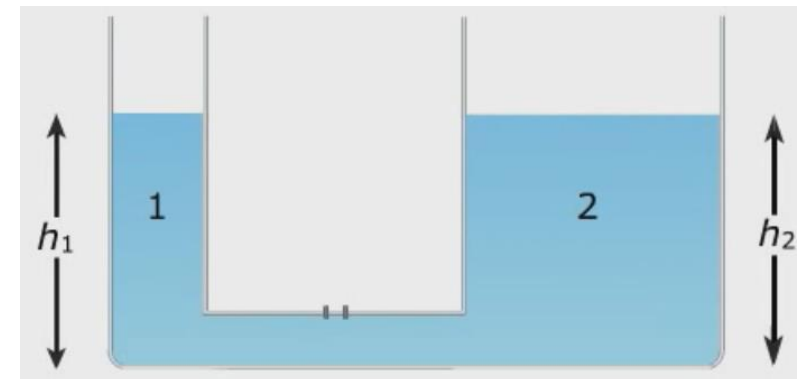
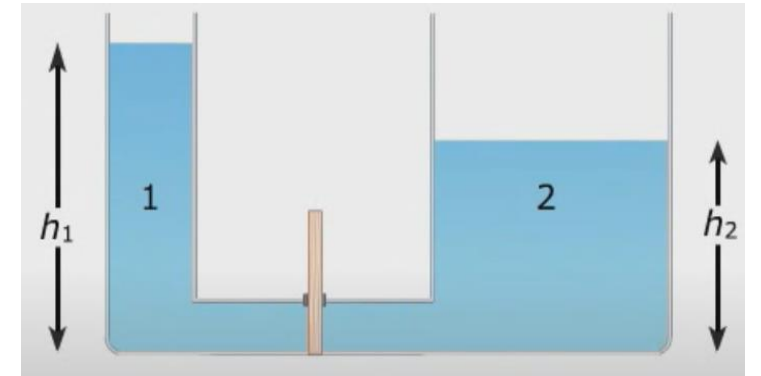
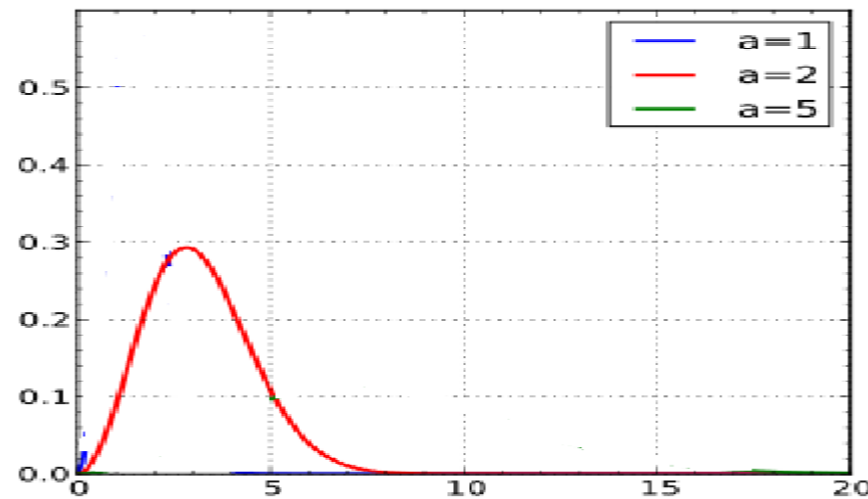
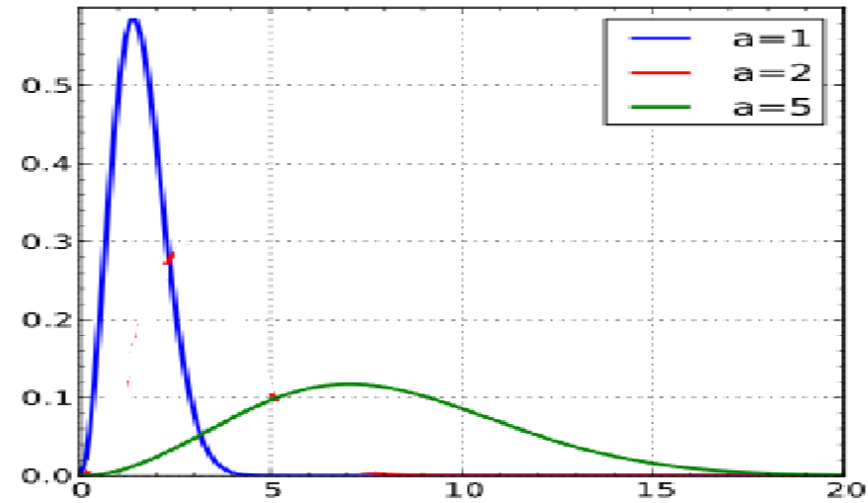
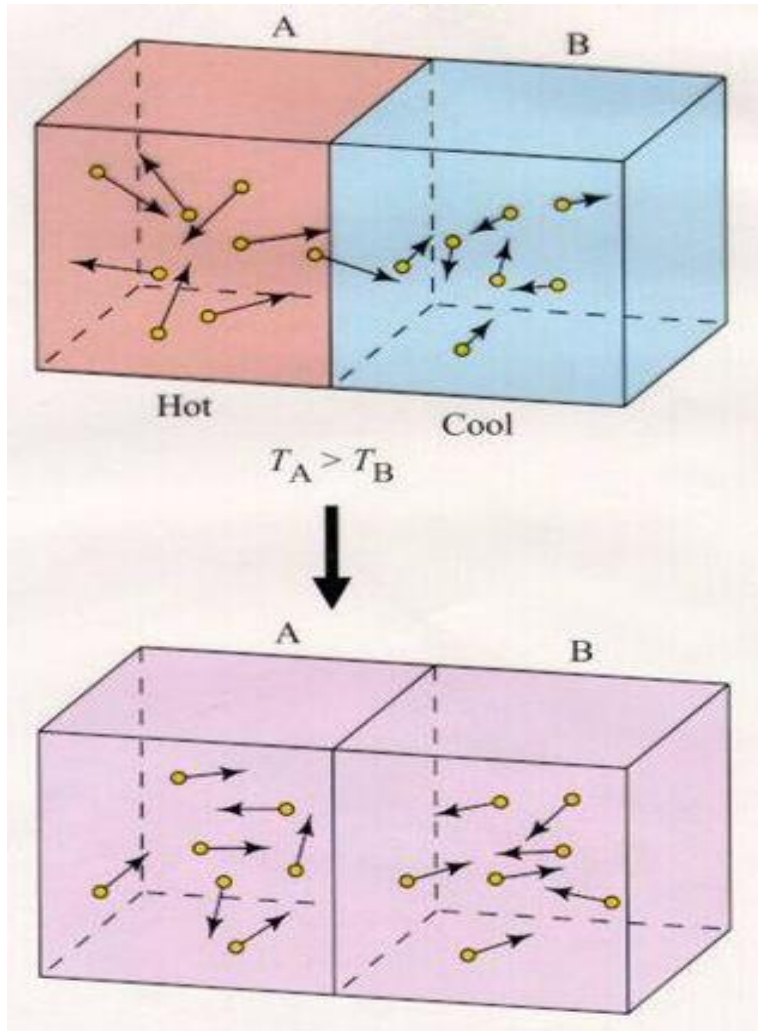


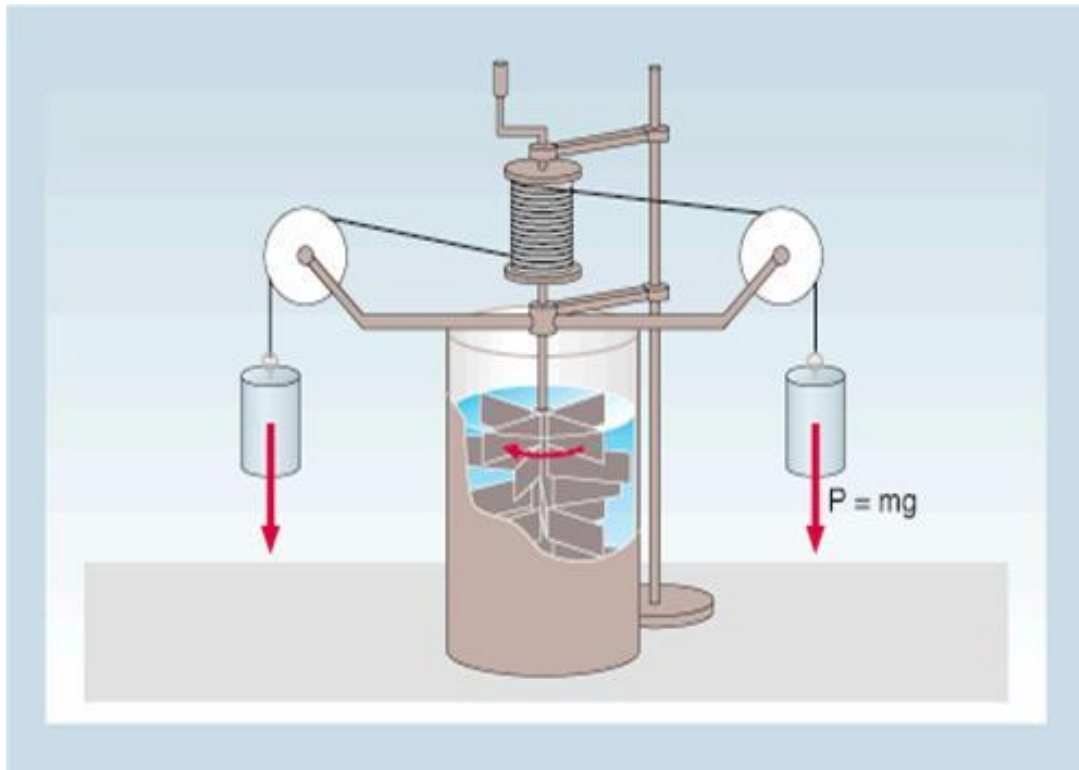
Equilibrio termico

- Il calore è generato da una differenza di temperatura
- Una differenza di temperature genera calore



Equivalenza tra lavoro meccanico e calore

Tutto il lavoro è trasformato in calore!



Esperienza di Joule

Quanto lavoro è necessario per aumentare di un grado la temperatura di un grammo di acqua?

$$\text{Calore (J)} \rightarrow q = m \times C_s \times \Delta T \leftarrow \text{Variazione di temperatura (}^\circ\text{C)}$$

Massa (g) Capacità termica specifica (J/g · °C)

Esempio 6.2 Cambiamenti di temperatura e capacità termica

Si supponga di trovare un centesimo di rame nella neve (coniato prima del 1982, quando i centesimi erano quasi interamente fatti di rame). Quanto calore viene assorbito dalla moneta quando si riscalda passando dalla temperatura della neve, che è $-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, alla temperatura del corpo umano, $37.0\text{ }^{\circ}\text{C}$? Si assuma che la moneta sia di rame puro e abbia una massa di 3.10 g .

PREMESSA È stata fornita la massa di rame, la sua temperatura iniziale e quella finale. Viene richiesto di trovare il calore necessario per la variazione di temperatura indicata.

STRATEGIA L'equazione $q = m \times C_s \times \Delta T$ fornisce la relazione tra la quantità di calore (q) e la variazione di temperatura (ΔT).

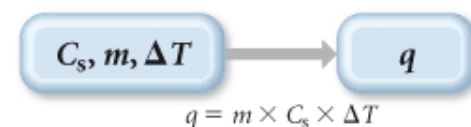
Il calore specifico del rame può essere ricavato dalla Tabella 6.4.

RISOLUZIONE Riportare le quantità note, nelle corrette unità di misura, e sostituire questi valori nell'equazione per il calcolo di q .

