linearmente secondo

una proporzionalità diretta.



Possiamo dire che il quoziente volume su numero di moli è uguale a una costante C, dipendente da pressione e temperatura.  $V_1/n_1 = V_2/n_2$ .



Osserviamo l'equazione dell'acqua da cui si formano due moli di  $H_2O$  da due moli di  $H_2$  e una mole di  $O_2$ . Le due moli di acqua occupano un volume maggiore rispetto alla mole di ossigeno. Le molecole di acqua che si formano sono due moli e corrispondono esattamente al volume occupato dai due moli di idrogeno (e non la somma del volume dell'idrogeno e della mole di ossigeno). Stesse numeri di molecole, di gas differenti, occupano lo stesso numero di volume.

### LEGGE DEI GAS PERFETTI

Mettiamo insieme tutte le leggi descritte per poter tirare fuori una legge che soddisfi tutte le relazioni di proporzionalità diretta e indiretta che abbiamo trovato con queste leggi.

	P	V	T	n	
	In relazione	Costanti	Proporzionalità		
Legge di Boyle	V P	T n	$V \propto 1/P$	$PV = a$	
Legge di Charles	V T	P n	$V \propto T$	$\frac{V}{T} = b$	$V \propto \frac{nT}{P}$
Legge di Avogadro	V n	P T	$V \propto n$	$\frac{V}{n} = c$	
Legge di Gay Lussac	P T	V n	$P \propto T$	$\frac{P}{T} = d$	

$$V = \frac{RnT}{P}$$

Basandoci sulle prime tre, che hanno tutti la proporzionalità del volume in relazione con temperatura, pressione e numero di moli costanti. Otteniamo quindi che il volume deve essere inversamente proporzionale alla pressione e direttamente proporzionale a numero di moli e temperatura. Tale legge soddisfa anche la quarta proporzionalità che dice che la pressione deve essere direttamente proporzionale alla temperatura. Per passare da una proporzionalità a un'equazione bisogna prendere tutte quelle costanti e unirle sotto un'unica altra costante: R (che comprende a, b, c, d) che ci definisce la legge per cui  $V = nRT/P$ . Dove R è la costante dei gas ideali che ha come unità di misura  $L \times atm/mol \times K$ . La legge enunciata prima si chiama legge dei gas ideali e definisce il comportamento dei gas ideali (i gas che possono andare a volume zero, cosa che nei gas reali non può succedere) e risponde abbastanza bene anche per i gas reali. L'unità di misura della legge dei gas ideali può essere anche espressa in modo diverso tra cui:

## \*Quattro comuni valori di R

0.082057 L atm mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

62.364 L Torr mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

8.3145 m<sup>3</sup> Pa mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

8.3145 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

## APPLICAZIONI DELLA LEGGE DEI GAS

Dalla legge dei gas noi possiamo estrapolare diverse informazioni in particolare, quando ci poniamo in condizioni standard (per cui si intende alla temperatura di 0°C /273 K e alla pressione di 1atm):

### -Volume molare

lo stesso numero di particelle occupa lo stesso volume. Una mole di gas di elio o una mole di gas metano, occuperanno sempre lo stesso volume che sarà il volume molare (il volume di una mole di gas):  $V(m) = nRT/P = 1 \text{ mol} \times 0.08206(\text{Latm/molK}) \times 273 \text{ K} / 1 \text{ atm} = 22.4 \text{ L}$ .

### -Massa Molare

Se ho un campione di gas incognito, posso andare a calcolare la massa molare. Il numero di moli infatti è uguale alla massa di tale campione diviso la massa molare. Se sostituiamo questa equazione nella legge dei gas ideali abbiamo che  $PV = mRT/MM \rightarrow MM = mRT/PV$ .

### -Densità

La densità è una massa (in grammi) su volume (in litri), se noi la massa la esprimiamo in funzione del numero di moli e della massa molare possiamo sostituire. Sappiamo anche che il rapporto tra il numero di moli e il volume è uguale al rapporto tra la pressione e la temperatura moltiplicata per il costante dei gas ideali (dalla legge dei gas ideali):

$$d = m/V \rightarrow d = n \times MM / V = (n/V) \times MM \rightarrow d = P \times MM / RT.$$

Notiamo che la densità di un gas è direttamente proporzionale alla pressione (maggiore è la pressione maggiore è la densità) ed è inversamente proporzionale alla temperatura( più grande è la temperatura più piccola è la densità). Più è grande la massa molare maggiore è la densità del gas.

La densità di una mole di sostanza in condizioni standard sarà uguale alla massa molare diviso il volume molare. (d in STP = MM/V(m)).

