

Corso di CHIMICA

Lezione 17

Termochimica e Termodinamica

info: claudio.gerbaldi@polito.it





Sommario della lezione

Questa lezione ha lo scopo di descrivere in forma semplice il problema dell'**energia nelle reazioni chimiche**.

Sarà messo in evidenza come **tutte le reazioni** siano accompagnate da **assorbimento o emissione di energia**, normalmente sotto forma di **calore**, e saranno definite alcune grandezze, quali **entalpia, entropia** ed **energia libera** adatte a misurare le variazioni energetiche nelle reazioni chimiche e a definire univocamente la **spontaneità** o meno di una reazione chimica.

1. Alcuni richiami

2. Reazioni esotermiche - endotermiche

3. Entalpia (H)

4. Legge di Hess

5. Spontaneità delle reazioni chimiche

6. Entropia (S)

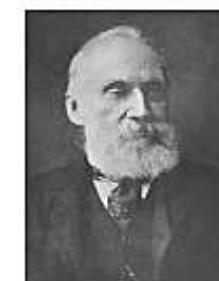
7. Energia libera (G)



James Prescott Joule
(1818 – 1889)



Rudolf Julius Emanuel
Clausius
(1822 – 1888)



Lord Kelvin
William Thomson
(1824 – 1907)



Ludwig Eduard Boltzmann
(1844 – 1906)



Josiah Willard Gibbs
(1839 – 1903)



3 concetti fondamentali: sistema, equilibrio e fase

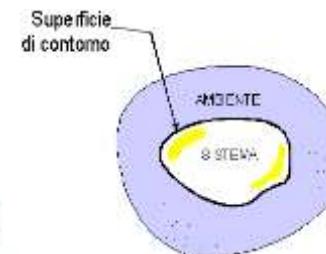
- **Sistema:** la parte del mondo sottoposta ad un particolare studio. Es.: un atomo, una galassia, l'atmosfera terrestre, una beuta, una cellula, un gatto, un campione di minerale
- **Equilibrio:** un sistema è in equilibrio quando le sue proprietà macroscopiche e microscopiche sono costanti in ogni punto.
 - A livello microscopico l'equilibrio è sempre dinamico, ossia è il risultato di processi che avvengono in 'direzioni' opposte
- **Fase:** parte di un sistema separata dal resto del sistema da superfici limitanti. All'equilibrio le proprietà fisiche e chimiche sono eguali in ogni punto della fase.
 - **Attenzione:** in un sistema possono coesistere diverse fasi solide, ad es. zolfo rombico e monoclinio



3 tipi di sistemi: un richiamo

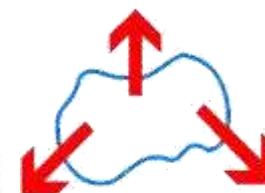
• Sistema isolato:

- Non scambia energia e materia con l'ambiente
- Non è possibile ottenere sistemi sperimentalmente perfettamente isolati



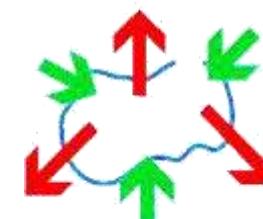
• Sistema chiuso:

- Scambia energia ma non materia con l'ambiente
- È il sistema tipico della chimica, in laboratorio e nell'industria



• Sistema aperto:

- Scambia energia e materia con l'ambiente
- Gli esseri viventi sono sistemi aperti
- In alcuni casi, come con le soluzioni, i sistemi sono considerati chiusi per quanto riguarda le concentrazioni



Una questione importante: gli scambi di informazione

Sistemi ed equilibrio

- Sistema isolato:
 - Raggiunge sempre l'equilibrio
- Sistema chiuso:
 - Raggiunge sempre l'equilibrio dopo che è cessato il flusso di energia (è in equilibrio termico con l'ambiente)
 - Non esistono flussi di energia 'eterni'
- Sistema aperto:
 - Non raggiunge 'mai' l'equilibrio
 - Può ottenere uno stato stazionario



Definizione di sistema in termodinamica

- In termodinamica un sistema è una regione macroscopica dello spazio, distinta dall'intorno (l'ambiente in cui si trova) da superfici limite
- Le superfici possono corrispondere a pareti o a cambiamenti di fase



In questo becker la fase liquida è separata dall'ambiente dalla superficie solida del bicchiere e dalla superficie liquido/atmosfera (fisicamente aperta rispetto all'ambiente)



Termodinamica ed equilibrio

Poniamo ora la nostra attenzione sui **sistemi termodinamici** che possono essere **descritti specificando solo una coppia di coordinate termodinamiche indipendenti** che indicheremo, ad esempio, con i simboli **X** e **Y**.

Si dice che il **sistema si trova nello stato di equilibrio** caratterizzato da ben determinati valori delle coordinate X e Y, **se i valori delle coordinate X e Y non cambiano fino a che non vengano modificate le condizioni esterne**.

L'esistenza o meno di uno stato di equilibrio dipende dalla vicinanza di altri sistemi e dalla natura delle pareti che circondano il sistema.

Le **pareti** possono infatti essere **ADIABATICHE** o **CONDUTTRICI**.

Un sistema termodinamico circondato da pareti adiabatiche è in equilibrio per qualunque coppia di valori delle coordinate termodinamiche.

Una parete adiabatica è una parete che **impedisce gli scambi di calore tra le due facce della parete (solo scambi di lavoro)**, una parete conduttrice ("conduttrice di calore") invece lo permette. Con buona approssimazione puoi pensare alle pareti di un thermos come pareti adiabatiche

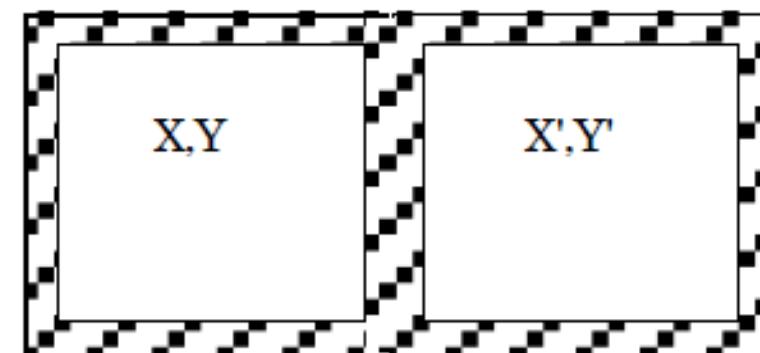




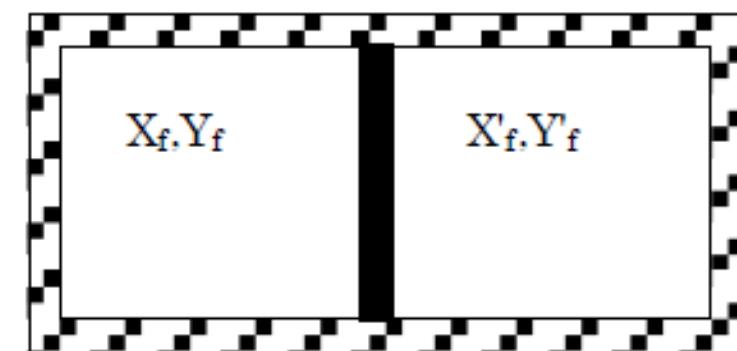
Termodinamica ed equilibrio

Consideriamo ora due sistemi termodinamici A e B isolati dall'ambiente circostante mediante delle pareti adiabatiche, che vengono fatti interagire tra loro attraverso una parete. Si osserva che se la parete è

- adiabatica: allora gli stati dei due sistemi, descritti dalle due coppie di variabili X,Y e X',Y' , possono coesistere come stati di equilibrio per qualunque insieme di valori delle quattro grandezze. (Pareti adiabatiche possono venire realizzate con grossi strati di materiale isolante: fibre di vetro, fogli di polistirolo etc.)
- conduttrice: allora i due sistemi variano le loro coordinate termodinamiche fino a portarsi in un nuovo stato di equilibrio. Quando questo viene raggiunto si dice che i sistemi A e B sono in equilibrio termico tra loro. (Pareti conduttrici possono essere realizzate mediante sottili strati metallici)



Stato finale



L'equilibrio termico è lo stato, caratterizzato da particolari valori delle coordinate termodinamiche, che due o più sistemi raggiungono quando vengono fatti interagire attraverso una parete conduttrice.



Grandezze intensive ed estensive

- Le proprietà intensive sono le proprietà che non dipendono dalla quantità di materia o dalle 'dimensioni' del sistema ma soltanto dalla costituzione e dalle condizioni nelle quali esso si trova. Una proprietà si dice estensiva se dipende dalle dimensioni del sistema.
- La temperatura e la pressione sono esempi di grandezze intensive; viceversa volume, entalpia ed entropia sono grandezze estensive.
 - Se un sistema in esame è costituito dall'acqua in un contenitore, rimuovere acqua varia il volume (estensivo) ma non la temperatura (intensiva)..
- Il valore di grandezze estensive di sistemi composti sarà semplicemente la somma dei valori di ciascun sottosistema. Se il sistema S è composto da n sotto-sistemi si ha che
 - dove E è la proprietà estensiva in esame, ed S_k è ciascun sotto-sistema
$$E(S) = \sum_{k=1}^n E(S_k)$$



Definizione termodinamica di Temperatura

- Una definizione formale della temperatura si può ottenere dallo zeresimo principio della termodinamica:
 - se due sistemi (A e B) sono in equilibrio termico tra loro, e un terzo sistema (C) è in equilibrio termico con il sistema A, allora i sistemi B e C sono anch'essi in equilibrio termico.
 - Lo zeresimo della termodinamica è una legge empirica, cioè è basata sull'osservazione dei fenomeni fisici.
 - Dato che A, B e C sono tutti in equilibrio termico, si può dire che ognuno di questi sistemi condivide un valore comune di qualche proprietà.
 - Possiamo dire che ciascuno di questi sistemi si trova in uno stato termico equivalente ("allo stesso livello") rispetto ad un ordinamento basato sulla direzione del flusso di calore eventualmente scambiato.
 - Il concetto di temperatura esprime proprio questa "scala di ordinamento".





Cos'è la termodinamica ?

La **TERMODINAMICA** si occupa della **trasformazioni energetiche che avvengono fra sistemi e fra sistemi e ambiente esterno**.

- I **sistemi** che interessano sono **macroscopici (proprietà macroscopiche: temperatura, volume, pressione)**
- Non si tiene conto del comportamento delle singole particelle (atomi, molecole) e dei sistemi di particelle che costituiscono i sistemi.

Nei calcoli e nelle spiegazioni sulla termodinamica si impiegano **quantità ben definite, misurabili**.

La termodinamica **non prende in considerazione il tempo** (*lo farà la cinetica...*).