DATI: $m = 3.10\text{ g}$ rame
 $T_i = -8.0\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $T_f = 37.0\text{ }^{\circ}\text{C}$

INCOGNITE: q

IMPOSTAZIONE



RELAZIONI UTILIZZATE

$q = m \times C_s \times \Delta T$ (Equazione 6.6)

$C_s = 0.385\text{ J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ (Tabella 6.4)

RISULTATO

$$\Delta T = T_f - T_i = 37.0\text{ }^{\circ}\text{C} - (-8.0\text{ }^{\circ}\text{C}) = 45.0\text{ }^{\circ}\text{C}$$

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

$$= 3.10\text{ g} \times 0.385\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \times 45.0\text{ }^{\circ}\text{C} = 53.7\text{ J}$$

TABELLA 7.1 Alcuni valori di calore specifico, $\text{J g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

Solidi

Pb(s)	0.130
Cu(s)	0.385
Fe(s)	0.449
S ₈ (s)	0.708
P ₄ (s)	0.769
Al(s)	0.897
Mg(s)	1.023
H ₂ O(s)	2.11

Liquidi

Hg(l)	0.140
Br ₂ (l)	0.474
CCl ₄ (l)	0.850
CH ₃ COOH(l)	2.15
CH ₃ CH ₂ OH(l)	2.44
H ₂ O(l)	4.18

Gas

CO ₂ (g)	0.843
N ₂ (g)	1.040
C ₃ H ₈ (g)	1.67
NH ₃ (g)	2.06
H ₂ O(g)	2.08
H ₂ (g)	14.3

calore ceduto e calore acquistato

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = -Q_{\text{Pb}}$$

(a) Un campione di 150.0 g di piombo viene riscaldato alla temperatura di ebollizione dell'acqua (100.0 °C). (b) Un campione di 50.0 g di acqua è aggiunta ad un bicchiere termicamente isolato e si misura la sua temperatura, che risulta di 22.0 °C. (c) Il piombo caldo è gettato nell'acqua fredda e la temperatura finale della miscela acqua-piombo è di 28.8 °C.

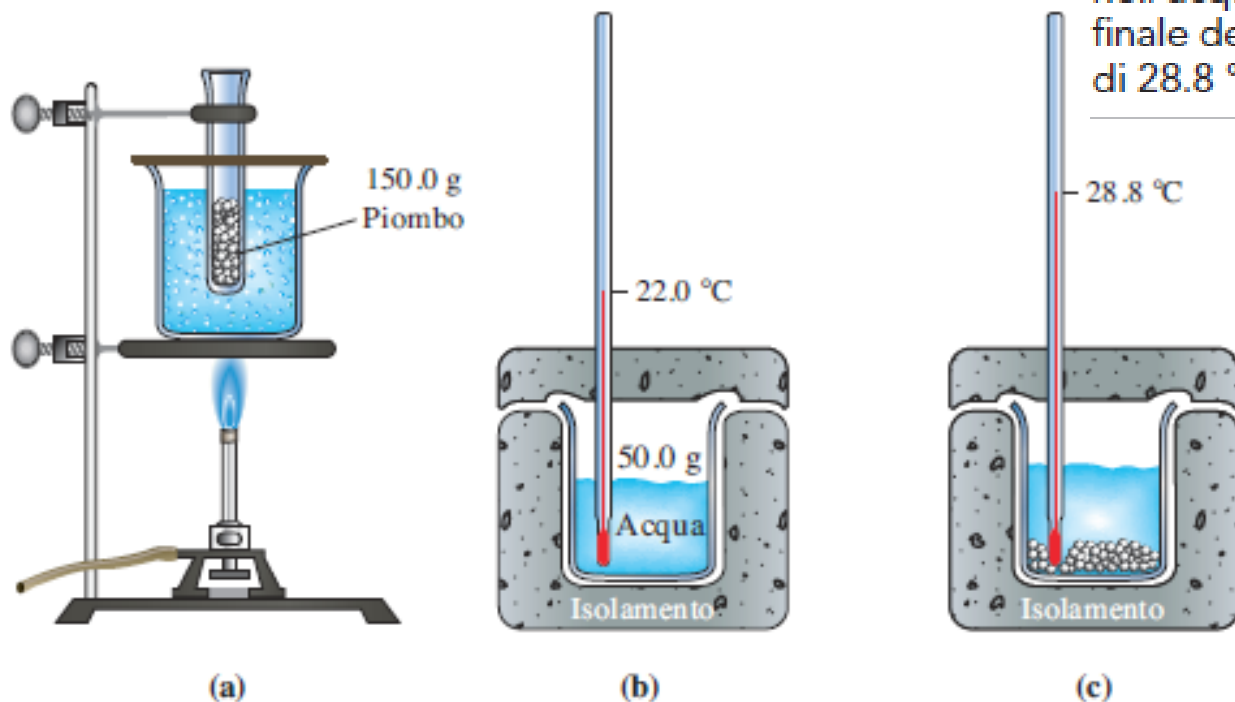


TABELLA 7.1 Alcuni valori di calore specifico, $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Solidi

Pb(s)	0.130
Cu(s)	0.385
Fe(s)	0.449
S ₈ (s)	0.708
P ₄ (s)	0.769
Al(s)	0.897
Mg(s)	1.023
H ₂ O(s)	2.11

Liquidi

Hg(l)	0.140
Br ₂ (l)	0.474
CCl ₄ (l)	0.850
CH ₃ COOH(l)	2.15
CH ₃ CH ₂ OH(l)	2.44
H ₂ O(l)	4.18

Gas

CO ₂ (g)	0.843
N ₂ (g)	1.040
C ₃ H ₈ (g)	1.67
NH ₃ (g)	2.06
H ₂ O(g)	2.08
H ₂ (g)	14.3

Esempio 6.3 Trasferimento di energia termica

Un cubo di alluminio da 32.5 g, inizialmente a 45.8 °C, viene immerso in 105.3 g di acqua a 15.4 °C. Qual è la temperatura finale di entrambe le sostanze quando viene raggiunto l'equilibrio termico? (Si assuma che l'alluminio e l'acqua siano termicamente isolati da tutto il resto).

PREMESSA Si conoscono le masse dell'alluminio e dell'acqua e le loro temperature iniziali. Si chiede di trovare la temperatura finale.

DATI: $m_{\text{Al}} = 32.5 \text{ g}$; $m_{\text{H}_2\text{O}} = 105.3 \text{ g}$
 $T_{i, \text{Al}} = 45.8 \text{ °C}$; $T_{i, \text{H}_2\text{O}} = 15.4 \text{ °C}$
INCOGNITE: T_f

IMPOSTAZIONE $q_{\text{Al}} = -q_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\begin{array}{c} m_{\text{Al}}, C_{s, \text{Al}}, m_{\text{H}_2\text{O}}, C_{s, \text{H}_2\text{O}} \longrightarrow \Delta T_{\text{Al}} = \text{costante} \times \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \\ m_{\text{Al}} \times C_{s, \text{Al}} \times \Delta T_{\text{Al}} = -m_{\text{H}_2\text{O}} \times C_{s, \text{H}_2\text{O}} \times \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} T_{i, \text{Al}}, T_{i, \text{H}_2\text{O}} \longrightarrow T_f \\ \Delta T_{\text{Al}} = \text{costante} \times \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \end{array}$$

RELAZIONI UTILIZZATE

$C_{s, \text{H}_2\text{O}} = 4.18 \text{ J/g} \cdot \text{°C}$; $C_{s, \text{Al}} = 0.903 \text{ J/g} \cdot \text{°C}$ (Tabella 6.4)
 $q = m \times C_s \times \Delta T$ (Equazione 6.6)

RISULTATO

$$\begin{array}{l} q_{\text{Al}} = -q_{\text{H}_2\text{O}} \\ m_{\text{Al}} \times C_{s, \text{Al}} \times \Delta T_{\text{Al}} = -m_{\text{H}_2\text{O}} \times C_{s, \text{H}_2\text{O}} \times \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} \end{array}$$

$$32.5 \text{ g} \times \frac{0.903 \text{ J}}{\text{g} \cdot \text{°C}} \cdot \Delta T_{\text{Al}} = -105.3 \text{ g} \times \frac{4.18 \text{ J}}{\text{g} \cdot \text{°C}} \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$29.348 \cdot \Delta T_{\text{Al}} = -440.15 \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta T_{\text{Al}} = -14.998 \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$T_f - T_{i, \text{Al}} = -14.998(T_f - T_{i, \text{H}_2\text{O}})$$

$$T_f = -14.998 \cdot T_f + 14.998 \cdot T_{i, \text{H}_2\text{O}} + T_{i, \text{Al}}$$

$$T_f + 14.998 \cdot T_f = 14.998 \cdot T_{i, \text{H}_2\text{O}} + T_{i, \text{Al}}$$

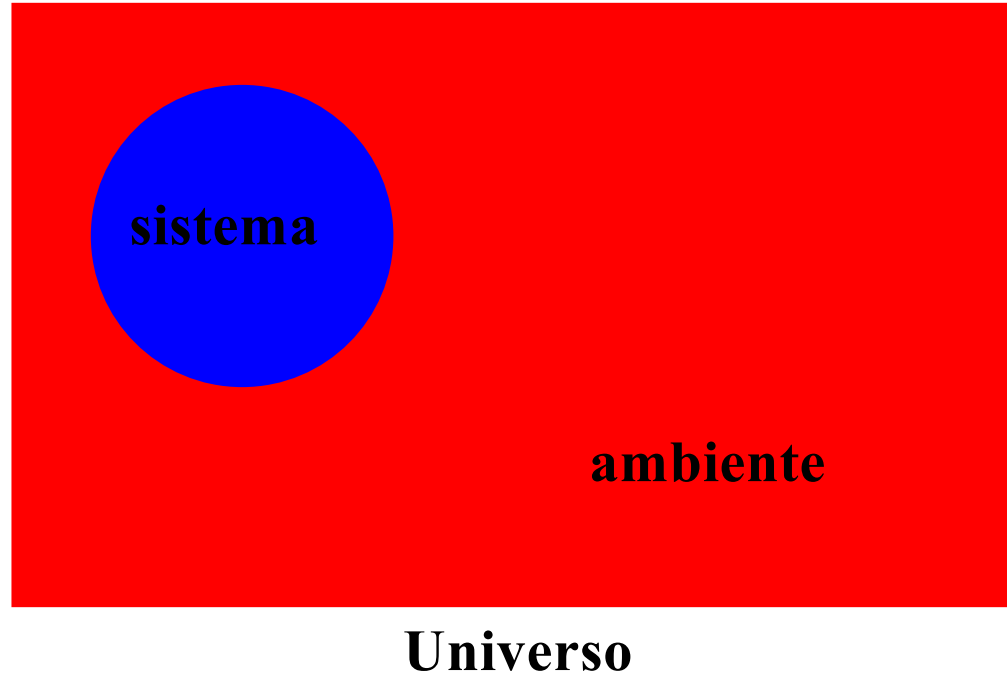
$$15.998 \cdot T_f = 14.998 \cdot T_{i, \text{H}_2\text{O}} + T_{i, \text{Al}}$$

$$T_f = \frac{14.998 \cdot T_{i, \text{H}_2\text{O}} + T_{i, \text{Al}}}{15.998} = \frac{14.998 \cdot 15.4 \text{ °C} + 45.8 \text{ °C}}{15.998}$$

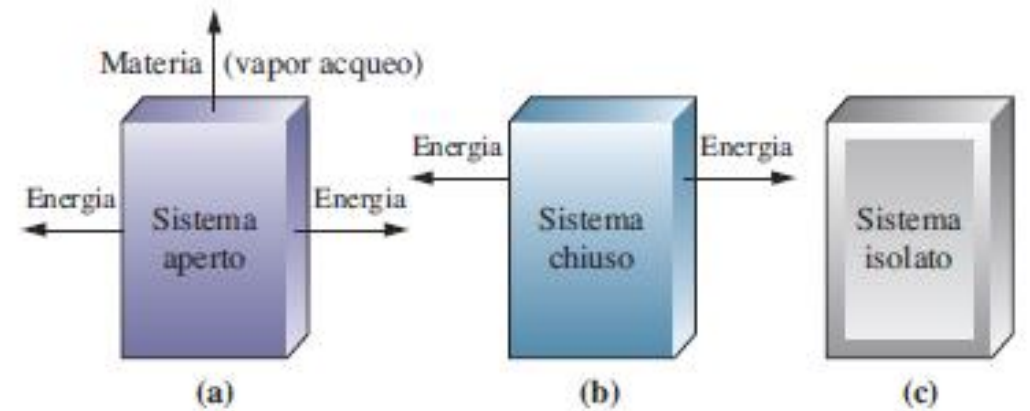
$$= 17.3 \text{ °C}$$



Trasformazioni, sistema, ambiente e Universo



Kristen Brochmann/Fundamental Photographs



Stato del sistema

Costituzione:

- **Cosa c'è (le sostanze)**
- **quanto ce ne (le moli)**

Variabili di stato:

- **Pressione**
- **Temperatura**

Stato di aggregazione:

- **gas,**
- **liquido,**
- **Solido (reticolo),**
- **soluzione**

Ruolo dell'ambiente in una trasformazione (sistemi aperti o chiusi)

Serbatoio di calore:

Assorbe calore dal sistema o rilascia calore al sistema senza che muti la propria temperatura