## MISCELE DI GAS

L'aria è una miscela di gas, che al suo interno ha diverse specie di gas.

### -Legge di dalton

La legge di Dalton ci dice che la pressione totale di una miscela di gas ideale è uguale alla somma di pressioni esercitata da ogni gas se fosse solo in quel contenitore.

Prendiamo un contenitore di ossigeno a 2 atm e una bombola di azoto a 3 atm, se noi uniamo questi due gas, la pressione di questa miscela sarà data dalla pressione dell'ossigeno (2 atm) e quella dell'azoto (3atm), perciò 5 atm.

Le pressioni dei singoli campioni possono essere trovate dalla legge dei gas ideali, poi le varie pressioni si sommano per trovare una pressione totale.

$$P(a) = n(a) \times RT/V$$

$$P(b) = n(b) \times RT/V$$

$$P(\text{tot}) = P(a) + P(b) = (n(a) \times RT/V) + (n(b) \times RT/V) = RT/V \times (n(a) + n(b)) \rightarrow P(\text{tot}) = n \times RT/V$$

### -Frazione molare

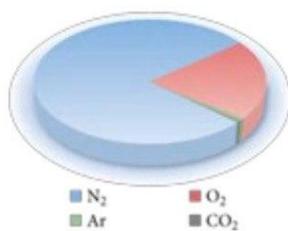
E' il numero di moli di un determinato gas in una miscela, rispetto al numero totali di moli in tutta la miscela. Dividiamo la pressione del singolo gas per la pressione totale della miscela:  $P(a)/P(\text{tot}) = (n(a) \times RT/V) / (n(\text{tot}) \times RT/V)$  – semplifichiamo →  $P(a)/P(\text{tot}) = n(a)/n(\text{tot}) = X(a)$ .

$X(a)$  = la frazione molare.

La pressione parziale di un componente della miscela sarà dato dalla frazione molare moltiplicata per la pressione totale della miscela.

Esempio:

### Miscele di gas Ideali: la Frazione Molare



Gas	% in volume
Azoto (N <sub>2</sub> )	78
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	21
Argon (Ar)	0.9
Diossido di carbonio (CO <sub>2</sub> )	0.04

$$\text{volume\% } N_2 = \frac{V_{N_2}}{V_{\text{tot}}} \times 100\% = 78\%$$

$$X_a = \frac{n_a}{n_{\text{tot}}}$$

$$P_a = X_a P_{\text{tot}}$$

Per i gas, la frazione molare di un componente è equivalente a →  $X_a = \frac{\text{volume\% } a}{100}$

Nell'aria a 1.00 atm:

$$X_{N_2} = \frac{\text{volume\% } N_2}{100} = \frac{78}{100} = 0.78$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_{\text{tot}} = 0.78 \times 1.00 \text{ atm} = 0.78 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_{\text{tot}} = 0.21 \times 1.00 \text{ atm} = 0.21 \text{ atm}$$

$$P_{\text{tot}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} = 0.78 + 0.21 + 0.009 \cong 1 \text{ atm}$$

### ESERCIZIO

Qual'è il volumne occupato da 13.7 g di Cl<sub>2</sub>(g) a 45°C e 745 mmHg

↓      ↓      ↓  
m      T      V

PV=nRT → legge dei gas ideali

R=0.0821 atmL/Kmol → costante dei gas ideali

T → 0°C=273.15K → [45°C+273.15=318.15K] → conversione da °C a K

P → 1atm=760mmHg → [745/760=0.980atm] → conversione da mmHg a atm

n → n=m/MM=13.7g/70.91g/mol=0.193 mol Cl<sub>2</sub>

massa molecolare

$$V \rightarrow ? V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.913 \text{ (mol)} \times 0.0821 \left( \frac{\text{atmL}}{\text{Kmol}} \right) \times 318.15 \text{ (K)}}{0.980 \text{ (atm)}} = 5.14 \text{ L}$$

forormula inversa  
della legge di gas  
ideale

## Esercizi Gas

## GAS IDEALI

$$PV = nRT \quad R = 0,0821 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}$$

①  $P = ? \text{ atm}$

$1 \cdot 10^{20}$  molecole di  $\text{N}_2$

$$V = 3,05 \text{ mL} \rightarrow 0,305 \text{ L}$$

$$T = 175^\circ\text{C} \rightarrow 448,15^\circ\text{K}$$

$$n = \frac{1 \cdot 10^{20} \text{ molecole}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 0,166 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,166 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ atm} \cdot 448,15 \text{ K}}{0,305 \text{ L}} = 0,0175 \text{ atm}$$

In questo caso non conosciamo il gas, Un gas di 0,42 Kg occupa un volume di 115mL a 66°C e 745 mmHg. Indicare qual è la massa molare del gas.