La termodinamica è **indipendente** da qualsiasi ipotesi sulla **natura delle particelle** che costituiscono la materia.

La termodinamica permette di calcolare e prevedere:

- **il valore di grandezze fisiche, stati e comportamenti del sistema**
 - se una reazione chimica può aver luogo oppure no
 - se nella reazione si sviluppa o si assorbe energia





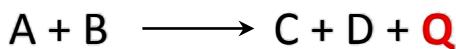
Cos'è la termochimica ?

La **TERMOCHIMICA** è quella parte della chimica che si interessa dell'**applicazione specifica del primo principio della termodinamica (principio di conservazione dell'energia)** allo studio delle reazioni chimiche e alla determinazione dei calori di reazione (**variazioni di entalpia H** che accompagnano una reazione chimica).

Le reazioni chimiche possono essere dei **processi endotermici** oppure **esotermici**, cioè una reazione chimica è accompagnata dall'**assorbimento** o dalla **cessione/sviluppo di calore**.

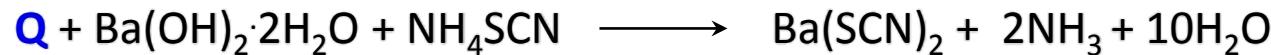
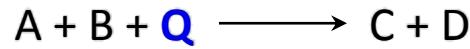
L'**ENERGIA** è la **capacità di compiere lavoro o di liberare calore**.

Una **reazione** si dice **esotermica** (esoergonica, esoenergetica) quando viene **liberato calore**



Q = calore

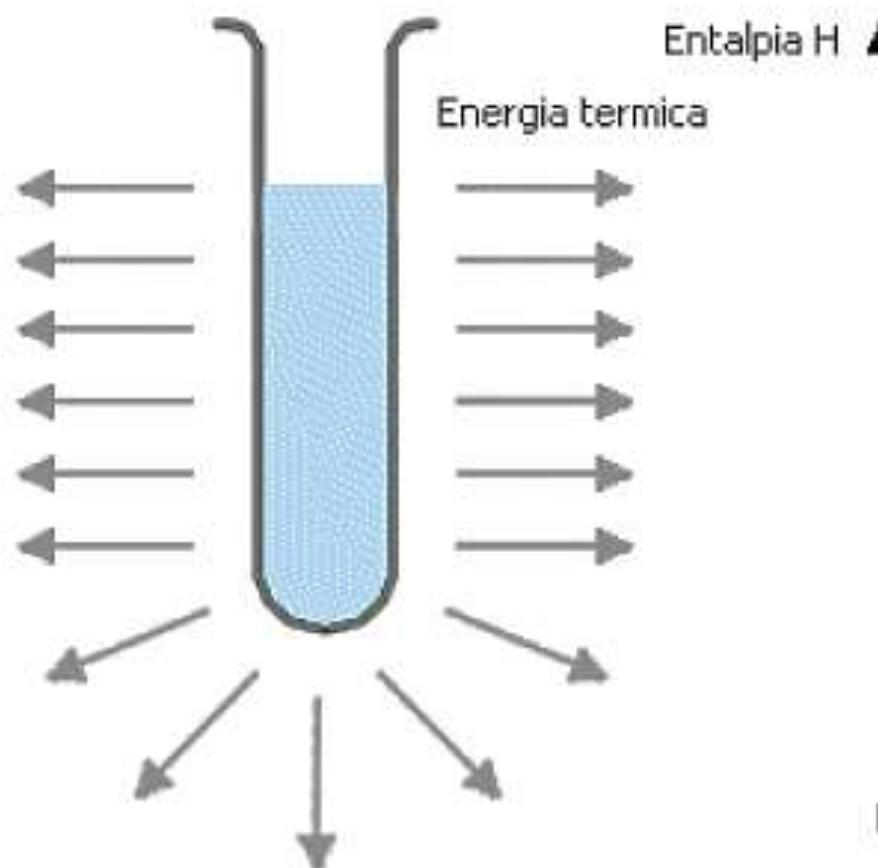
Una **reazione** si dice **endotermica** quando viene **assorbito calore**



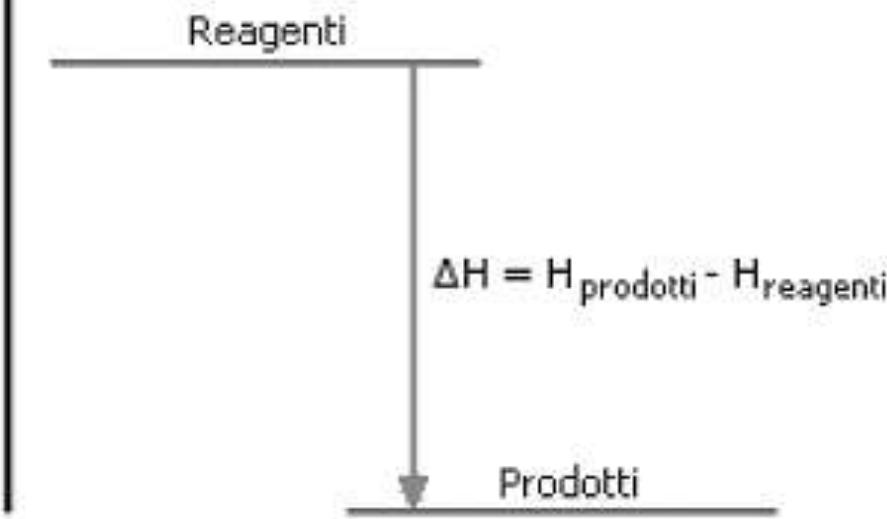
tiocianato d'ammonio



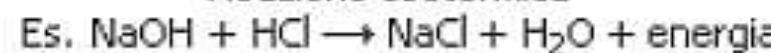
Cos'è una reazione esotermica



REAZIONE ESOTERMICA



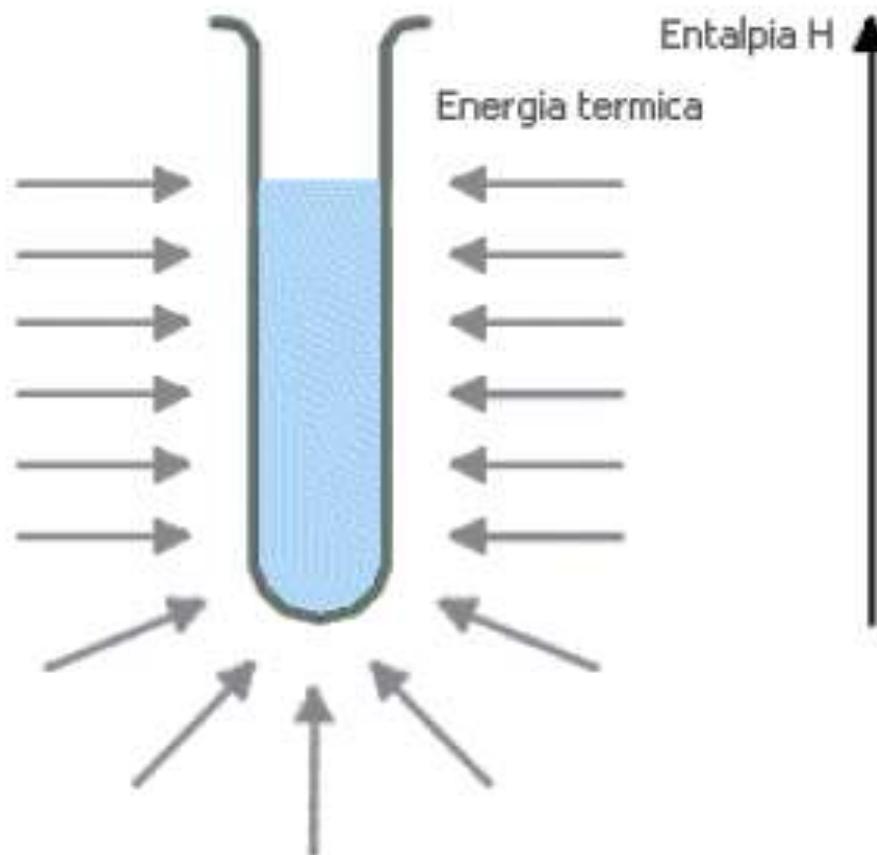
Reazione esotermica



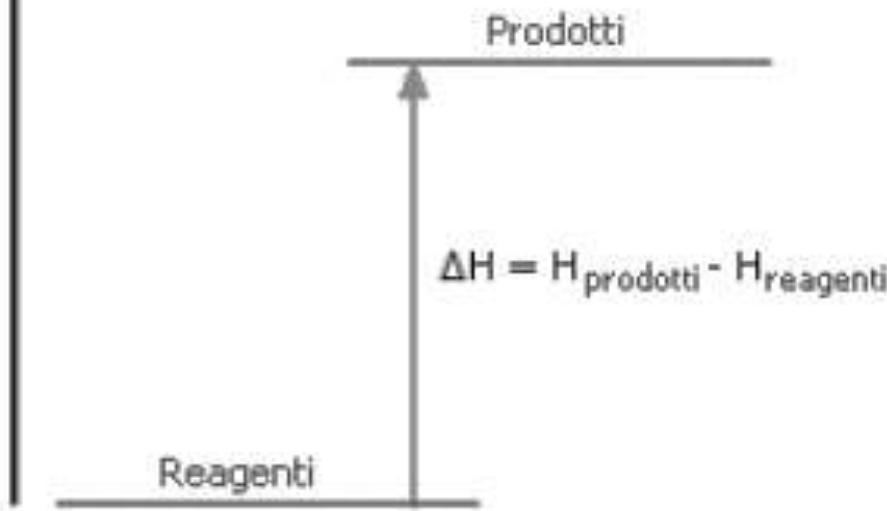
Questa è una tipica reazione
di neutralizzazione

Energia sotto forma di calore
passa dal sistema all'ambiente

Cos'è una reazione endotermica



REAZIONE ENDOTERMICA



Energia sotto forma di calore
passa dall'ambiente al sistema

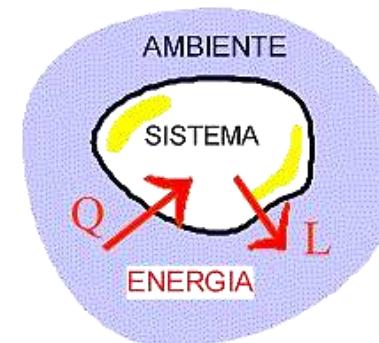
Reazione endotermica
Es. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{ H}_2$