Tazzina di caffè in una stanza



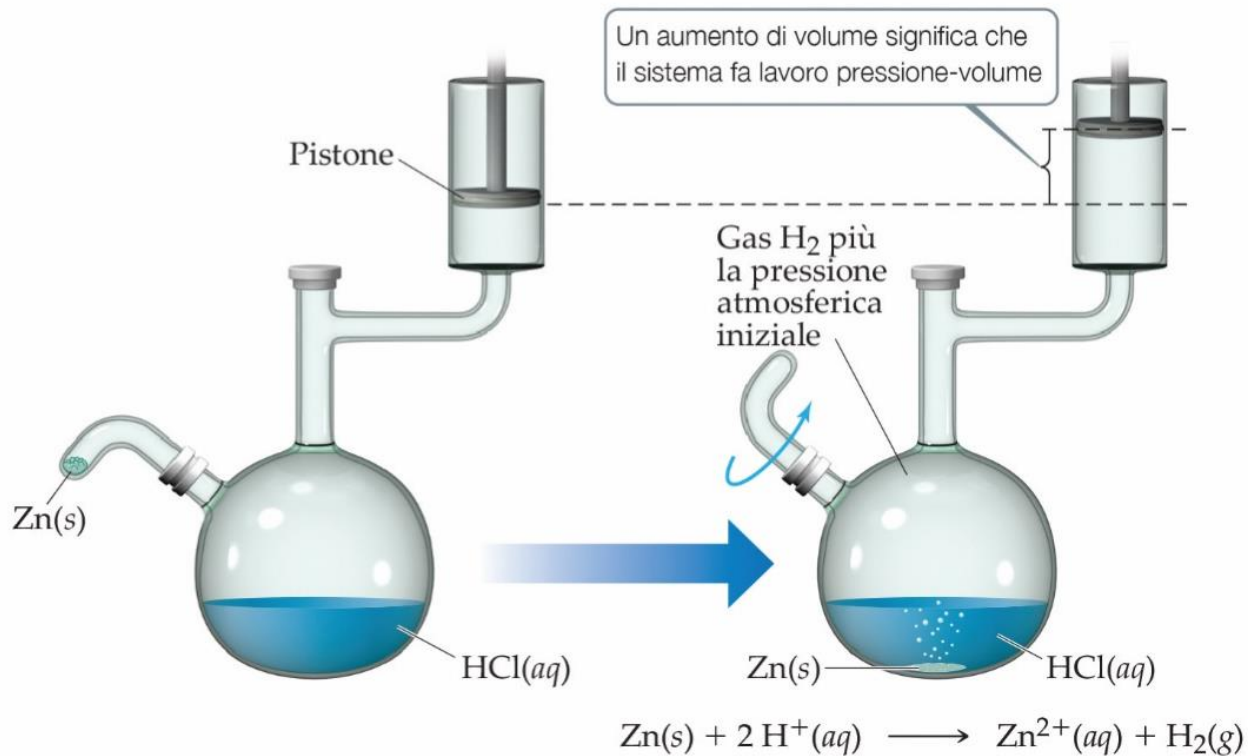
lavoro PV:

- Una reazione che genera gas esercita un lavoro sull'ambiente (lavoro di espansione)
- Una reazione che consuma gas subisce lavoro dall'ambiente (lavoro di contrazione)

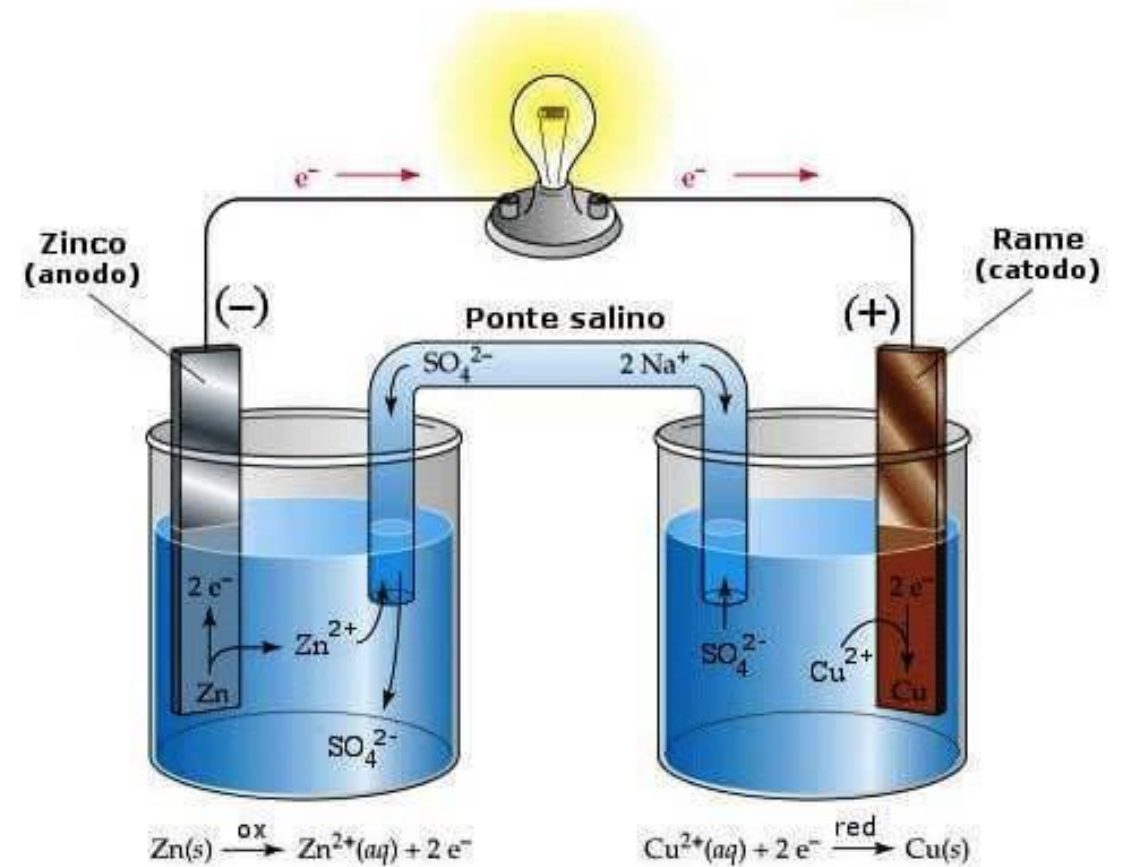


lavoro nelle reazioni chimiche

Lavoro meccanico PV dovuto alla formazione o alla consumazione di gas



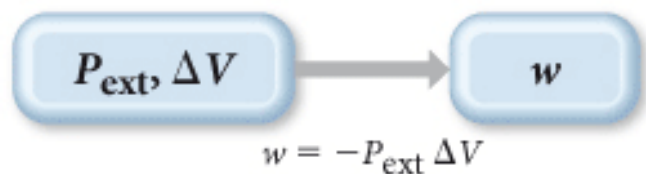
Lavoro elettrico dovuto alle reazioni di ossido riduzioni



Esempio 6.4 Lavoro di espansione (pressione-volume)

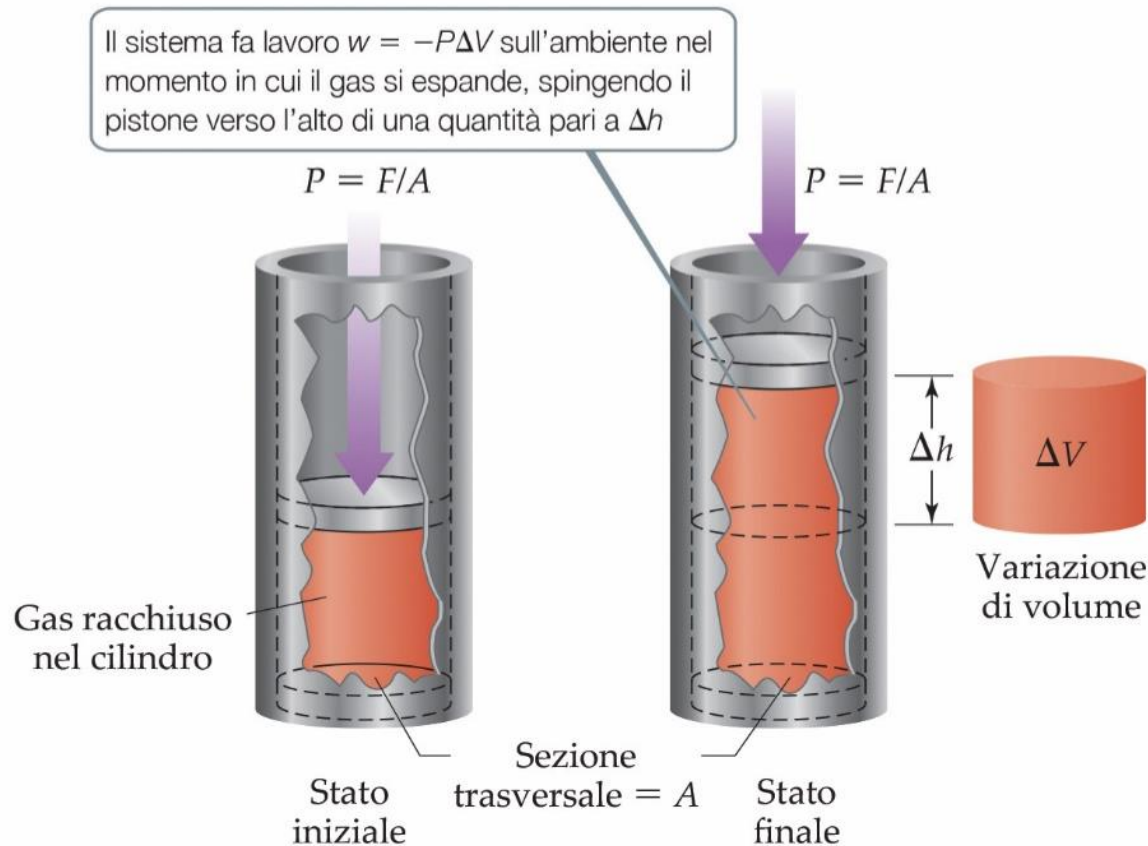
Per gonfiare un palloncino è necessario fare un lavoro di espansione (pressione-volume) sull'ambiente. Se si gonfia un palloncino da un volume di 0.100 L a 1.85 L contro una pressione esterna di 1.00 atm, quanto lavoro è stato fatto (in joule)?

IMPOSTAZIONE



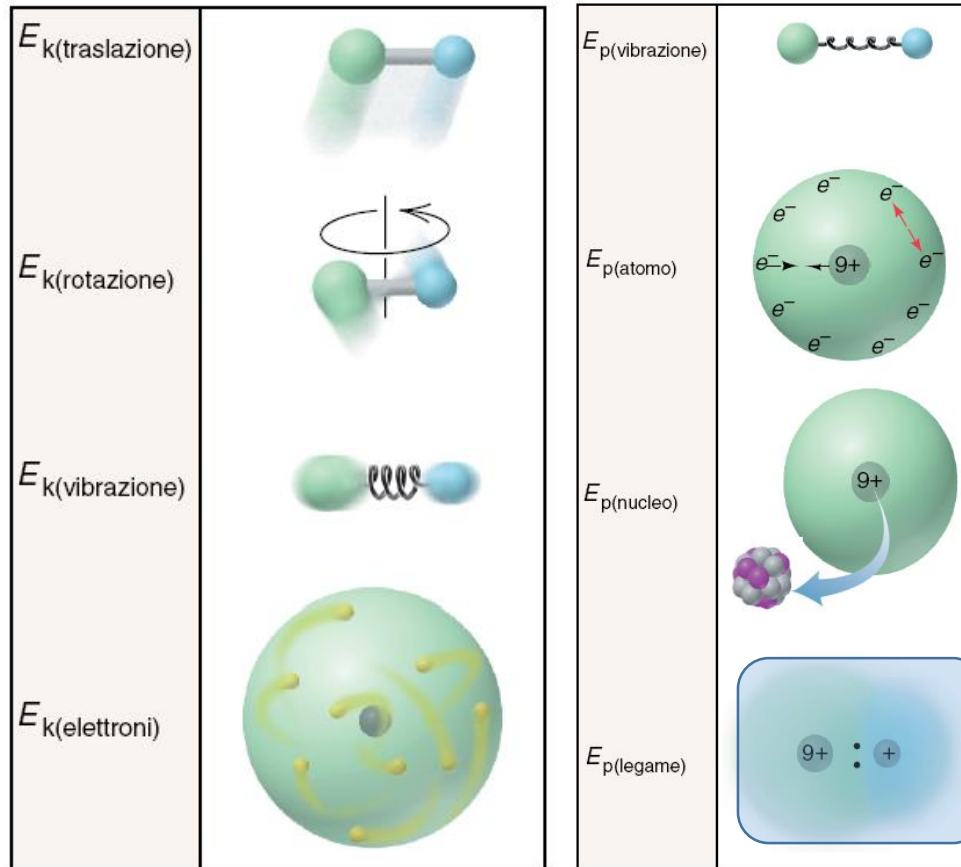
RISULTATO

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_2 - V_1 \\ &= 1.85 \text{ L} - 0.100 \text{ L} \\ &= 1.75 \text{ L} \\ w &= -P_{\text{ext}} \Delta V \\ &= -1.00 \text{ atm} \times 1.75 \text{ L} \\ &= -1.75 \text{ L} \cdot \text{atm}\end{aligned}$$