②  $m = 0,42 \text{ kg} \rightarrow 420 \text{ g}$

$$V = 115 \text{ mL} \rightarrow 0,115 \text{ L}$$

$$T = 66^\circ\text{C} \rightarrow 339,15^\circ\text{K}$$

$$P = 745 \text{ mmHg} \rightarrow \frac{745}{760} = 0,98 \text{ atm}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,98 \cdot 0,115}{0,082 \cdot 339,15} = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$MM = \frac{g}{n} = \frac{420}{4,05 \cdot 10^{-3}} = 103,77 \text{ g/mol}$$

Una miscela di gas in un contenitore da 1,55 L a 25°C è composto da 10g di Ne e 10g di Ar. Calcola la pressione parziale del Ne e quella dell'Ar.

②

$$V = 1,55 \text{ L} \\ T = 25^\circ\text{C} \rightarrow 298,15 \text{ K}$$

$$10 \text{ g Ne} \rightarrow n_{\text{Ne}} \\ 10 \text{ g Ar} \rightarrow n_{\text{Ar}}$$

$$P_{\text{Ne}} ?$$

$$P_{\text{Ar}} ?$$

$$n_{\text{Ne}} = \frac{g}{M_M} = \frac{10}{20,188} = 0,496 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ar}} = \frac{10}{39,958} = 0,250 \text{ mol}$$

$$n_{\text{TOT}} = n_{\text{Ne}} + n_{\text{Ar}} = 0,746 \text{ mol}$$

$$x_{\text{Ne}} = \frac{0,496}{0,746} = 0,665$$

$$x_{\text{Ar}} = \frac{0,250}{0,746} = 0,335$$

$$P_{\text{TOT}} = P_a + P_b + P_c + \dots$$

$$x_a = \frac{n_a}{n_{\text{TOT}}}$$

$$x_a = \frac{P_a}{P_{\text{TOT}}}$$

$$P_a = x_a P_{\text{TOT}}$$

$$P_a = x_a P_{\text{TOT}}$$

$$P_{\text{TOT}} = n_{\text{TOT}} \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{TOT}} = \frac{0,746 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{1,55} = 11,79 \text{ ATM}$$

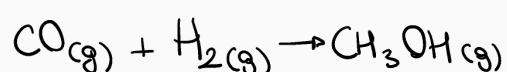
$$P_{\text{Ne}} = X_{\text{Ne}} P_{\text{TOT}} = 0,665 \cdot 11,79 = 7,82 \text{ ATM}$$

$$P_{\text{Ar}} = X_{\text{Ar}} P_{\text{TOT}} = 0,335 \cdot 11,79 = 3,95 \text{ ATM}$$

Andiamo a fare delle considerazioni sui gas all'interno dei calcoli stechiometrici di una reazione quando la reazione presenta delle specie in forma gassosa.

In questo esercizio viene richiesto il volume di  $H_2$  necessario per sintetizzare 35,7g di metanolo sapendo che la sintesi avviene alla temperatura di 355°K e alla pressione di 0,97 atm.

Metanolo



$$V(H_2) = ?$$

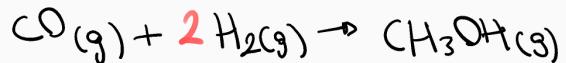
$$35,7 \text{ g } CH_3OH$$

$$T = 355 \text{ K}$$

$$P = 0,97 \text{ ATM}$$

STECHIOMETRIA + GAS

① BILANCIO



$$② n = \frac{g}{M} = \frac{35,7 \text{ g}}{32,05 \text{ g/mol}} = 1,11 \text{ mol di } CH_3OH$$

$$2 : 1 = X \text{ mol } H_2 : 1,11 \text{ mol } CH_3OH$$

$$\frac{2 \cdot 1,11}{1} = 2,22 \text{ mol } H_2$$

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{2,22 \cdot 0,082 \cdot 355}{0,97} = 66,7 \text{ L}$$

## Stati della materia e Forze intermolecolari

Le forze intermolecolari determinano lo stato fisico della materia, si tratta di forze che avvicinano tra di loro le molecole. Queste forze hanno anche una controparte che è l'**energia cinetica** (vibrazionale) delle molecole. Le molecole possiedono l'energia cinetica sotto forma di **energia termica** e possiedono l'energia potenziale data dalla distanza tra le particelle/molecole. L'energia cinetica data appunto dall'energia sotto forma di calore tenderà ad allontanare le particelle. L'energia potenziale(data dalla posizione) è un'energia di attrazione di particelle. Quando l'energia cinetica prevale sulla potenziale si va verso uno stato meno denso, dove le particelle si allontanano. Quando invece l'energia cinetica posseduta dalle molecole non è sufficiente ad allontanare le molecole per annullare l'attrazione tra di loro saremo a uno stato solido.