Questa reazione è
utilizzata per la produzione
di idrogeno a partire dal
metano



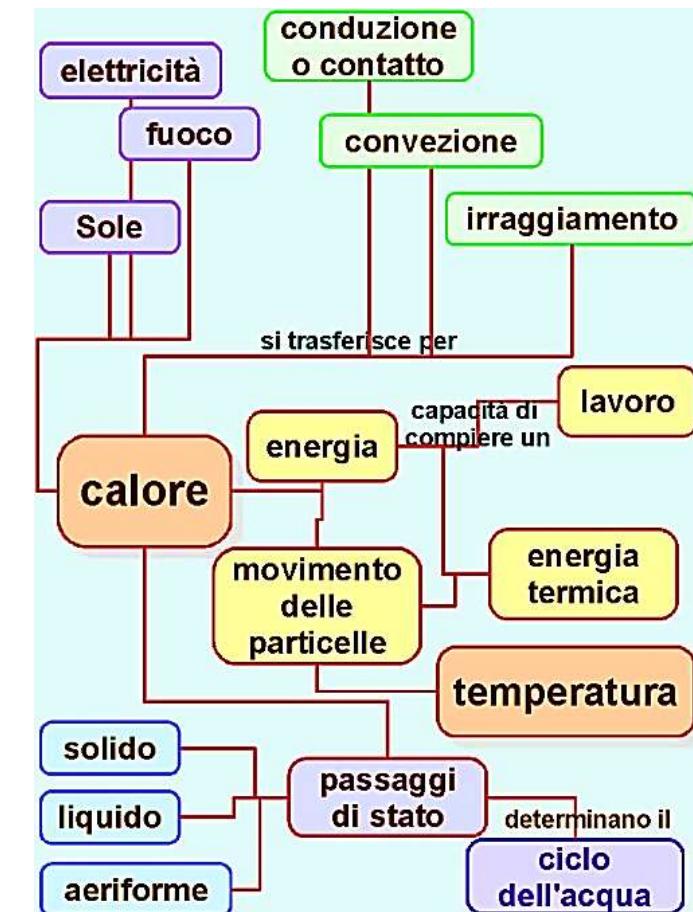
Definizione di calore

Il **CALORE** è una forma di energia trasferita da un corpo (da un sistema) ad un altro a temperatura differente, secondo processi di conduzione, convezione, irraggiamento.



Il calore è **energia in transito**

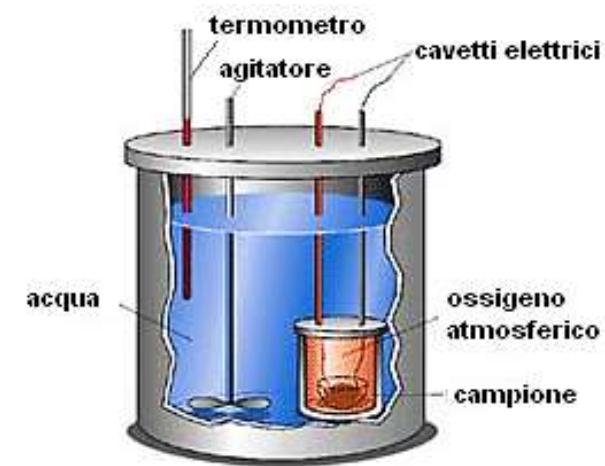
Il **CALORE** non esiste come tale all'interno dei corpi o dei sistemi. Quando dell'energia penetra all'interno di un corpo sotto forma di calore, ne avvertiamo l'arrivo attraverso un aumento della temperatura, ma il calore è ora ridistribuito su tutti i gradi di libertà del sistema (traslazionali, vibrazionali, rotazionali, ecc.).



Come si misura il calore sviluppato o richiesto da una reazione?

Si utilizzano strumenti che si chiamano **calorimetri** (bombe calorimetriche se la reazione è la combustione).

In pratica: conosco la massa in g del campione, il suo calore specifico, misuro ΔT e posso determinare la variazione di calore che c'è in quel processo ($q_V = \Delta E$, $q_P = \Delta H$). C'è una relazione matematica tra variazione di energia interna (E , calorimetro lavora a V costante) e di entalpia (H , calorimetro lavora a P costante), quindi si possono convertire l'una nell'altra.



Il **calore specifico** di una sostanza è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la temperatura di 1 g di sostanza; oppure se si parla di **calore specifico molare**, è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la T di 1 mole di sostanza. I **calori specifici delle sostanze dipendono dallo stato di aggregazione**.

Poiché il calore può essere scambiato a volume costante o a pressione costante, si hanno **calori specifici a V o P costante (C_v e C_p)**:

$$C_v = \delta q_v / dT \quad \text{e} \quad C_p = \delta q_p / dT$$

I calori specifici delle sostanze sono noti e dipendono dal loro stato di aggregazione

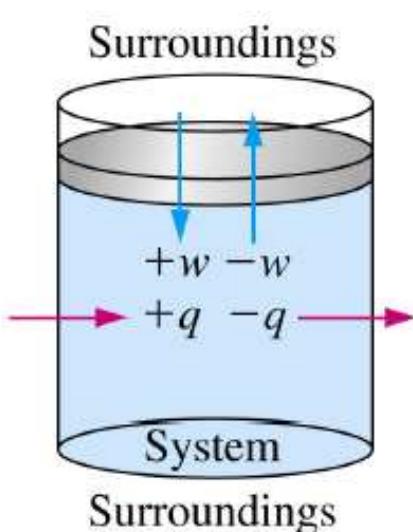


Primo principio della termodinamica

L' **energia interna (E)** è una **funzione di stato** data dalla somma del **lavoro (W)** e del **calore (Q)** che non sono funzioni di stato:

$$\Delta E = Q + W$$

se il lavoro è solo lavoro meccanico: **$W = -P\Delta V$**



La convenzione per i segni

Tutto ciò che entra nel sistema ha segno positivo
Tutto ciò che esce dal sistema ha segno negativo

Funzione di stato: in termodinamica, grandezza fisica che dipende unicamente dallo stato di un sistema e non dal modo in cui il sistema ha raggiunto tale stato. Esempi: E, H, S, G.





Dal primo principio della termodinamica...

Consideriamo un lavoro di espansione

Q calore

W lavoro compiuto = - P Δ V

- A **V costante**: $\Delta E_v = -P\Delta V + Q_v = Q_v$

Cioè, **il calore acquistato o ceduto in una trasformazione che avvenga a V costante è uguale alla variazione dell'Energia interna del sistema.**

- A **P costante**: $\Delta E_p = -P\Delta V + Q_p \quad Q_p = \Delta E_p + P\Delta V = \Delta H$ (**entalpia**)

Cioè, **il calore acquistato o ceduto in una trasformazione che avvenga a P costante è uguale alla variazione dell'Entalpia del sistema.**

$$H = E + PV \quad (\Delta H = \Delta E + P\Delta V)$$

- **Gas perfetto P e T cost**: $P\Delta V = \Delta nRT$ (**R = 8.314 J/mol*K**)

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$$



Dal primo principio della termodinamica...

Processi chimici (T cost.):

$$E_{\text{fin}} - E_{\text{iniz}} = \Delta E = Q - P \Delta V$$

Emissione di energia all'esterno

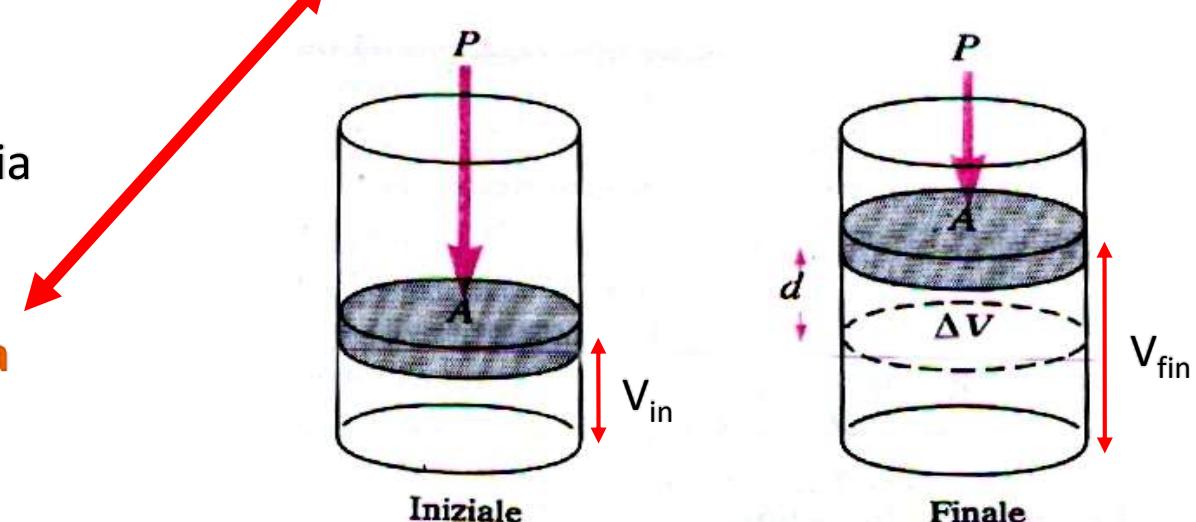
$E_{\text{fin}} < E_{\text{in}} = \Delta E < 0$
reazione esotermica

Assorbimento di energia
dall'esterno

$E_{\text{fin}} > E_{\text{in}} = \Delta E > 0$
reazione endotermica

Lavoro fatto dal sistema (espansione)
 $P \Delta V > 0$

Lavoro fatto sul sistema
(compressione) $P \Delta V < 0$



Dal primo principio della termodinamica...

Reazione chimica a T cost.
e V cost.



$$P \Delta V = 0$$

$$Q = \Delta E$$

E (a T e V cost.)
H (a T e P cost.)

ΔE (a T e V cost.)
 ΔH (a T e P cost.)

Reazione chimica a T cost.
e P cost.



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

$$\left[\begin{array}{l} H = E + PV \\ \Delta H = \Delta E + P \Delta V \end{array} \right]$$

$$Q = \Delta E + P \Delta V = \Delta H$$

Sono **funzioni di stato**: il loro valore dipende solo
dallo stato del sistema, non dalla sua storia

Dipendono solo dallo **stato iniziale e finale** del
processo, **non dal suo meccanismo**.

Il calore di reazione

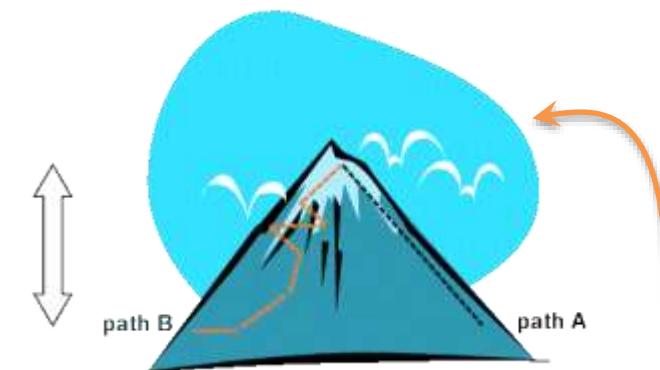
Dal momento che le **reazioni avvengono di solito a pressione costante**, ne consegue che è **importante conoscere i valori di entalpia della reazione**.