Energia interna

Contributi all'energia interna nelle sostanze



A Contributi all'energia cinetica (E_K)

B Contributi all'energia potenziale (E_p)

Definiamo una nuova proprietà del sistema che caratterizza lo stato del sistema. Questa proprietà è stata battezzata *Energia Interna (U)*

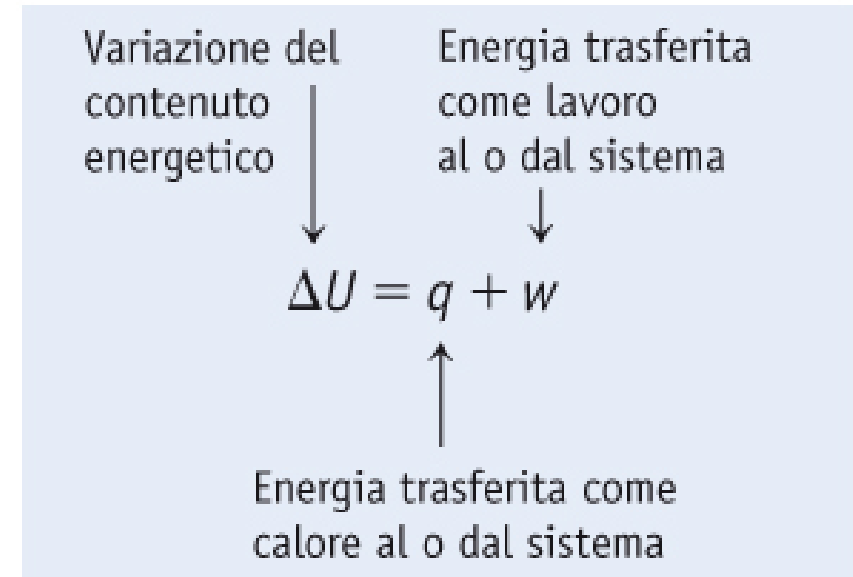
Non è possibile conoscere il valore assoluto dell'energia interna di un sistema

È possibile però conoscere la variazione di energia interna (ΔU) di un sistema a seguito di una trasformazione

In una reazione chimica a pressione e temperatura costante, la variazione di energia interna è dovuta essenzialmente alla variazione di energia (potenziale) di legame

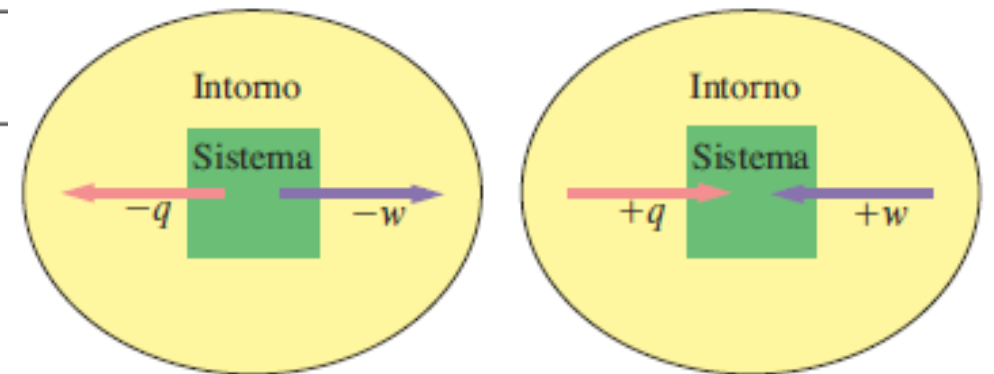
Primo principio della termodinamica

Clausius 1865: La variazione di energia interna di un sistema a seguito di una trasformazione è uguale alla somma del calore e del lavoro scambiato dal sistema con l'ambiente.

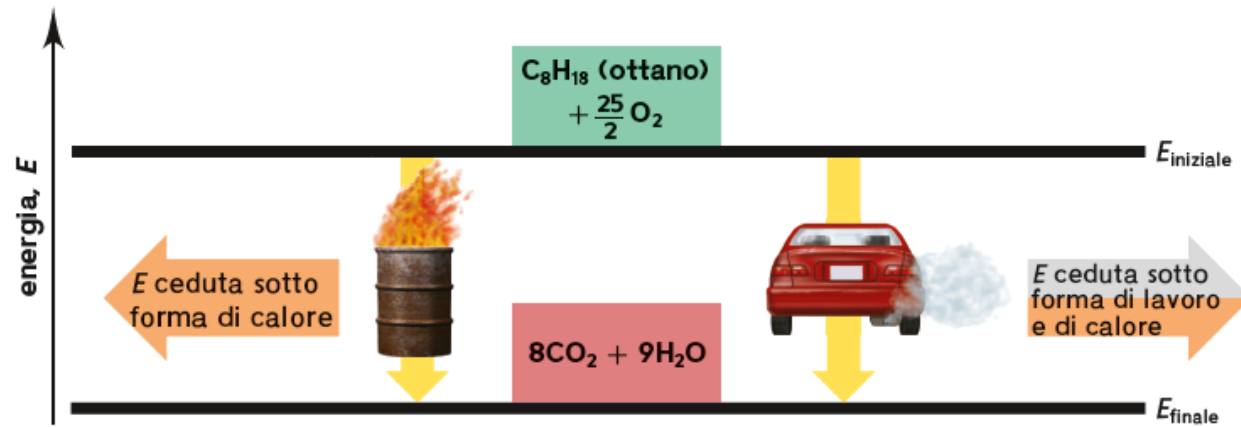


CONVENZIONE SUI SEGNI PER q E w DEL SISTEMA

ENERGIA TRASFERITA COME . . .	CONVENZIONE SUL SEGNO	EFFETTO SU U_{sistema}
Calore trasferito al sistema (endotermico)	$q > 0 (+)$	U aumenta
Calore ceduto dal sistema (esotermico)	$q < 0 (-)$	U diminuisce
Lavoro compiuto sul sistema	$w > 0 (+)$	U aumenta
Lavoro compiuto dal sistema	$w < 0 (-)$	U diminuisce



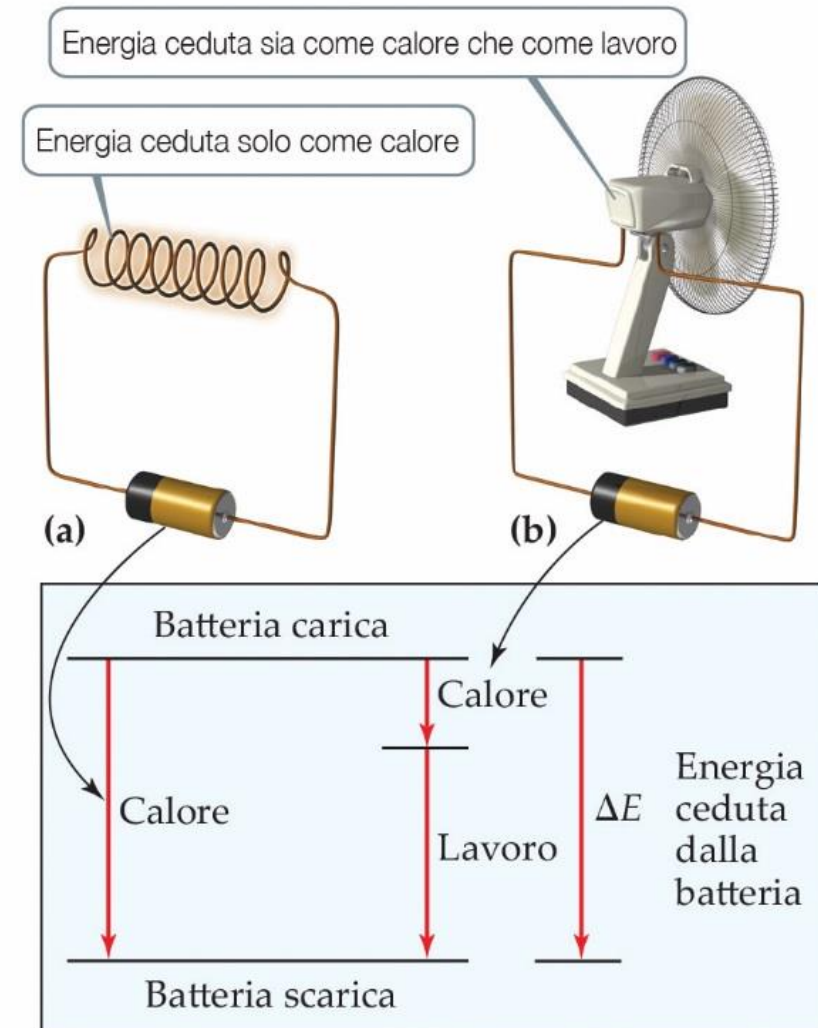
Applicazioni del primo principio alle reazioni chimiche



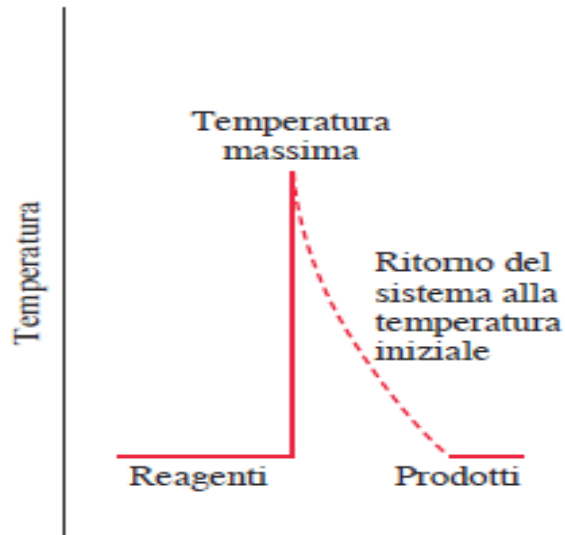
In una reazione chimica la quantità di lavoro e di calore coinvolte possono essere variabili, ma la loro somma è sempre la stessa!!

$$\Delta U_{reaz} = U_{prod} - U_{reag}$$

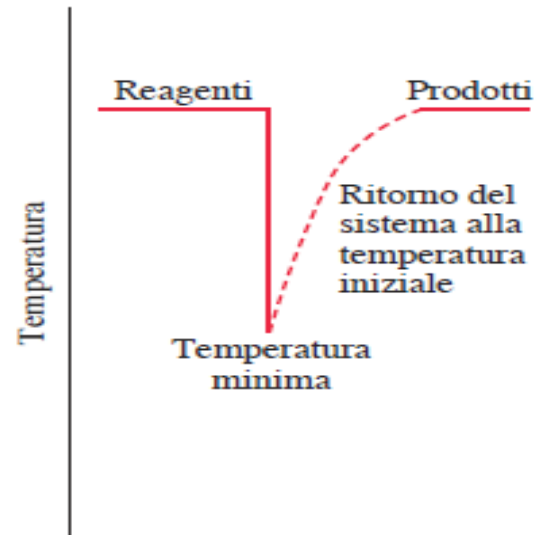
L'energia interna è una
FUNZIONE DI STATO



Reazioni esotermiche ed endotermiche

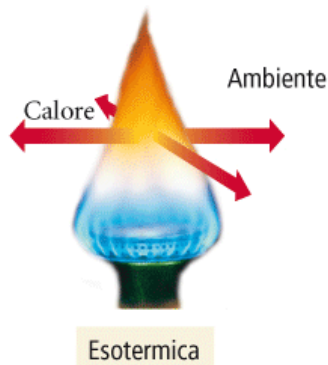


(a) Reazione esotermica



(b) Reazione endotermica

In una reazione esotermica, l'energia coinvolta nella formazione di legami (abbassamento della energia potenziale) è superiore all'energia coinvolta nella rottura dei legami (aumento della energia potenziale). Il bilancio complessivo è un abbassamento della energia potenziale con il conseguente aumento della energia cinetica (l'energia totale deve essere uguale, prima e dopo), la quale viene dissipata all'ambiente. In una reazione endotermica succede esattamente l'opposto



$$\Delta E_{\text{reaz}} = \underbrace{\sum (\Delta E \text{ legami rotti})}_{\text{Positivo}} + \underbrace{\sum (\Delta E \text{ legami formati})}_{\text{Negativo}}$$

Esempio 6.5 Misurare il ΔE_{reaz} in una bomba calorimetrica

Quando 1.010 g di saccarosio ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) vengono bruciati in un calorimetro a bomba, la temperatura sale da $24.92\text{ }^\circ\text{C}$ a $28.33\text{ }^\circ\text{C}$. Trovare ΔE_{reaz} per la combustione del saccarosio in kJ/mol di saccarosio. La capacità termica del calorimetro, determinata in un esperimento separato, è $4.90\text{ kJ}/^\circ\text{C}$. (Si può ignorare la capacità termica del piccolo campione di saccarosio dato che risulta trascurabile rispetto alla capacità termica del calorimetro).