Fase	Gas	Liquido	Solido cristallino
	Gas	Liquido	Solido cristallino
densità	bassa	alta	alta
forma	indefinita	indefinita	definita
volume	indefinito	definito	Definito
Int. Interazioni molecolari	debole	moderata	forte

Quando l'energia cinetica non è sufficiente ad annullare l'energia intermolecolare ci troviamo in uno stato cristallino, quindi solido.

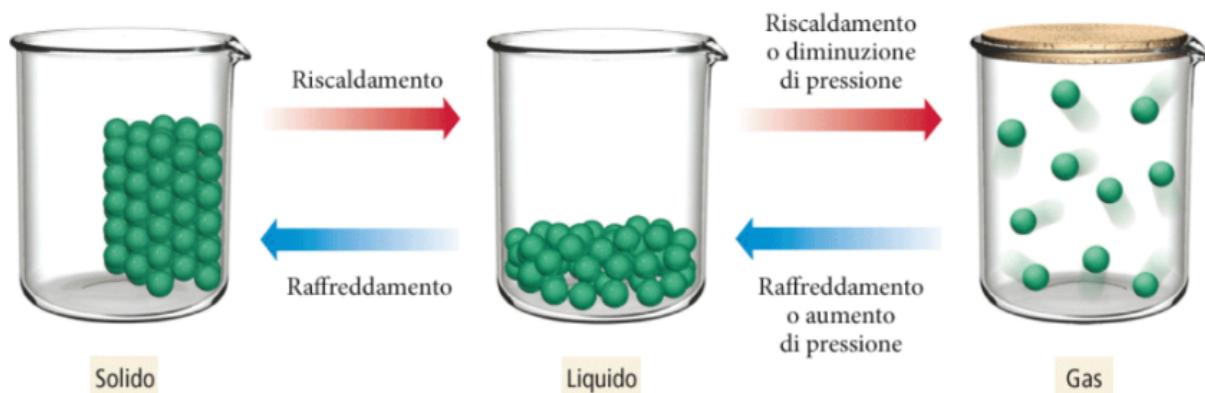
Quando l'energia cinetica è più forte delle energie intermolecolari ci troviamo nello stato gassoso.

Quando le interazioni intermolecolari sono equilibrate si trovano in uno stato intermedio che è quello liquido.

## Passaggi di stato

Si può cambiare stato giocando sull'energia cinetica, vincendo le energie di attrazione tra le molecole, fornendo energia al mio sistema come, ad esempio, sotto forma di calore.

Riscaldando il solido → liquido che a sua volta se viene riscaldato passa allo stato aeriforme.



Se andiamo a sottrarre calore (e quindi energia cinetica) o aumentando la pressione passiamo dallo stato gassoso allo stato liquido e dal liquido al solido.

Questi passaggi di stato sono accompagnati da una **variazione** più o meno grande di **volume**. Di solito con la fusione si ha un piccolo aumento di volume, fatta eccezione per l'acqua, mentre con l'evaporazione si verifica un notevole aumento di volume.

20/11/23  
 Loris Ferla  
 Chimica Inorganica  
 Prof.Petra Martini

## Forze intermolecolari (F.I.)

Sono principalmente 4 e sono di **natura elettrostatica**, dettate dalle posizioni delle molecole (o ioni o atomi) tra di loro:

- forze di Van der Waals: che sono di due tipi
  - 1) forze di dispersione di London
  - 2) interazioni dipolo-dipolo
- Legame idrogeno
- Forze ione-dipolo

A livello di forza di interazione:

Forze ione-dipolo > Legame idrogeno > Interazioni dipolo-dipolo > Forze di London

Le forze intermolecolari intervengono tra molecole

Anche le più forti forze intermolecolari sono MOLTO PIU' DEBOLI delle forze di legame. Le forze di legame come tra h e o in h<sub>2</sub>o intervengono a una distanza di circa 96 pm. Mentre tra due molecole la distanza in un campione di acqua liquida dovrebbe essere intorno ai 300 pm. Quindi nonostante siano delle forze attrattive tra molecole, sono più deboli perché dipendono dalla distanza.