Per valutare le variazioni energetiche si usa quindi l'**ENTALPIA H**: la variazione di entalpia coincide con il **calore liberato o assorbito**:

Per una reazione esotermica: $\Delta H < 0$

dove $\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$

Per una reazione endotermica: $\Delta H > 0$



$\Delta H = \text{calore liberato o assorbito in una reazione a pressione costante}$

$\Delta H_{\text{reazione}}$: dipende dallo stato di aggregazione di reagenti e prodotti

se reagenti e prodotti sono solidi, dipende dalla forma cristallina del solido

dipende dalla quantità di reagenti che si trasforma

L'**entalpia** è una **funzione di stato**, quindi la sua variazione durante una trasformazione dipende solo dai valori H_{iniziale} e H_{finale} e non dal percorso effettuato.



Proprietà del calore di reazione

Data una certa reazione chimica, il **calore di reazione dipende da:**

quantità delle sostanze reagenti

stato fisico di reagenti e prodotti

temperatura

condizioni in cui avviene la reazione (P o V cost)

legge di Hess

Quando un sistema assorbe energia, H dello stato finale è maggiore di H dello stato iniziale e quindi $\Delta H > 0$.

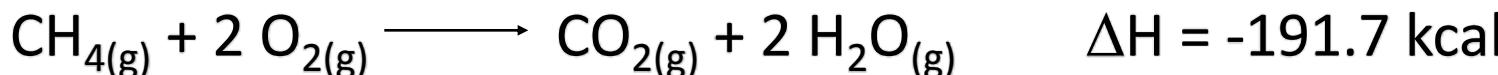
I valori di entalpia sono tabulati e vengono forniti per una mole di sostanza, per 2 moli $H_{\text{effettivo}} = 2 H_{\text{per mole}}$

Se l'entalpia associata al processo diretto è H, per il processo inverso sarà $-H$.

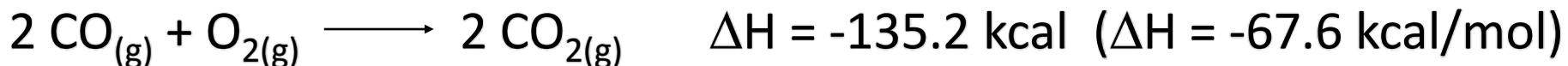
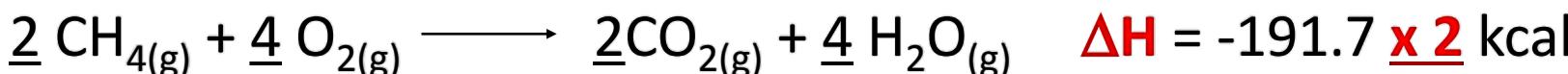




Quantità delle sostanze reagenti



raddoppio il n. di moli dei reagenti:



uso 10 moli di CO:

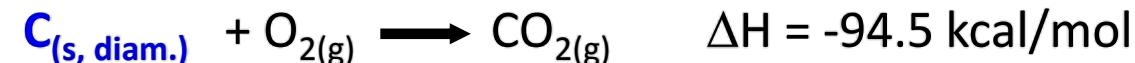
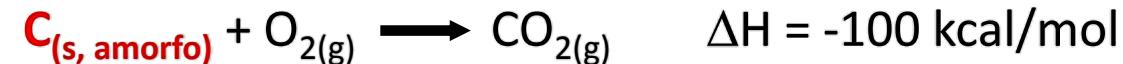
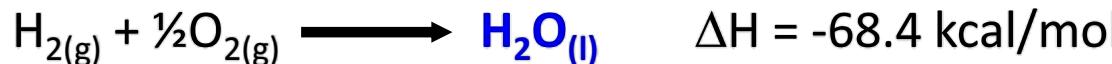
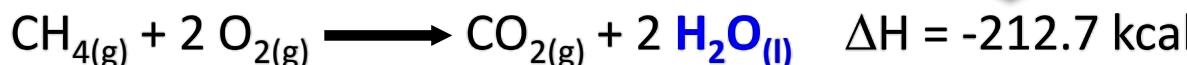
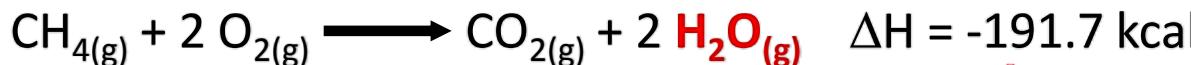


I valori di ΔH vanno riferiti ad 1 mole di prodotto





Stato fisico di reagenti/prodotti e condizioni



Consideriamo solo processi a T costante che avvengono:

- a V costante ($Q = \Delta E$)
- a P costante ($Q = \Delta H = \Delta E + P \Delta V$)

Basta avere i valori di ΔH per ottenere anche i ΔE .
Condizioni STANDARD



ENTALPIE DI FORMAZIONE STANDARD (kcal/mole)

con una sola tabella di valori di ΔH_f° , ad una sola T, possiamo calcolare Q per qualsiasi reazione a P o V cost. e a qualsiasi temperatura.

CH ₄ (g)	- 17,9	Al ₂ O ₃ (s)	- 400,4
C ₂ H ₆ (g)	- 20,2	CaCO ₃ (s)	- 288,4
C ₃ H ₈ (g)	- 24,8	CaO(s)	- 151,9
C ₄ H ₁₀ (g)	- 29,9	Ca(OH) ₂ (s)	- 235,8
C ₂ H ₄ (g)	+ 12,5	CoO(s)	- 57,2
C ₂ H ₂ (g)	+ 54,2	Cr ₂ O ₃ (s)	- 272,7
C ₆ H ₆ (l)	+ 11,7	CuO(s)	- 37,1
CH ₃ OH(l)	- 57,0	Fe ₂ O ₃ (s)	- 196,5
C ₂ H ₅ OH(l)	- 66,4	Fe ₃ O ₄ (s)	- 267,0
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	- 304,5	KCl(s)	- 104,2
C ₈ H ₁₈ (l)	- 49,7	KClO ₃ (s)	- 93,5
CO(g)	- 26,4	MgCO ₃ (s)	- 266,0
CO ₂ (g)	- 94,0	MgO(s)	- 143,8
SO ₂ (g)	- 71,0	NH ₃ (g)	- 11,0
SO ₃ (g)	- 94,4	NH ₄ Cl(s)	- 75,4
H ₂ S(g)	- 4,80	Na ₂ CO ₃ (s)	- 270,3
H ₂ SO ₄ (l)	- 193,9	NaCl(s)	- 98,2
HNO ₃ (l)	- 41,4	NaNO ₃ (s)	- 101,5
HCl(g)	- 22,1	NaOH(s)	- 102,0
HF(g)	- 64,2	NiO(s)	- 58,4
H ₂ O(g)	- 57,8	O ₃ (g)	+ 34,0
H ₂ O(l)	- 68,3	SiF ₄ (g)	- 370,0
H ₂ O ₂ (l)	- 44,8	SrO(s)	- 141,1
NO(g)	+ 21,6	SrCO ₃ (s)	- 291,2
N ₂ H ₄ (l)	+ 12,0	ZnO(s)	- 83,2



Variazioni di entalpia: condizioni di riferimento

- Si considerano le variazioni di entalpia di un processo, riferite ad un insieme di condizioni standard.
- Si e' deciso di considerare una pressione standard di 1 atm. Per la temperatura convenzionalmente si usa 25 °C (298.15 K)
- Lo stato standard di una sostanza ad una certa temperatura, è la sua forma pura alla pressione di 1 atm





Calcolo del ΔH di una reazione chimica

I **valori di entalpia** sono stati **misurati sperimentalmente** per **numerose reazioni** e tali valori possono essere **utilizzati per calcolare variazioni di entalpia ΔH di altre reazioni in cui siano presenti le stesse sostanze**. Ciò è possibile poiché H è una *funzione di stato*, pertanto la *variazione $\Delta H = H_{fin} - H_{in}$ dipende esclusivamente dallo stato iniziale e finale e non dal percorso fatto per passare da uno all'altro*.

Esistono **2 metodi principali per calcolare i valori di ΔH di reazione**, entrambi basati sul principio che il ΔH di reazione è **indipendente dal percorso utilizzato per andare dai reagenti ai prodotti**:

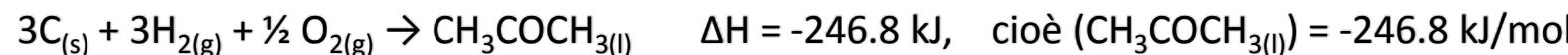
- 1) **usa i calori standard tabulati di formazione delle sostanze** (in kJ/mol o Kcal/mol; 1 cal = 4.184 J).
- 2) **usa la Legge di Hess**



Calcolo del ΔH di reazione: calori di formazione standard

Il **calore di formazione standard (kJ/mol)** di un composto è il calore assorbito (o rilasciato) quando una mole di composto si forma a partire dagli elementi nei loro stati standard a 1 atm e ad una certa temperatura (generalmente, $T = 25^\circ C$).

Il calore di formazione standard dell'acetone (C_3H_6O) è il calore che si sviluppa dalla reazione:



N.B. Per convenzione, il calore di formazione per ogni elemento nel suo stato standard a 1 atm e $25^\circ C$ è uguale a zero ($\text{kJ/mol} = 0$).

I calori di formazione standard ΔH_f° (kJ/mol) possono essere utilizzati per calcolare la variazione di entalpia standard, $\Delta H_{\text{reaz}}^\circ$, per una reazione in cui si conoscano i calori di formazione standard di reagenti e prodotti:

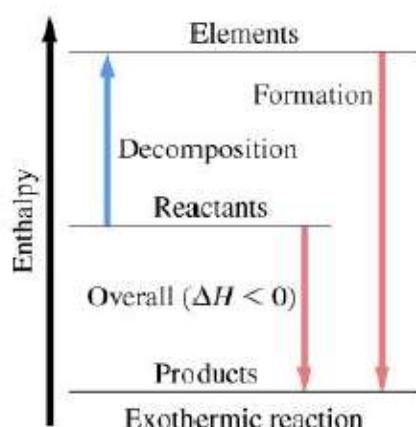
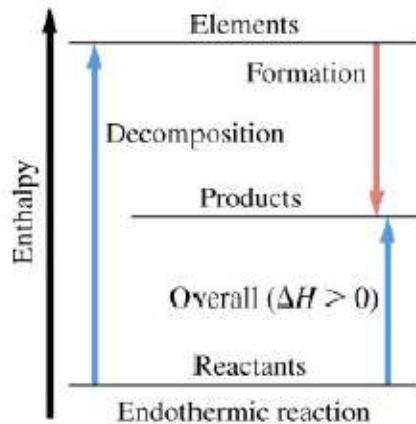
$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n_{\text{prod}} \Delta H_f^\circ(\text{prod}) - \sum_{\text{reagenti}} n_{\text{react}} \Delta H_f^\circ(\text{react}) \quad (2)$$

Nell'eqz. (2) si sommano le entalpie di formazione standard dei prodotti (moltiplicate per i propri coefficienti stechiometrici) e si sottraggono le ΔH_f° dei reagenti (moltiplicate per...).