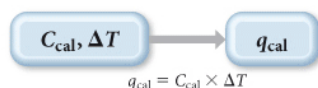
PREMESSA È data la massa di saccarosio, la capacità termica del calorimetro, la temperatura iniziale e quella finale. Si chiede di trovare la variazione di energia interna per la reazione.

DATI: $1.010\text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
 $T_i = 24.92\text{ }^\circ\text{C}$,
 $T_f = 28.33\text{ }^\circ\text{C}$
 $C_{\text{cal}} = 4.90\text{ kJ}/^\circ\text{C}$

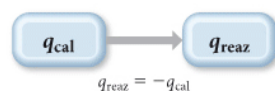
INCOGNITE: ΔE_{reaz}

STRATEGIA Il piano concettuale è diviso in tre parti. Nella prima parte, si usa la variazione di temperatura e la capacità termica del calorimetro per trovare q_{cal} .

IMPOSTAZIONE



Nella seconda parte, si usa q_{cal} per ottenere q_{reaz} (che si ottiene semplicemente cambiando il segno). Dato che il calorimetro assicura un volume costante, q_{reaz} è uguale a ΔE_{reaz} per la quantità di saccarosio bruciato.



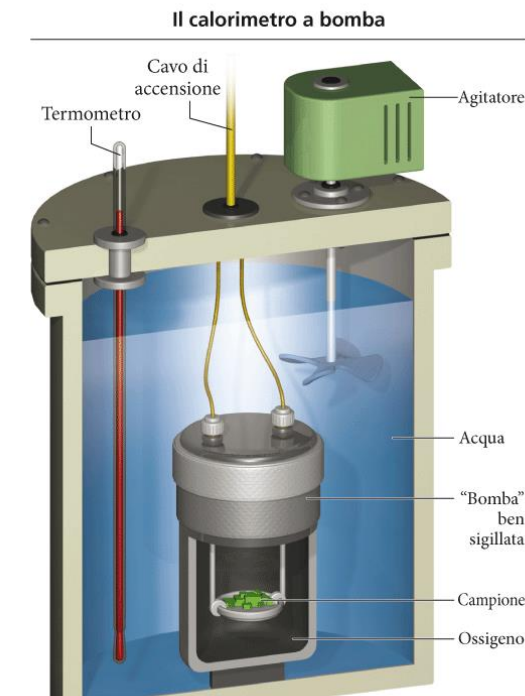
Nella terza parte si divide q_{reaz} per il numero di moli di saccarosio per ottenere ΔE_{reaz} per mole di saccarosio.

$$\Delta E_{\text{reaz}} = \frac{q_{\text{reaz}}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$$

RELAZIONI UTILIZZATE

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \times \Delta T = -q_{\text{reaz}}$$

Massa molare $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342.3\text{ g/mol}$



RISULTATO

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_f - T_i \\ &= 28.33\text{ }^\circ\text{C} - 24.92\text{ }^\circ\text{C} = 3.41\text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \times \Delta T$$

$$q_{\text{cal}} = 4.90 \frac{\text{kJ}}{^\circ\text{C}} \times 3.41\text{ }^\circ\text{C} = 16.7\text{ kJ}$$

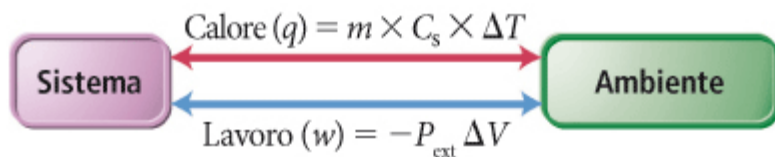
$$q_{\text{reaz}} = -q_{\text{cal}} = -16.7\text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{reaz}} &= \frac{q_{\text{reaz}}}{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \\ &= \frac{-16.7\text{ kJ}}{1.010\text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \times \frac{1\text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342.3\text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}} \\ &= -5.66 \times 10^3\text{ kJ/mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \end{aligned}$$

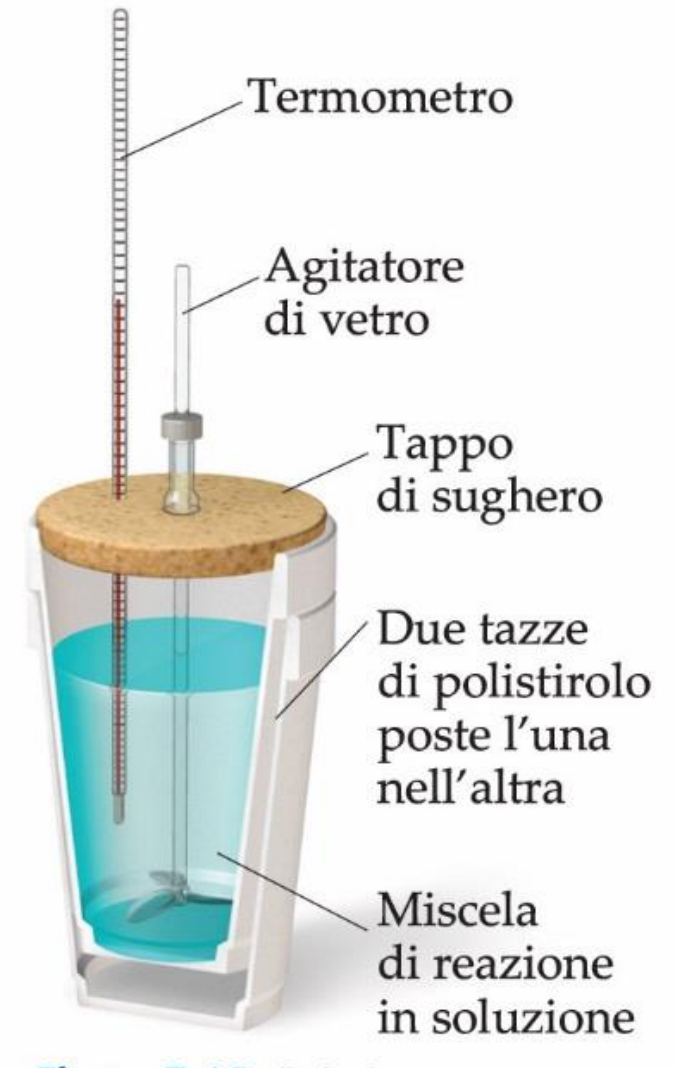


Entalpia

Nel mondo in qui viviamo, le reazioni chimiche e in generale le trasformazioni avvengono a pressione costante, la pressione atmosferica. E in condizioni di pressione costante non è possibile evitare il lavoro compiuto da una reazione chimica che coinvolge la formazione o la scomparsa di specie gassose. Infatti, ogni volta che una reazione genera delle specie gassose o consuma delle specie gassose, il sistema si espande o si contrae rispettivamente, generando un inevitabile lavoro di tipo $P\Delta V$, dove P è la pressione esterna – per esempio la pressione atmosferica – e ΔV rappresenta l'espansione o la contrazione del volume. A pressione costante, quindi, la misura del calore di reazione (q_P) sarà uguale alla variazione di energia interna al netto del lavoro $P\Delta V$ compiuto ($q_P = \Delta U - w = \Delta U + P\Delta V$). Il calore misurato in queste condizioni sperimentali, cioè a pressione costante, continua ad essere una funzione di stato che è stata battezzata *Entalpia* (H , $\Delta H = q_P$).



È necessario definire una capacità termica a pressione costante che avrà un valore leggermente differente rispetto alla capacità termica a volume costante



Esempio 6.8 Misurare il ΔH_{reaz}

Il magnesio metallico reagisce con l'acido cloridrico secondo la seguente equazione bilanciata:



In un esperimento per determinare la variazione di entalpia di questa reazione, si fanno reagire 0.158 g di Mg metallico con una sufficiente quantità di HCl per ottenere 100.0 mL di soluzione in un calorimetro. L'HCl è sufficientemente concentrato da fare in modo che il Mg reagisca completamente. La temperatura della soluzione passa da 25.6 °C a 32.8 °C. Trovare il ΔH_{reaz} per la reazione. Utilizzare il valore di 1.00 g/mL per la densità della soluzione e $C_{s, \text{sol}} = 4,18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ per la capacità termica specifica della soluzione.

STRATEGIA Il piano concettuale si divide in tre parti. Nella prima si usano la variazione di temperatura e le altre quantità fornite, insieme all'equazione $q = m \times C_s \times \Delta T$, per trovare q_{sol} .

Nella seconda parte, si usa q_{sol} per trovare q_{reaz} (che comporta semplicemente il cambiamento di segno). Dato che la pressione è costante, q_{reaz} è uguale a ΔH_{reaz} per la quantità di magnesio che ha reagito.

Nella terza parte, si divide q_{reaz} per il numero di moli di magnesio per ottenere ΔH_{reaz} per mole di magnesio.

IMPOSTAZIONE

$C_{s, \text{sol}}, m_{\text{sol}}, \Delta T \longrightarrow q_{\text{sol}}$
 $q = m \times C_s \times \Delta T$

$q_{\text{sol}} \longrightarrow q_{\text{reaz}}$
 $q_{\text{reaz}} = -q_{\text{sol}}$

$$\Delta H_{\text{reaz}} = \frac{q_{\text{reaz}}}{\text{mol Mg}}$$

RELAZIONI UTILIZZATE

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

$$q_{\text{reaz}} = -q_{\text{sol}}$$

RISOLUZIONE Esprimere le grandezze necessarie nelle adeguate unità di misura e sostituirle nell'equazione $q = m \times C_s \times \Delta T$ per il calcolo di q_{sol} . Si noti che il segno di q_{sol} è *positivo*, il che significa che la soluzione ha *assorbito calore* durante la reazione.

Trovare q_{reaz} prendendo il valore negativo di q_{sol} . Da notare che q_{reaz} è *negativo*, come ci si aspetta per una reazione *esotermica*.

Infine, trovare ΔH_{reaz} per mole di magnesio dividendo q_{reaz} per il numero di moli di magnesio che hanno reagito. Trovare il numero di moli di magnesio dalla massa data di magnesio e dalla sua massa molare.

Dato che il coefficiente stechiometrico per il magnesio nell'equazione chimica bilanciata è 1, il valore calcolato rappresenta ΔH_{reaz} della reazione.

RISULTATO

$$C_{s, \text{sol}} = 4.18 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$m_{\text{sol}} = 100.0 \text{ mL sol} \times \frac{1.00 \text{ g}}{1 \text{ mL sol}} = 1.00 \times 10^2 \text{ g}$$

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$= 32.8 ^\circ\text{C} - 25.6 ^\circ\text{C} = 7.2 ^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{sol}} = m_{\text{sol}} \times C_{s, \text{sol}} \times \Delta T$$

$$= 1.00 \times 10^2 \text{ g} \times 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \times 7.2 ^\circ\text{C} = 3.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$q_{\text{reaz}} = -q_{\text{sol}} = -3.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{reaz}} = \frac{q_{\text{reaz}}}{\text{mol Mg}}$$

$$= \frac{-3.0 \times 10^3 \text{ J}}{0.158 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24.31 \text{ g Mg}}}$$

$$= -4.6 \times 10^5 \text{ J/mol Mg}$$



$$\Delta H_{\text{reaz}} = -4.6 \times 10^5 \text{ J}$$

Operazioni con l'entalpia

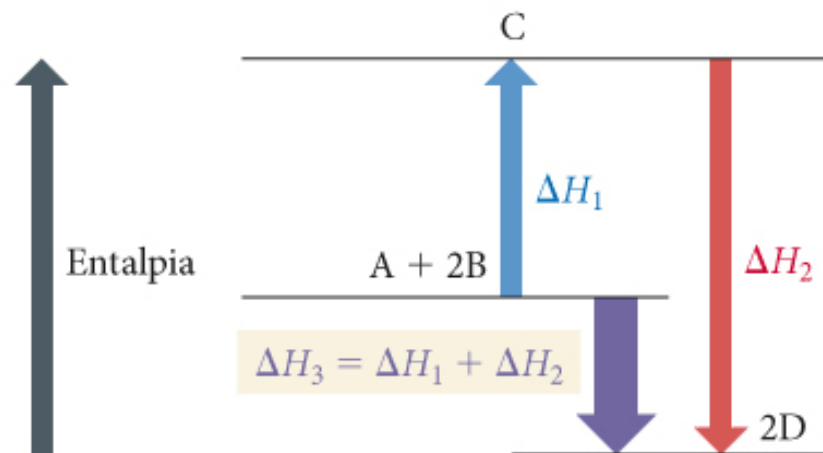
Se un'equazione chimica viene moltiplicata per uno stesso fattore allora anche ΔH_{reaz} va moltiplicato per lo stesso fattore

Se la direzione di un'equazione chimica viene invertita allora cambia il segno di ΔH_{reaz}

Se un'equazione chimica può essere espressa come la somma di una serie di passaggi, allora per l'equazione complessiva ΔH_{reaz} è la somma dei calori di reazione di ogni singolo passaggio

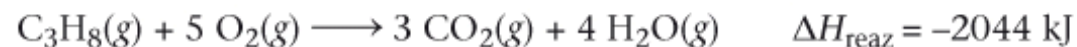
Legge di Hess

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



Esempio 6.7 Stechiometria e ΔH

Una bombola di GPL in un barbecue contiene 13.2 kg di propano, C_3H_8 . Calcolare il calore (in kJ) associato alla combustione completa di tutto il propano nella bombola.