N.B. $\Delta H_{\text{reaz}}^\circ$ si applica alla reazione bilanciata con i propri coefficienti stechiometrici. Se il numero di moli di reagente è diverso, il calore di reazione varierà proporzionalmente.



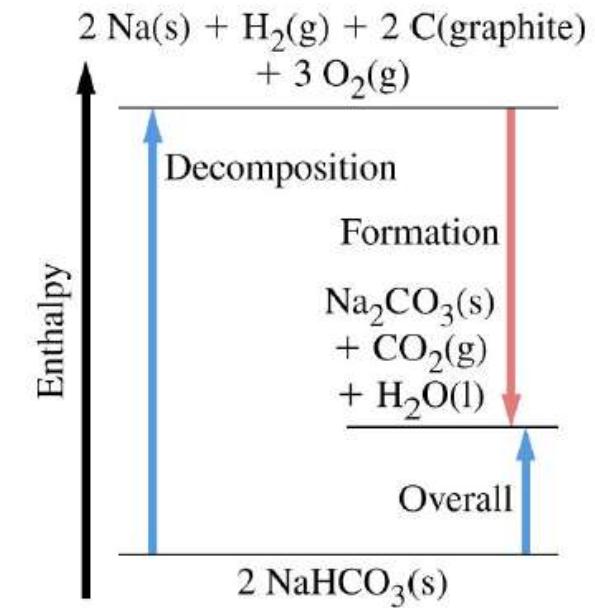
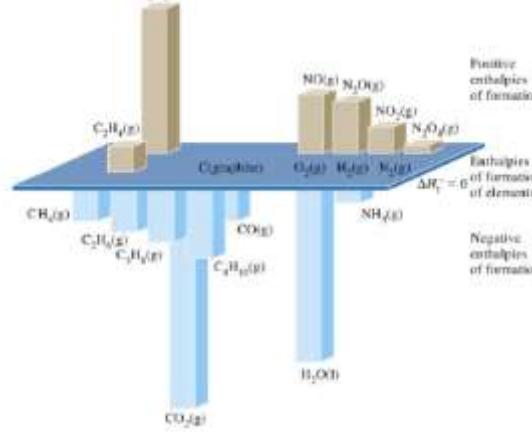
Variazioni di entalpia: tipi di reazioni



Entalpie di formazione
Reazioni eso- endotermiche

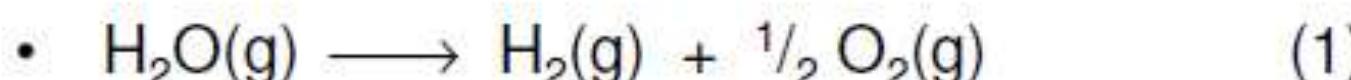
Un caso di reazione endotermica

Entalpie di formazione



Variazioni di entalpia: fasi delle sostanze

- La fase dei reagenti e dei prodotti è rilevante rispetto all'esito energetico di una reazione



$$\Delta H_1 = +241.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = +285.8 \text{ kJ}$$

La differenza $\Delta H_2 - \Delta H_1$ corrisponde all'energia necessaria per vaporizzare una mole di acqua a pressione costante.

Dai dati delle reazioni e scrivendo (2) – (1) si ottiene:





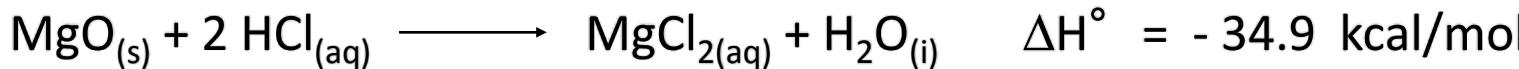
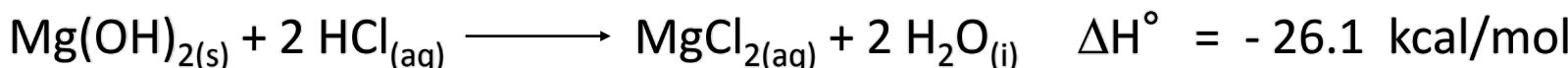
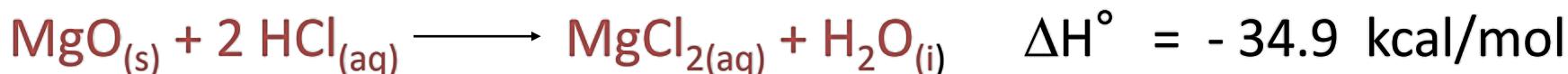
Legge di HESS

Legge di Hess: per una reazione suddivisa in più stadi, il ΔH totale è la somma delle variazioni di entalpia dei singoli stadi

Consideriamo una reazione in 2 stadi... qual è il ΔH ???

Il calore di reazione relativo ad un dato processo chimico è uguale alla somma dei calori di reazione delle reazioni parziali in cui il processo totale può essere suddiviso (scomposto).

Esempio:





Legge di HESS: calcolo del ΔH di reazione

La legge di Hess afferma che il ΔH di una reazione può essere calcolato indirettamente sommando i valori di ΔH delle reazioni in cui la reazione di interesse può essere "scomposta".

Soltamente, *prima di sommare le reazioni, alcune devono essere invertite e/o moltiplicate per un fattore n affinché si sommino dando la reazione voluta.*

In questo processo:

- Ogni volta che moltiplicate/dividete una reazione per un fattore n, anche il ΔH dev'essere corrispondentemente moltiplicato/diviso per n.
- Se invece invertite una reazione, ΔH cambia corrispondentemente di segno.

- La Legge di Hess è una applicazione del primo principio della termodinamica a processi a pressione costante.
- Ha una importanza storica, essendo stata formulata nel 1840, prima del primo principio della termodinamica, da cui in realtà discende.



Germain Henri Hess
1802-1850

La legge di Hess si basa sul fatto che H è una funzione di stato, quindi le sue variazioni dipendono solo dagli stati iniziale e finale e non dal percorso compiuto per raggiungere lo stato finale.





Legge di HESS

Esempio:



non avviene in modo completo, non si può determinare sperimentalmente il valore di ΔH° !!!

Considero:



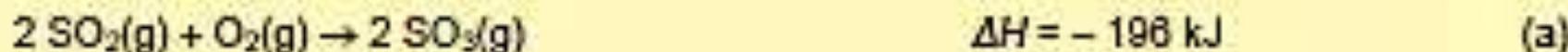
combinando le reazioni e i relativi ΔH° : ⌚ + ➤ - ☆

si ottiene il ΔH° della reazione iniziale **-17.9 kcal/mol**



Legge di HESS: esempi

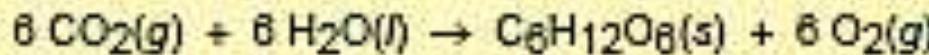
1. Dai seguenti calori di reazione



Calcolare la variazione di entalpia della seguente reazione



2. Calcolare la variazione di entalpia standard della reazione di fotosintesi,



E' endotermica o esotermica? Quanto calore si assorbe o sviluppa se 11.0 g di $\text{CO}_2(\text{g})$ reagiscono completamente con eccesso di acqua formando glucosio e ossigeno?

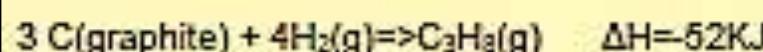
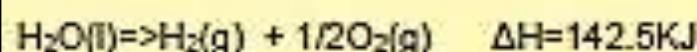
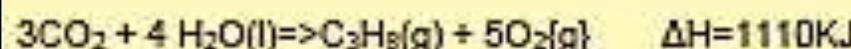
N.B: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = -285.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})) = -1274.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ/mol}$.

Risultato: $\Delta H^\circ = 2801.3 \text{ KJ/mol} \cong 2801 \text{ KJ/mol}$; endotermica; 116.7 KJ



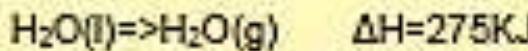
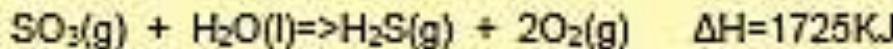
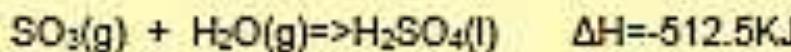
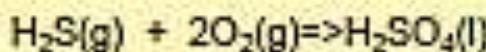
Legge di HESS: esempi

4. Usare le seguenti equazioni termochimiche per determinare l'entalpia della reazione
 $\text{CO}_2 \Rightarrow \text{C(grafite)} + \text{O}_2$



Risposta: $\Delta H^{\circ} = 197 \text{ kJ}$.

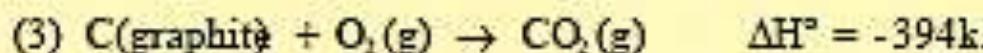
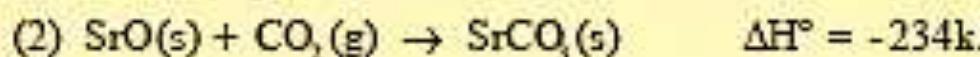
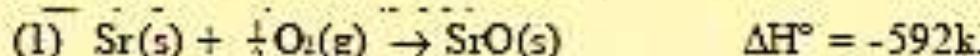
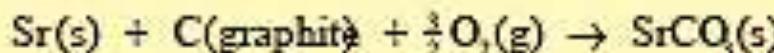
5. Usare le seguenti equazioni termochimiche per determinare l'entalpia della reazione



Risposta: $\Delta H = -1962.5 \text{ KJ}$

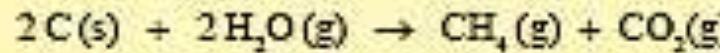
Legge di HESS: esempi

6. Calcolare la variazione di entalpia standard, ΔH° , per la formazione di 1 mol di carbonato di stronzio (usato per fare i fuochi d'artificio rossi) dai suoi elementi.

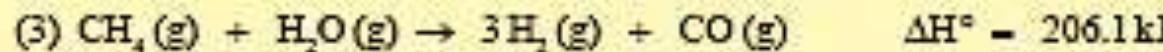
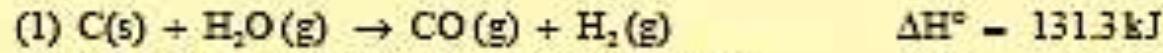


Risposta: $\Delta H = -1220 \text{ kJ}$

7. La reazione tra carbone e vapor d'acqua produce una miscela di metano e CO₂ usata come combustibile o per altre reazioni.



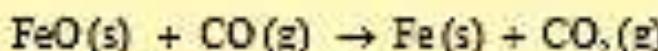
Determinare la variazione di entalpia standard della reazione conoscendo quelle delle seguenti reazioni:



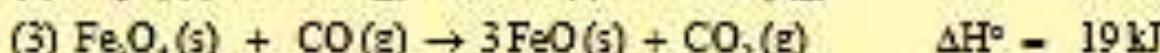
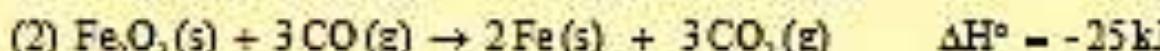
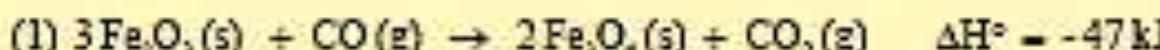
Risposta: $\Delta H^\circ = +15.3 \text{ kJ}$

Legge di HESS: esempi

8. Per produrre ferro metallico si può utilizzare la seguente reazione.

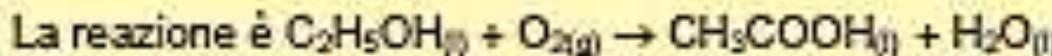
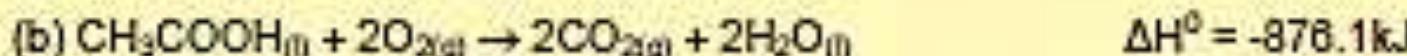
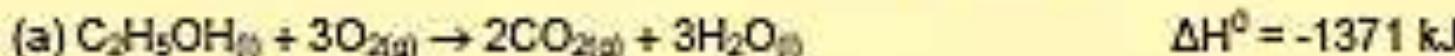


Determinare la variazione di entalpia standard della reazione conoscendo quelle delle seguenti reazioni:



Risposta: $\Delta H^\circ = -11 \text{ kJ}$.

9. Calcolare il calore sviluppato nella combustione di 2.43 mL di etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, d = 0.7893 g/mL) ad acido acetico (CH_3COOH), sapendo che:



Risposta: $\Delta H^\circ = -20.6 \text{ kJ}$.



Spontaneità di una reazione chimica

Consideriamo una **reazione chimica** a P e T costanti, come posso prevedere se, mettendo a contatto i reagenti tra loro, la reazione avverrà spontaneamente o no?

Il **valore di ΔH non è sufficiente** per prevedere la spontaneità di una reazione perché:

- ☞ ci sono **reazioni spontanee sia per $\Delta H > 0$ che per $\Delta H < 0$**
- ☞ ΔH varia poco con la P e la T mentre una reazione passa da non spontanea a spontanea (o viceversa) per piccole variazioni di P o T (condizioni costanti durante la reazione)

Esempio : reazione di fusione

Per determinare la **spontaneità di una reazione**, ovvero: può avvenire una reazione? In quali condizioni di T e P può avvenire? La reazione è un processo reversibile (di equilibrio) o irreversibile (spontanea)? si considera una funzione di stato che tenga conto sia del contenuto entalpico di una reazione, sia della variazione di ordine (entropia).



Entropia (*S*) (il problema della dispersione dell'energia)

Lo **stato di un sistema** è caratterizzato non solo dal **valore della energia interna** ma anche dalla **distribuzione della energia**.

Infatti, durante un processo chimico **varia** la **energia interna** ma anche la **distribuzione della energia**.

L'**ENTROPIA (*S*)** è una **funzione termodinamica di stato che descrive la distribuzione di energia di un sistema in un certo stato**.

L'entropia è una grandezza che mette in relazione calore e temperatura:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

L'entropia rappresenta la **relazione fra l'effetto caotico del calore (*q*) e la misura (*T*) del caos preesistente**:

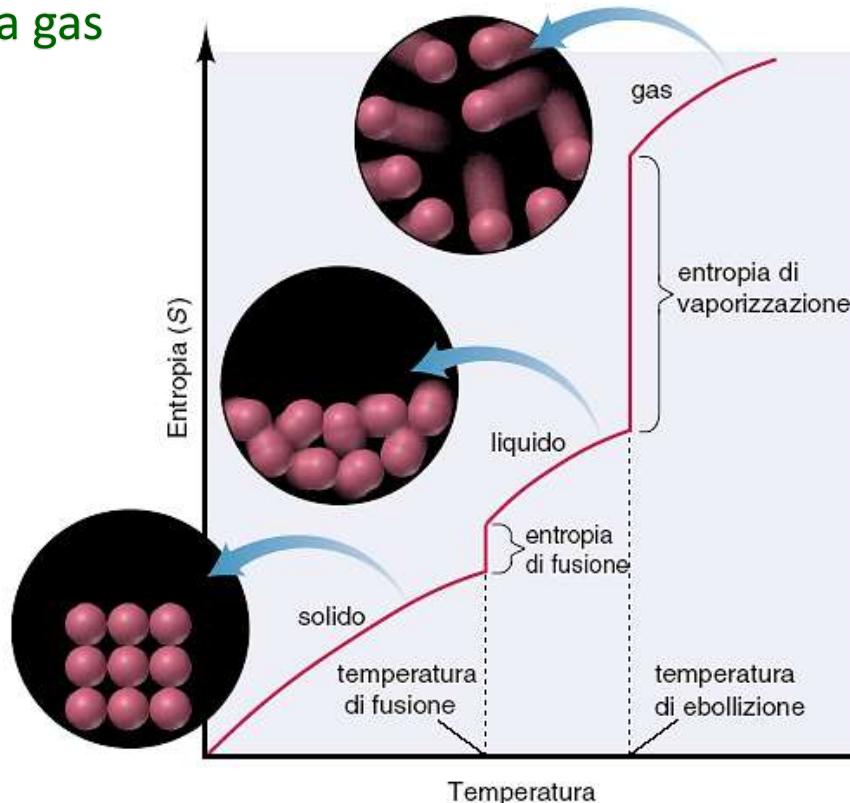
- un sistema ad alta *T* varia di poco la sua *S* per una quantità di *q* che a *T* molto più basse può generare un cambiamento di stato, con un forte aumento di *S*.



Espressione dell'entropia (S)

Consideriamo un sistema gassoso costituito da una mole di Ar sottoposta a riscaldamento: **all'aumentare della T varia la distribuzione dell'energia che diventa più dispersa.**

Aumento di entropia da solido a liquido a gas



L'entropia aumenta con l'aumentare della dispersione della distribuzione dell'energia

Ogni sistema tende ad evolvere verso la distribuzione di energia più dispersa (**Il Principio della Termodinamica**).

Per ogni sostanza, S è dato come ΔS per il riscaldamento di una mole di quella sostanza dallo 0 assoluto alla temperatura T :

$$\Delta S = S_{\text{prod}} - S_{\text{reag}}$$

rappresenta la variazione della distribuzione di energia durante una reazione chimica (a P e T cost).

Entropia di reazione

- $\Delta S_r^\circ = \sum_i n_i S^\circ(\text{prodotti}) - \sum_j n_j S^\circ(\text{reagenti})$
- ΔS_r° è l'entropia di reazione
 - S° sono le entropie delle sostanze che partecipano alla reazione alla temperatura standard
 - Si ricordi che sono non sono nulle le entropie degli elementi, considerati comunque nello stato allotropico più stabile
 - n_i sono i coefficienti stechiometrici dei prodotti
 - n_j sono i coefficienti stechiometrici dei reagenti



Entropia molare standard (S°)

Entropie molari standard a 25 °C (in cal K⁻¹ mol⁻¹)

Sostanza	S°	Sostanza	S°	Sostanza	S°
Al(s)	6,8	Fe(s)	6,5	NaCl(s)	17,3
Al ₂ O ₃ (s)	12,2	Fe ₂ O ₃ (s)	21,5	NaOH(s)	15,3
C(s,grafite)	1,4	H ₂ (g)	31,2	Ni(s)	7,2
CH ₄ (g)	44,5	H ₂ O(l)	16,7	NiO(s)	9,2
CO(g)	47,3	H ₂ O(g)	45,1	O ₂ (g)	49,0
CO ₂ (g)	51,1	HCl(g)	44,6	O ₃ (g)	56,8
Ca(s)	9,9	HF(g)	41,5	Pb(s)	15,5
CaCO ₃ (s,calcite)	22,2	I ₂ (s)	27,9	PbO(s,rosso)	16,2
CaO(s)	9,5	K(s)	15,2	S(s,rombico)	7,6
Ca(OH) ₂ (s)	18,2	KCl(s)	19,8	SO ₂ (g)	59,4
Co(s)	6,8	Mg(s)	7,8	SO ₃ (g)	61,2
CoO(s)	10,5	MgCO ₃ (s)	15,7	Si(s)	4,5
Cr(s)	5,7	MgO(s)	6,4	SiO ₂ (s,quarzo)	10,0
Cr ₂ O ₃ (s)	19,4	N ₂ (g)	45,8	U(s)	12,0
Cu(s)	8,0	NH ₃ (g)	46,0	UO ₂ (s)	18,6
CuO(s)	10,4	NH ₄ Cl(s)	22,6	UO ₃ (s)	23,6
CuSO ₄ (s)	27,1	NO(g)	50,3	Zn(s)	9,9
F ₂ (g)	48,6	Na(s)	12,2	ZnO(s)	10,5



Energia libera (G)

Dunque, ogni sistema chimico tende ad evolvere verso uno *stato più stabile ($\Delta H < 0$) e verso una distribuzione dell'energia più dispersa ($\Delta S > 0$)*.

Ne consegue che una grandezza che preveda la spontaneità di una reazione deve tenere conto sia di ΔH che di ΔS .