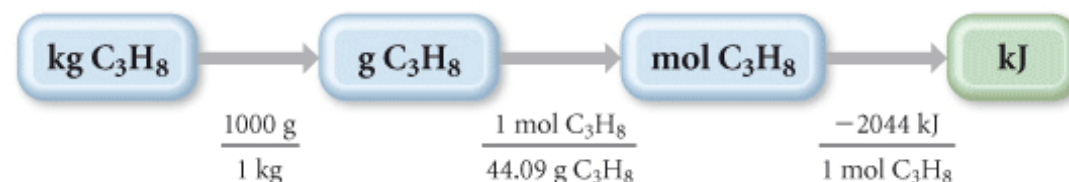
PREMESSA Viene fornita la massa del propano e si chiede di trovare il calore associato alla sua combustione.

DATI: 13.2 kg C_3H_8

INCOGNITE: q

STRATEGIA Convertire i kg di C_3H_8 in g e utilizzare la massa molare di C_3H_8 per trovare il numero di moli. Successivamente, usare la relazione stechiometrica esistente tra le mol di C_3H_8 e i kJ per trovare il calore sviluppato.

IMPOSTAZIONE



RELAZIONI UTILIZZATE

$$1000 \text{ g} = 1 \text{ kg}$$

$$\text{Massa molare } C_3H_8 = 44.09 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ mol } C_3H_8 : -2044 \text{ kJ (dall'equazione bilanciata)}$$

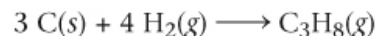
RISOLUZIONE Seguire il piano concettuale per risolvere il problema. Iniziare con 13.2 kg di C_3H_8 e moltiplicarli per l'appropriato fattore di conversione per arrivare ai kJ.

RISULTATO

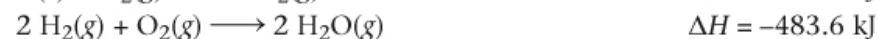
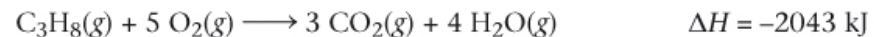
$$13.2 \text{ kg } C_3H_8 \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{44.09 \text{ g } C_3H_8} \times \frac{-2044 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_3H_8} \\ = -6.12 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Esempio 6.9 La legge di Hess

Trovare il ΔH_{reaz} per la seguente reazione:



Utilizzare le seguenti reazioni di cui sono noti i valori del ΔH :

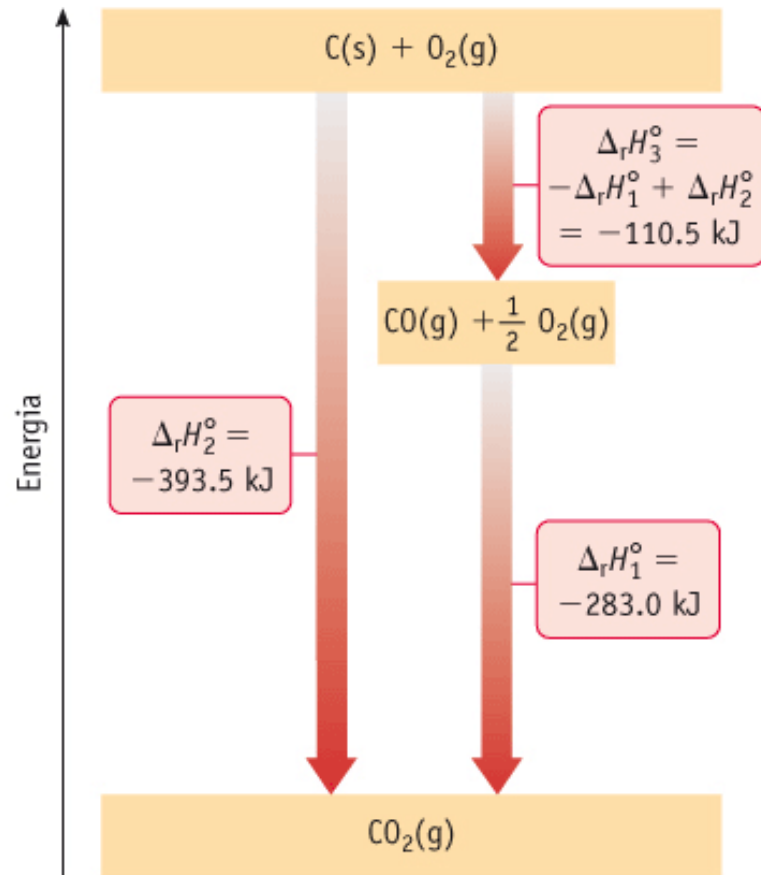


RISULTATO

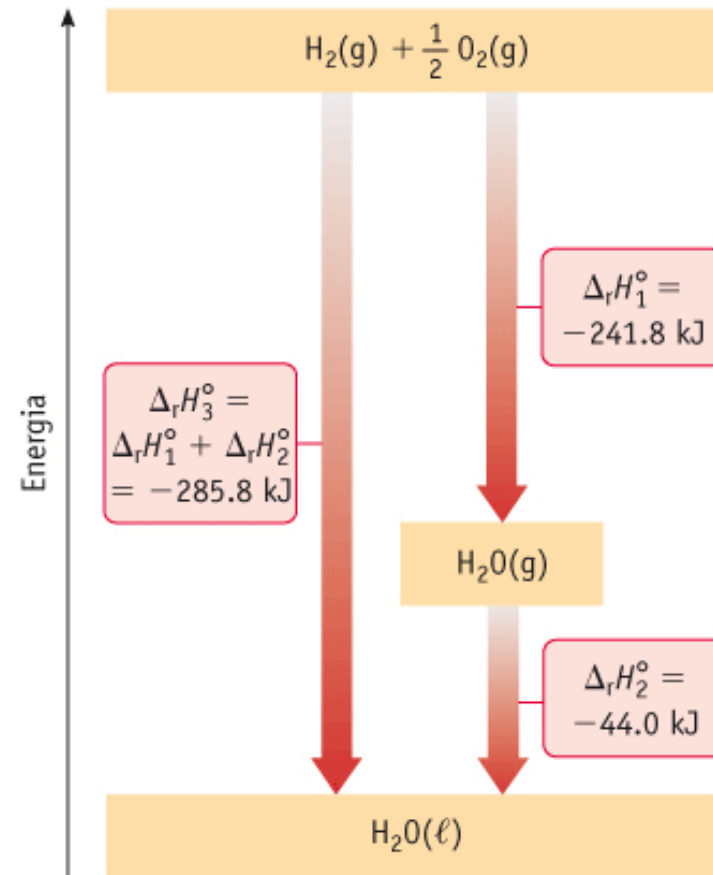
Per risolvere questo e altri problemi sulla legge di Hess, si devono combinare opportunamente le reazioni di cui sono noti i valori di ΔH in modo da ottenere i reagenti di interesse sulla sinistra, i prodotti di interesse sulla destra, ed arrivare ad annullare le altre specie presenti.

La prima reazione ha C_3H_8 tra i reagenti, mentre nella reazione di interesse C_3H_8 è tra i prodotti, quindi si può invertire la prima reazione e cambiare di segno il ΔH .	$3 \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(g) + 5 \text{O}_2(g) \quad \Delta H = +2043 \text{ kJ}$
Nella seconda reazione C è un reagente e CO_2 un prodotto, così come richiesto nella reazione di interesse. Tuttavia, il coefficiente di C è 1, mentre nella reazione di interesse il coefficiente di C è 3. È necessario quindi moltiplicare questa equazione e il suo ΔH per un fattore 3.	$3 \times [\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g)] \quad \Delta H = 3 \times (-393.5 \text{ kJ})$
La terza reazione presenta $\text{H}_2(g)$ come reagente, come richiesto. Tuttavia, il coefficiente di H_2 è 2, mentre nella reazione di interesse il coefficiente di H_2 è 4. Si deve quindi moltiplicare questa reazione e il valore del suo ΔH per 2.	$2 \times [2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g)] \quad \Delta H = 2 \times (-483.6 \text{ kJ})$
Infine, si riscrivono le tre reazioni dopo averle moltiplicate per i fattori indicati e si ottiene, sommandole, la reazione di interesse. ΔH per la reazione di interesse è dato dalla somma dei ΔH dei singoli passaggi.	$\begin{array}{l} 3 \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2\text{O}(g) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(g) + 5 \text{O}_2(g) \quad \Delta H = +2043 \text{ kJ} \\ 3 \text{C}(s) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(g) \quad \Delta H = -1181 \text{ kJ} \\ 4 \text{H}_2(g) + 2 \text{O}_2(g) \longrightarrow 4 \text{H}_2\text{O}(g) \quad \Delta H = -967.2 \text{ kJ} \\ \hline 3 \text{C}(s) + 4 \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(g) \quad \Delta H_{\text{reaz}} = -105 \text{ kJ} \end{array}$

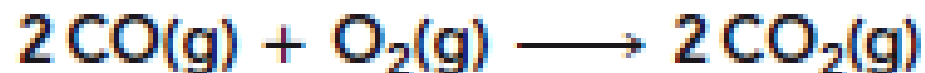
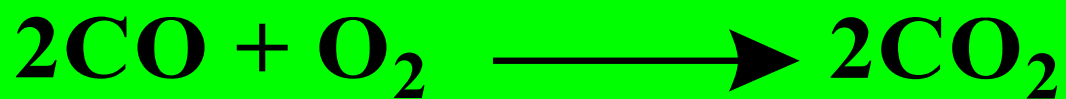
Esempi legge di Hess