Reazione a P e T cost:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Equazione di Gibbs - Helmholtz

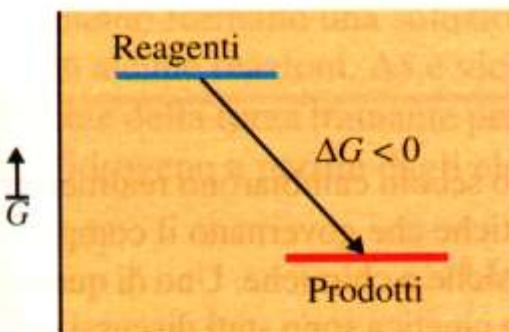
$\Delta G < 0 \rightarrow$ Reazione spontanea

$\Delta G > 0 \rightarrow$ Reazione non spontanea

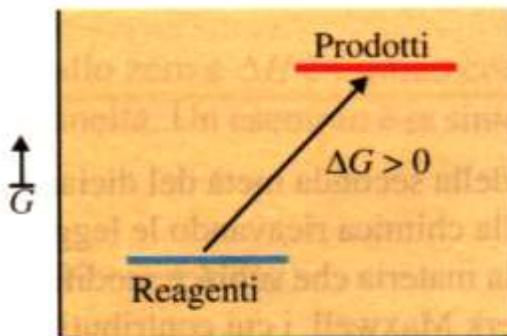
$\Delta G = 0 \rightarrow$ Reazione all'equilibrio



Energia libera (G)



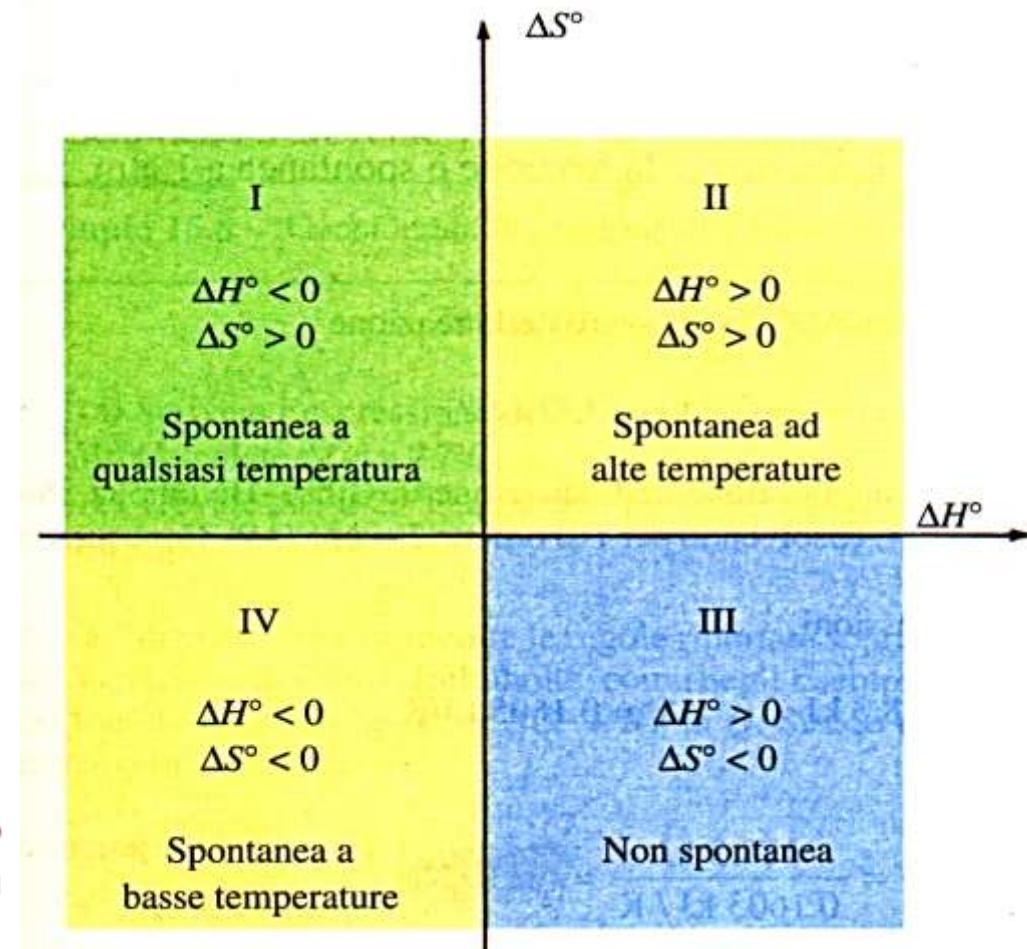
Reazione
spontanea



Reazione
non spontanea

In generale, quando ΔH e ΔS hanno lo stesso segno (III e IV), la T è il fattore che decide sulla spontaneità o meno di una reazione.

Poiché $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ e le reazioni chimiche possono avere ΔH e ΔS con segni (\pm), è evidente che il valore ed il segno di ΔG dipendono dai valori e dai segni di ΔH e ΔS stessi secondo lo schema riportato qui sotto:



Valori di ΔG e spontaneità delle reazioni

Poiché le reazioni chimiche possono avere $\Delta H \leq 0$ e $\Delta S \leq 0$, è evidente che il valore e il segno di ΔG dipendono dai valori e dai segni di ΔH e di ΔS , come è sintetizzato qui di seguito:

II) $\Delta H < 0$
Reazione esotermica

$\Delta S > 0$
Aumento di entropia

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
Reazione spontanea
ad ogni temperatura

III) $\Delta H > 0$
Reazione endotermica

$\Delta S < 0$
Diminuzione di entropia

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$
Reazione non spontanea
ad ogni temperatura

IV) $\Delta H > 0$
Reazione endotermica

$\Delta S > 0$
Aumento di entropia

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
Reazione spontanea se $T\Delta S > \Delta H$,
cioè se $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$ **alte T**
(dove "l'esotermicità" è meno importante)

V) $\Delta H < 0$
Reazione esotermica

$\Delta S < 0$
Diminuzione di entropia

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
Reazione spontanea se $|T\Delta S| < |\Delta H|$,
cioè se $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$ **basse T**
(dove "l'esotermicità" è dominante)

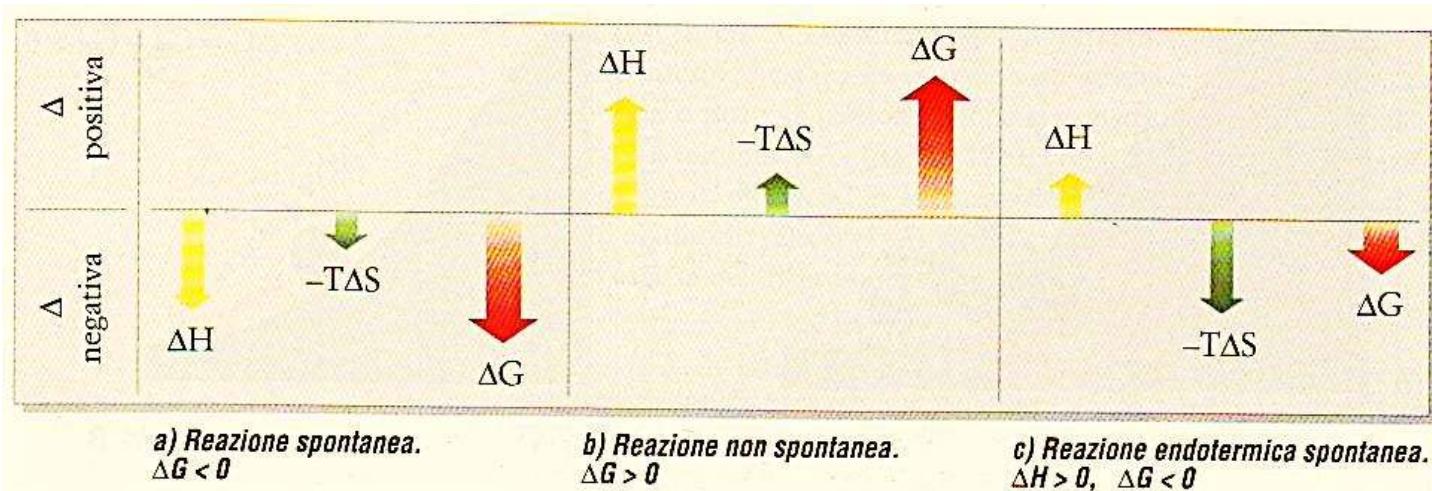
In generale quando ΔH e ΔS , come nei casi III e IV, hanno lo stesso segno, la temperatura è il fattore che decide sulla spontaneità o meno di una reazione.



Energia libera (G): variazioni per alcuni processi

Processo	ΔH	ΔS	ΔG	Andamento del processo
$2\text{N}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$	< 0	> 0	< 0	Spontaneo a tutte le temperature
$3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{O}_3\text{(g)}$	> 0	< 0	> 0	Non spontaneo a qualsiasi temperatura
$2\text{NH}_3\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$	> 0	> 0	< 0	Spontaneo ad alte temperature
$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(s)}$	< 0	< 0	< 0	Spontaneo a basse temperature

Variazione di ΔG per alcuni processi.



Energia libera di formazione (ΔG°)

- L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per un composto è la variazione di energia libera di Gibbs relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo costituiscono in condizioni standard.
- L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione è generalmente indicata col simbolo ΔG_f° . Ad esempio:



$$\bullet \quad \Delta G_r^\circ = \sum_i n_i \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum_j n_j \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$



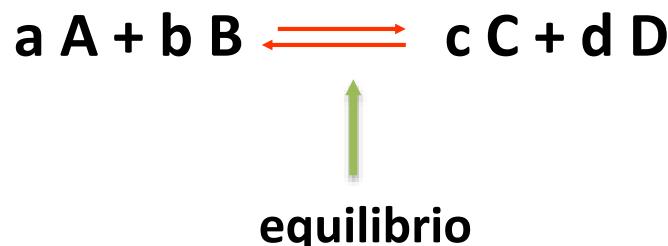
Energia libera di formazione (ΔG°)

Energie libere di formazione standard a 25 °C (in kcal mol⁻¹)

Sostanza	ΔG°	Sostanza	ΔG°	Sostanza	ΔG°
<chem>Al2O3(s)</chem>	-378,1	<chem>HCl(g)</chem>	-22,8	<chem>NaCl(s)</chem>	-91,8
<chem>CH4(g)</chem>	-12,1	<chem>HF(g)</chem>	-64,7	<chem>NaNO3(s)</chem>	-87,4
<chem>C2H6(g)</chem>	-7,9	<chem>HNO3(l)</chem>	-19,1	<chem>NiO(s)</chem>	-51,7
<chem>CH3OH(l)</chem>	-39,7	<chem>H2O(l)</chem>	-56,7	<chem>O3(g)</chem>	+39,1
<chem>C2H5OH(l)</chem>	-41,8	<chem>H2O(g)</chem>	-54,6	<chem>PbO(s,rosso)</chem>	-45,2
<chem>CO(g)</chem>	-32,8	<chem>H2O2(l)</chem>	-28,2	<chem>SO2(g)</chem>	-71,8
<chem>CO2(g)</chem>	-94,3	<chem>H2S(g)</chem>	-7,9	<chem>SO3(g)</chem>	-88,5
<chem>CaCO3(s, calcite)</chem>	-269,8	<chem>KCl(s)</chem>	-97,6	<chem>SiF4(g)</chem>	-360,0
<chem>CaO(s)</chem>	-144,4	<chem>KClO3(s)</chem>	-69,3	<chem>SiO2(s,quarzo)</chem>	-192,4
<chem>Ca(OH)2(s)</chem>	-214,3	<chem>MgCO3(s)</chem>	-246,0	<chem>SrCO3(s)</chem>	-271,9
<chem>CoO(s)</chem>	-51,0	<chem>MgO(s)</chem>	-136,1	<chem>SrO(s)</chem>	-133,8
<chem>Cr2O3(s)</chem>	-253,2	<chem>NH3(g)</chem>	-4,0	<chem>UF4(s)</chem>	-421,0
<chem>CuO(s)</chem>	-30,4	<chem>NH4Cl(s)</chem>	-48,7	<chem>UO2(s)</chem>	-257,0
<chem>Fe2O3(s)</chem>	-177,1	<chem>NO(g)</chem>	+20,7	<chem>UO3(s)</chem>	-283,0
<chem>Fe3O4(s)</chem>	-242,4	<chem>Na2CO3(s)</chem>	-250,4	<chem>ZnO(s)</chem>	-76,0