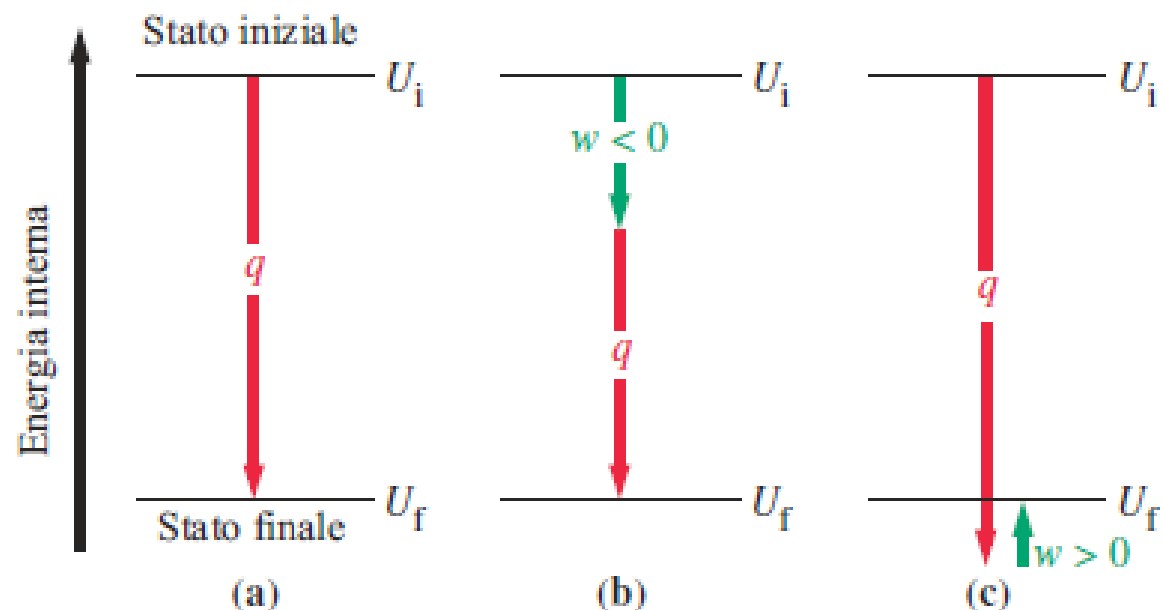
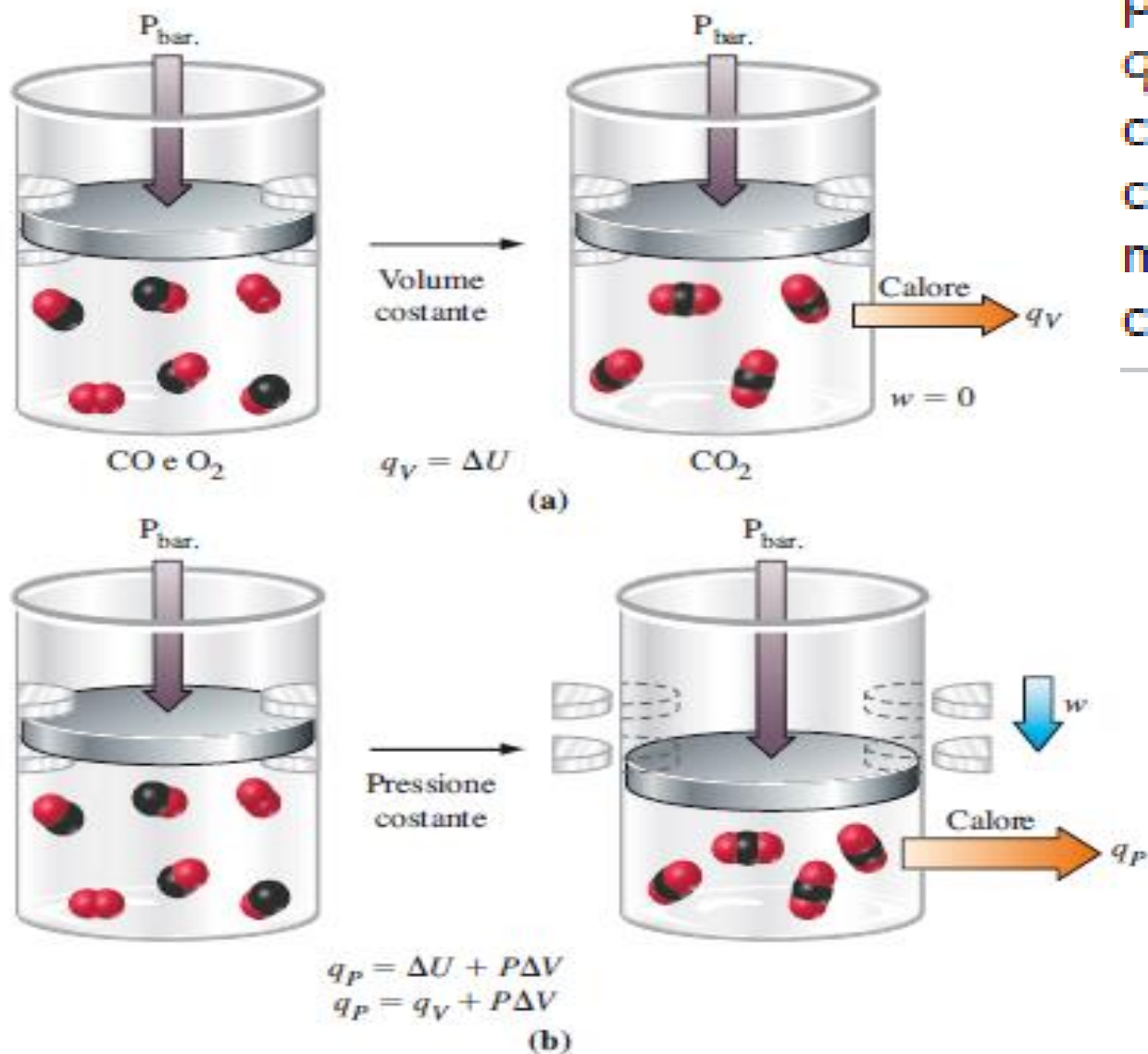
- (a) La formazione di CO_2 può avvenire in un singolo stadio o in una successione di stadi. Il $\Delta_r H^\circ$ per il processo complessivo è pari a -393.5 kJ indipendentemente dal percorso seguito.



- (b) La formazione di $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ può avvenire in un singolo stadio o in una successione di stadi. Il $\Delta_r H^\circ$ per il processo complessivo è pari a -285.8 kJ indipendentemente dal percorso seguito.



(a) A volume costante non si ha lavoro perché il pistone non può muoversi; $q_V = \Delta U = -563.5 \text{ kJ}$. (b) A pressione costante l'intorno fa un lavoro sul sistema costringendolo in un volume minore. Si ha maggiore sviluppo di calore che a volume costante: $q_P = \Delta H = -566.0 \text{ kJ}$.



Entalpia di formazione (ΔH_f°)

ΔH_f° : Variazione di entalpia quando una mole della sostanza si forma dai suoi elementi costitutivi nel loro stato standard

Stato standard

Alla pressione di 1 atm, la sostanza nello stato di aggregazione più stabile



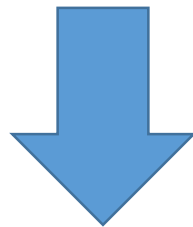
Le entalpie di formazione delle sostanze elementari nel loro stato standard sono per convenzione pari a zero

TABELLA 5.3 Entalpie standard di formazione, ΔH_f° , a 298 K

Sostanza	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Sostanza	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetilene	$C_2H_2(g)$	226,7	Etanolo	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
Acqua	$H_2O(l)$	-285,8	Etilene	$C_2H_4(g)$	52,30
Ammoniaca	$NH_3(g)$	-46,19	Fluoruro di idrogeno	$HF(g)$	-268,60
Benzene	$C_6H_6(l)$	49,0	Glucosio	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273
Bromuro di idrogeno	$HBr(g)$	-36,23	Idrogenocarbonato di sodio	$NaHCO_3(s)$	-947,7
Carbonato di calcio	$CaCO_3(s)$	-1207,1	Ioduro di idrogeno	$HI(g)$	25,9
Carbonato di sodio	$Na_2CO_3(s)$	-1130,9	Metano	$CH_4(g)$	-74,80
Cloruro di argento	$AgCl(s)$	-127,0	Metanolo	$CH_3OH(l)$	-238,6
Cloruro di idrogeno	$HCl(g)$	-92,30	Ossido di calcio	$CaO(s)$	-635,5
Cloruro di sodio	$NaCl(s)$	-410,9	Ossido di carbonio	$CO(g)$	-110,5
Diamante	$C(s)$	1,88	Propano	$C_3H_8(g)$	-103,85
Diossido di carbonio	$CO_2(g)$	-393,5	Saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Etano	$C_2H_6(g)$	-84,68	Vapor acqueo	$H_2O(g)$	-241,8

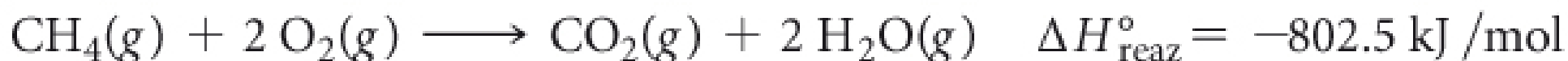
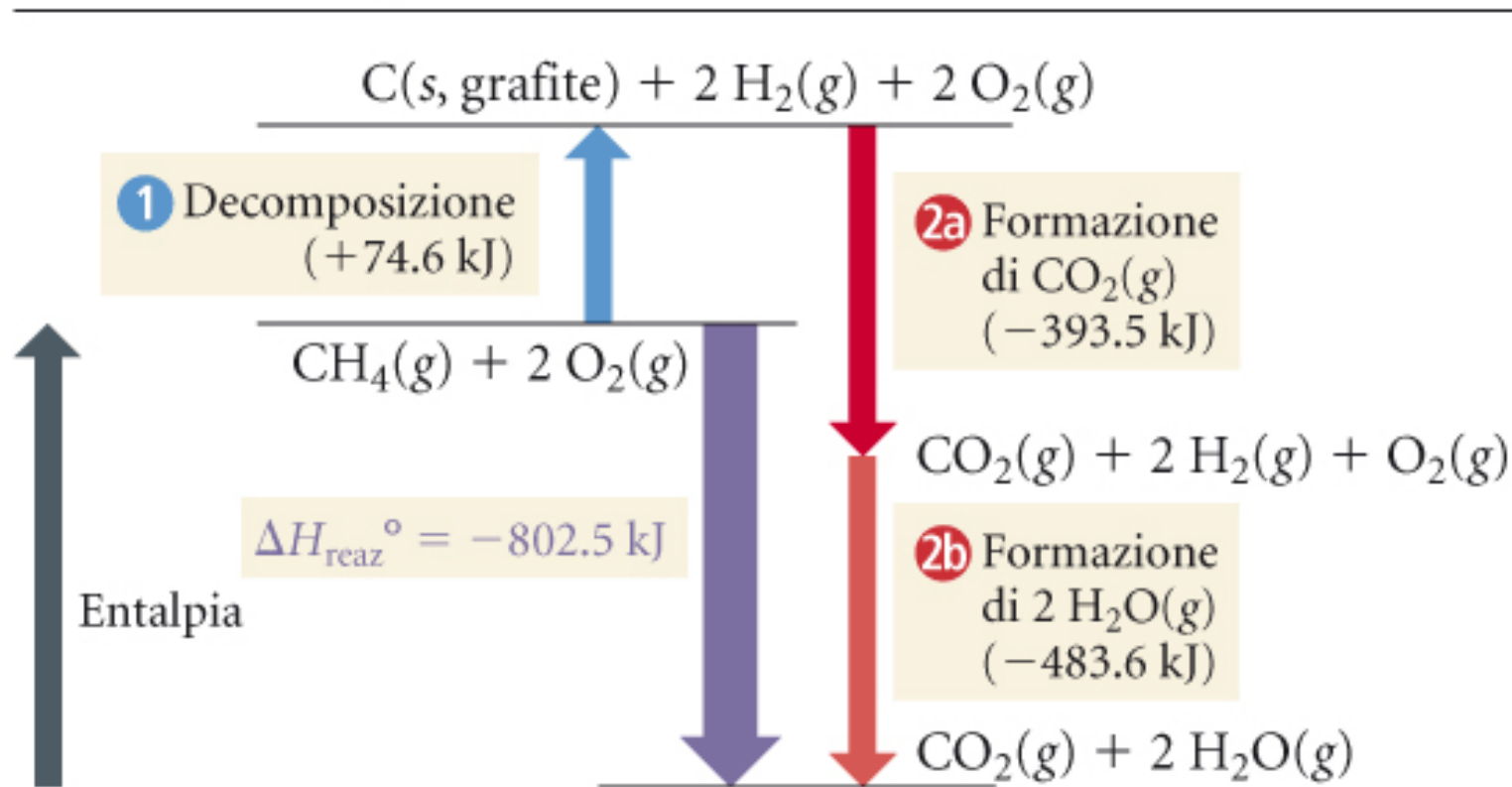
Entalpia di reazione (ΔH_r°)

per calcolare il $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ si devono sottrarre le entalpie di formazione dei reagenti moltiplicate per i rispettivi coefficienti stechiometrici dalle entalpie di formazione dei prodotti moltiplicate per i rispettivi coefficienti stechiometrici.



$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = \sum n_p \Delta H^\circ_f (\text{prodotti}) - \sum n_r \Delta H^\circ_f (\text{reagenti})$$

Calcolo della variazione di entalpia per la combustione del metano



Esempio 6.11 $\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ}$ e entalpie standard di formazione

Usare le entalpie standard di formazione per determinare $\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ}$ per la seguente reazione:



PREMESSA Data l'equazione bilanciata si chiede di trovare l'entalpia della reazione.

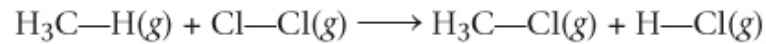
DATI: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
INCOGNITE: $\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ}$

RISULTATO

Reagente o prodotto	ΔH_f° (kJ/mol, dall'Appendice IIB)
$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.9
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0
$\text{NO}(\text{g})$	+91.3
H_2O	-241.8

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ} &= \sum n_p \Delta H_f^{\circ} (\text{prodotti}) - \sum n_r \Delta H_f^{\circ} (\text{reagenti}) \\ &= [4(\Delta H_f^{\circ}, \text{NO}(\text{g})) + 6(\Delta H_f^{\circ}, \text{H}_2\text{O}(\text{g}))] - [4(\Delta H_f^{\circ}, \text{NH}_3(\text{g})) + 5(\Delta H_f^{\circ}, \text{O}_2(\text{g}))] \\ &= [4(+91.3 \text{ kJ}) + 6(-241.8 \text{ kJ})] - [4(-45.9 \text{ kJ}) + 5(0.0 \text{ kJ})] \\ &= -1085.6 \text{ kJ} - (-183.6 \text{ kJ}) \\ &= -902.0 \text{ kJ}\end{aligned}$$

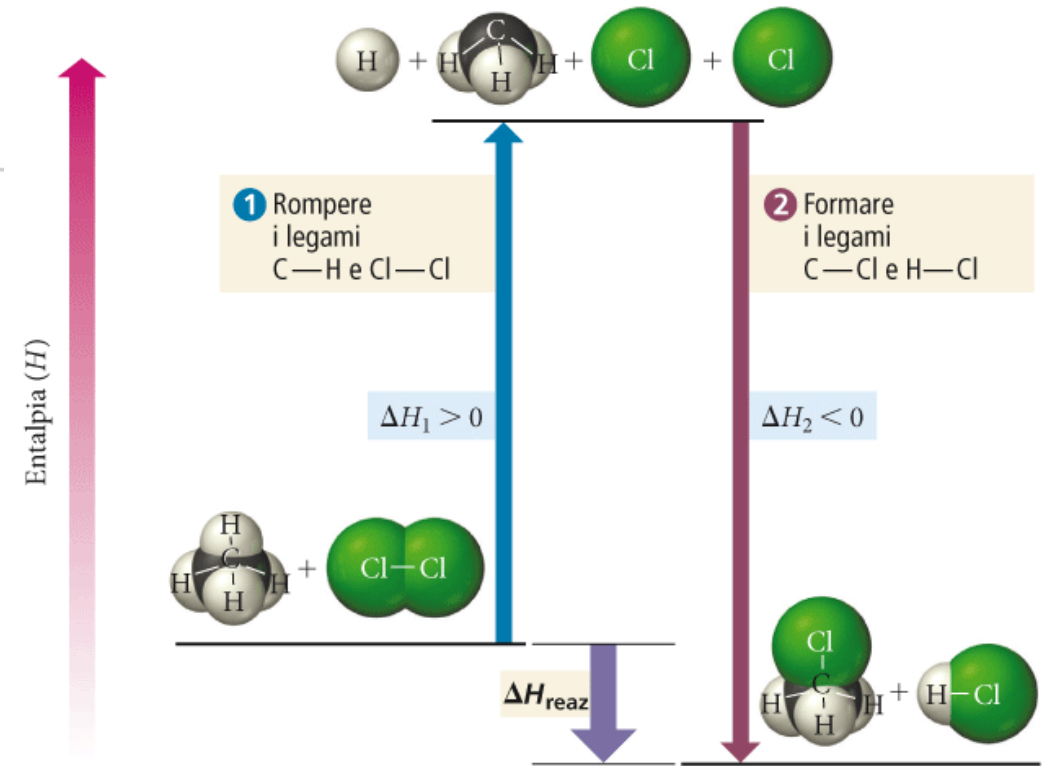
Entalpia e legami covalenti: previsione del ΔH_r°



Legami rotti		Legami formati	
C—H rotto	+414 kJ	C—Cl formato	-339 kJ
Cl—Cl rotto	+243 kJ	H—Cl formato	-431 kJ
$(\Sigma)\Delta H$ dei legami rotti:	+657 kJ	$(\Sigma)\Delta H$ dei legami formati:	-770 kJ
$\Delta H_{\text{reaz}} = \Sigma(\Delta H \text{ dei legami rotti}) + \Sigma(\Delta H \text{ dei legami formati})$ $= +657 \text{ kJ} - 770 \text{ kJ}$ $= -113 \text{ kJ}$			

$$\Delta H_{\text{reaz}} = \underbrace{\Sigma (\Delta H \text{ legami rotti})}_{\text{Positivo}} + \underbrace{\Sigma (\Delta H \text{ legami formati})}_{\text{Negativo}}$$

Stima della variazione di entalpia di una reazione a partire dalle energie di legame



Rompere legami richiede sempre energia, la formazione di legami libera sempre energia

Esempio 9.11 Calcolare il ΔH_{reaz} dalle energie di legame

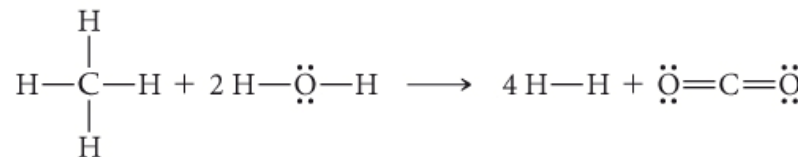
L'idrogeno gassoso, un potenziale carburante, può essere prodotto dalla reazione del gas metano con il vapore acqueo:



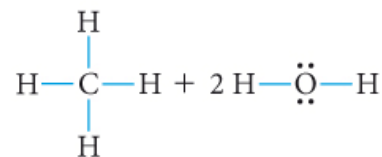
Utilizzare le energie di legame per calcolare il ΔH_{reaz} di questa reazione.

RISULTATO

Anzitutto scrivere la reazione utilizzando le strutture di Lewis delle molecole coinvolte.



Determinare quali legami si rompono nella reazione e sommare le loro energie di legame.



$$\begin{aligned} \Sigma(\Delta H \text{ legami rotti}) \\ &= 4(\text{C}-\text{H}) + 4(\text{O}-\text{H}) \\ &= 4(414 \text{ kJ}) + 4(464 \text{ kJ}) \\ &= 3512 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Determinare quali legami si formano nella reazione e sommare le loro energie di legame con il segno negativo.

$$\begin{aligned} 4 \text{H}-\text{H} + \ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \Sigma(\Delta H \text{ legami formati}) \\ &= -4(\text{H}-\text{H}) - 2(\text{C}=\text{O}) \\ &= -4(436 \text{ kJ}) - 2(799 \text{ kJ}) \\ &= -3342 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Trovare il ΔH_{reaz} sommando i risultati dei precedenti due passaggi.

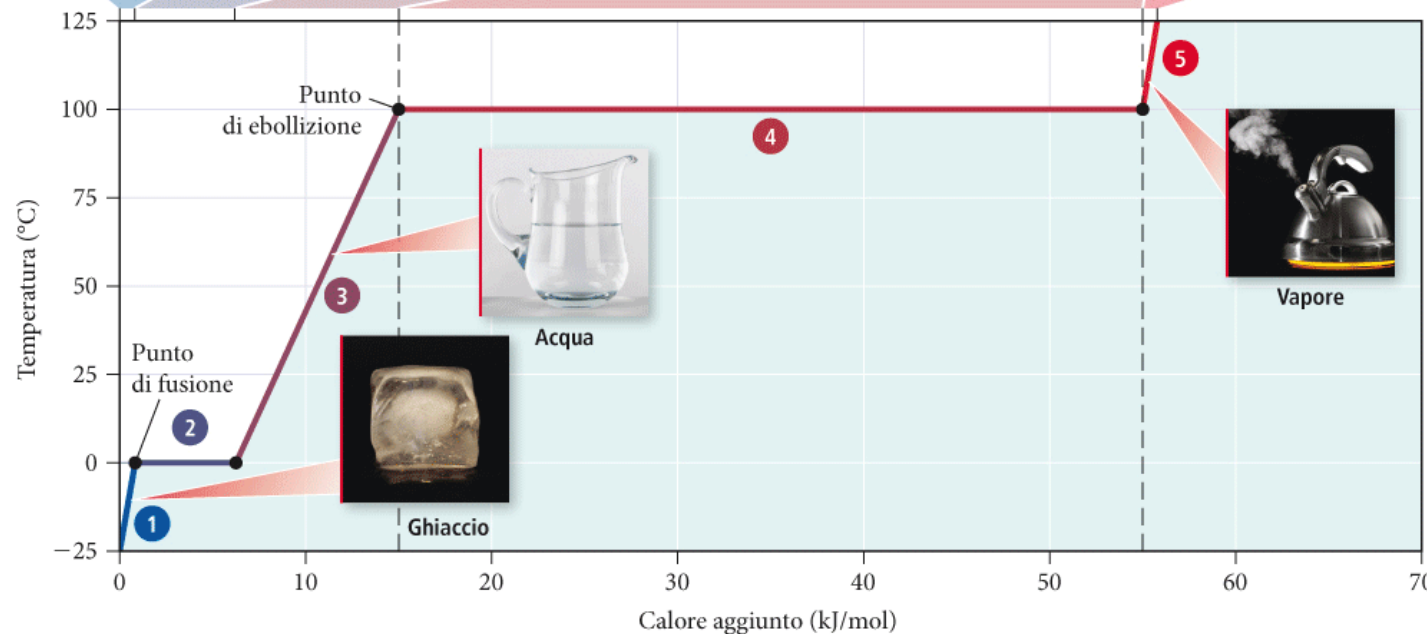
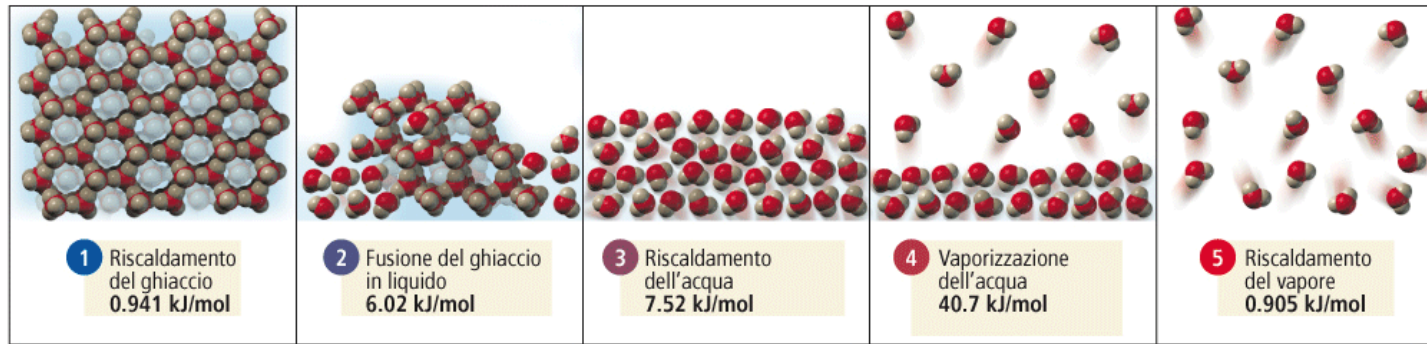
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaz}} &= \Sigma(\Delta H \text{ legami rotti}) + \Sigma(\Delta H \text{ legami formati}) \\ &= 3512 \text{ kJ} - 3342 \text{ kJ} \\ &= 1.70 \times 10^2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

TABELLA 9.3 Energia media di legame

Legame	Energia di legame (kJ/mol)	Legame	Energia di legame (kJ/mol)
H—H	436	N—N	163
H—C	414	N=N	418
H—N	389	N≡N	946
H—O	464	N—O	222
H—S	368	N=O	590
H—F	565	N—F	272
H—Cl	431	N—Cl	200
H—Br	364	N—Br	243
H—I	297	N—I	159
C—C	347	O—O	142
C=C	611	O=O	498
C≡C	837	O—F	190
C—N	305	O—Cl	203
C=N	615	O—I	234
C≡N	891	F—F	159
C—O	360	Cl—F	253
C=O	736*	Cl—Cl	243
C≡O	1072		
C—Cl	339		

*799 in CO_2 .

Entalpia e legami intermolecolari: i passaggi di stato



- L'entalpia nei passaggi di stato (a pressione costante) è chiamata anche calore latente.
- Il suo valore è un indice delle forze intermolecolari
- Si noti che la fusione richiede meno energia della vaporizzazione, perché?

Entalpia ed energia reticolare

- **L'energia reticolare non può essere misurata direttamente.**
- **Si usa la legge di Hess per farne una valutazione**
- **Si possono confrontare i valori ottenuti con la previsione in base al reticolo per valutare l'eventuale contributo covalente**

Ciclo di Born-Haber per la produzione di NaCl da Na(s) e Cl₂(g)