Dipendenza di ΔG dalla concentrazione delle specie (reagenti e prodotti)



Per un processo all'equilibrio, $\Delta G = 0$

Se siamo in condizioni di equilibrio, allora :

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad \frac{(pC)^c (pD)^d}{(pA)^a (pB)^b} = K_p \quad e$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$





Derivazione termodinamica della costante di equilibrio

Il calcolo dell'**energia libera** di reazione per una generica reazione del tipo:



fornisce, considerando lo stato iniziale come quello in cui sono presenti i reagenti e quello finale lo stato in cui si hanno i prodotti, l'equazione:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

In condizione di equilibrio $\Delta G = 0$ e il quoziente di reazione (il termine sotto logaritmo) equivale alla costante di equilibrio, per cui si ottiene:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

che **permette di calcolare la costante di equilibrio conoscendo la temperatura e calcolando la variazione di energia libera standard di reazione** applicando:

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

Da notare che K risulta funzione della sola temperatura.





Tipi di reazioni chimiche

A seconda del modo in cui si combinano i reagenti per dare luogo ai prodotti, si possono avere le seguenti **tipologie di reazioni chimiche**:

Decomposizione: un reagente da luogo a più prodotti;

Sintesi: più reagenti danno luogo a un prodotto;

Sostituzione: un gruppo di una specie chimica viene sostituite da un altro gruppo;

Metatesi: scambio di due o più ioni fra elementi e gruppi aventi la stessa valenza.

Una reazione viene detta di **ossido-riduzione** (o redox) se durante il suo svolgimento alcune specie chimiche modificano il proprio numero di ossidazione. Le reazioni che non sono di ossido-riduzione sono **reazioni acido-base** (ovvero i reagenti di tali reazioni sono un acido e una base).

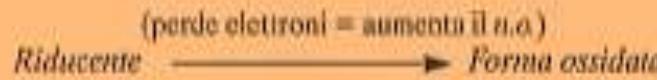


Tipi di reazioni chimiche

REAZIONI DI OSSIDO RIDUZIONE (REDOX): TRASFERIMENTO DI ELETTRONI DA UNA O PIU' SPECIE CHE PERDONO ELETTRONI (RIDUCENTE SI OSSIDA) A UNA O PIU' SPECIE CHE ACQUISTANO ELETTRONI (OSSIDANTE SI RIDUCE). Variano i numeri di ossidazione.

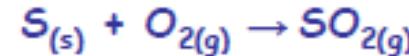
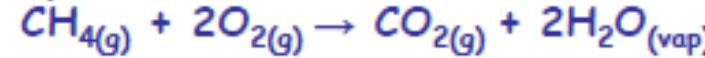
Processi di ossido-riduzione:

Ossidazione (perdita di elettroni = aumento del n.o.)
Riduzione (acquisto di elettroni = diminuzione del n.o.)



Sono casi particolari:

1) REAZIONE DI COMBUSTIONE:



2) DISMUTAZIONE (DISPROPORZIONAMENTO):

Uno stesso elemento in parte si ossida e in parte si riduce:

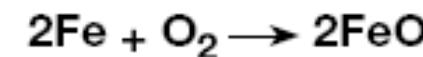




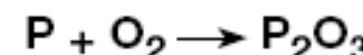
Reazioni di sintesi: $A + B \rightarrow AB$

Nelle reazioni di **sintesi** da due o più elementi o composti semplici si ottiene un solo composto.

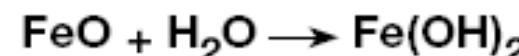
- Metallo + ossigeno → ossido basico



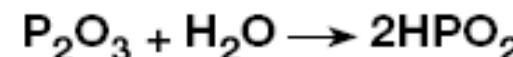
- Non metallo + ossigeno → ossido acido o anidride



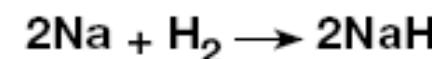
- Ossido basico + acqua → idrossido o base



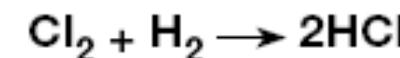
- Ossido acido + acqua → ossiacido



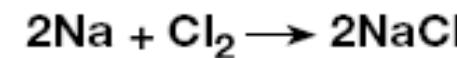
- Metallo + idrogeno → idruro metallico



- Alogeno + idrogeno → idracido



- Metallo + non metallo → sale binario



Nelle reazioni tra un elemento (metallo o non metallo) e l'ossigeno (reazioni di ossidazione) il numero di ossidazione sia dell'elemento (metallo o non metallo) che dell'ossigeno si modifica: aumenta quello dell'elemento (nell'esempio del ferro passa da 0 a +2) e si riduce quello dell'ossigeno (che nello stesso esempio passa da 0 a -2); queste reazioni sono perciò **reazioni di ossido-riduzione**.



Reazioni di decomposizione: AB → A + B

Possono essere considerate l'inverso delle reazioni di sintesi: da un solo composto (reagente) si ottengono due o più prodotti (composti più semplici o elementi). Queste reazioni sono **favorite dalle alte temperature**.

Alcune reazioni di decomposizione vengono utilizzate in laboratorio per **produrre ossigeno**.

Il **perossido d'idrogeno** (acqua ossigenata), in presenza di **biossido di manganese** MnO₂ (che non partecipa alla reazione ma funge da catalizzatore aumentandone la velocità), libera ossigeno gassoso:



L'ossigeno viene prodotto anche mediante decomposizione di **clorato di potassio**:





Reazioni di decomposizione: $AB \rightarrow A + B$

I bicarbonati e i carbonati (tranne quelli dei metalli alcalini, I gruppo della tavola periodica) si decompongono **liberando anidride carbonica**.

Per esempio, il **bicarbonato di sodio** a secco a 200 °C si decomponete liberando CO_2 secondo questa reazione:



In altri casi, la produzione di anidride carbonica nella reazione di decomposizione rappresenta un prodotto di scarto. Per esempio, la decomposizione del carbonato di calcio viene sfruttata per la produzione industriale dell'**ossido di calcio**, ossia la **calce** utilizzata nel settore edile:



Dalla decomposizione degli **idrossidi** (tranne quelli dei metalli alcalini, I gruppo della tavola periodica) mediante riscaldamento si ottiene la formazione del corrispondente **ossido metallico** e di acqua. Per esempio:





Reazioni di scambio o di spostamento (o di sostituzione): $A + BC \rightarrow AC + B$

Un elemento A (più reattivo) sposta un elemento meno reattivo B da un suo composto BC: la reazione porta alla liberazione dell'elemento meno reattivo B e alla formazione di un nuovo composto, AC.

Il numero di ossidazione dei due elementi coinvolti cambia e la reazione è una reazione di ossido-riduzione.

Per esempio, lo **zinco** (Zn), più reattivo dell'**idrogeno** (H), lo sposta dal composto HCl, liberando idrogeno gassoso e formando **cloruro di zinco**:



Anche i **non metalli** possono scambiarsi con altri non metalli; gli alogeni sono i non metalli a maggior reattività, essendo il più reattivo tra questi il fluoro (seguono nell'ordine gli altri alogeni con peso molecolare maggiore):

F	Cl	Br	I
---	----	----	---

Più reattivo → Meno reattivo

Reazioni di doppio scambio: $AB + CD \rightarrow AD + BC$

Si verificano quando due composti si scambiano gli elementi che li costituiscono per formare due nuovi composti. Queste **reazioni** possono portare alla formazione di gas (CO_2 , SO_2 , NH_3), precipitati (composti insolubili in acqua), acqua (reazioni di neutralizzazione).

Così, per esempio, il **cloro** Cl_2 sostituisce il bromo del bromuro di sodio:



Lo **iodio** non è invece in grado di farlo, perché è meno reattivo del bromo.





1. Reazioni di dissociazione

Un composto **ionico** si dissocia in acqua liberando dal legame ionico gli ioni presenti nel composto, che diventano così elettroliti:



L'equazione ionica netta è:



2. Reazioni di ionizzazione

Un composto **molecolare** reagisce con l'acqua formando ioni positivi e negativi (elettroliti), non presenti nel composto originale:



Questa equazione viene spesso indicata come segue:



4. Reazioni di combustione

Sono particolari reazioni di **ossido-riduzione**, nelle quali una sostanza detta **combustibile** si ossida combinandosi con un'altra (di solito l'ossigeno), detta **comburente**, che si riduce.

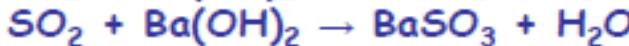
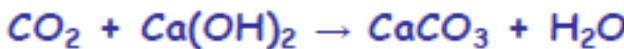
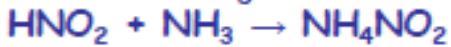
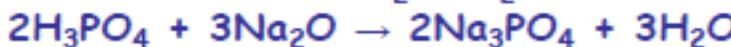
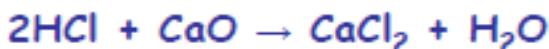
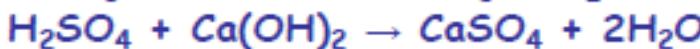
La reazione di combustione è fortemente esotermica e sviluppa notevoli quantità di calore. Per esempio, la combustione del metano, il gas che utilizziamo in cucina, avviene secondo questa reazione:



Tipi di reazioni chimiche

REAZIONI CHE AVVENGONO SENZA VARIAZIONE DEI NUMERI DI OSSIDAZIONE DI REAGENTI E PRODOTTI (NON DI OSSIDORIDUZIONE)

Reazioni ACIDO-BASE (SALIFICAZIONE)



Reazioni di DOPPIO SCAMBIO

