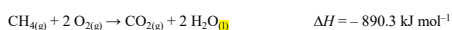


### Entalpia standard di formazione ed entalpia standard di reazione

Reazioni che avvengono cedendo calore all'ambiente ( $\Delta H < 0$ ) sono definite *esotermiche*  
Se invece assorbono calore dall'ambiente ( $\Delta H > 0$ ) sono definite *endotermiche*  
Una reazione che non comporti scambi di calore si dice *termoneutrale* ( $\Delta H = 0$ )

Nella descrizione termodinamica di una trasformazione chimica è importante specificare lo stato *fisico* (solido, liquido o gassoso) o *chimico* (monomero, aggregato, in soluzione, etc.) di reagenti e prodotti, in quanto essi influenzano in modo determinante il  $\Delta H$  della reazione.  
Es. per la combustione del metano:



Tale differenza riflette il calore richiesto per la vaporizzazione dell'acqua prodotta

\*\*\*\*\*

Nota che  $\Delta H$  di queste reazioni è espresso come energia (kJ) per mole ( $\text{mol}^{-1}$ ), quindi per due moli di  $\text{CH}_4$  si raddoppiano tutte le quantità e anche l'energia in gioco nella reazione raddoppia, in quanto si tratta di una grandezza **estensiva**.

### Entalpia standard di formazione ed entalpia standard di reazione

Diventa quindi necessario scegliere uno *stato di riferimento* (*stato standard*) al quale riferirsi per ottenere valori di  $\Delta H$  confrontabili tra reazioni diverse.

Definizione IUPAC: lo *stato standard* di un elemento o di un composto è la forma più stabile di quell'elemento o di quel composto alla pressione di **1 atm**.

**N.B.** Anche se la definizione non fissa il valore della temperatura, molte grandezze termodinamiche sono tabulate con riferimento alle condizioni STP ( $T = 298.15 \text{ K}$ ).

\*\*\*\*\*

Così, ad esempio, a 298.15 K lo stato standard (a  $P = 1 \text{ atm}$ ) dell'elemento carbonio è la grafite. L'altra forma *allotropica*, il diamante, è infatti termochimicamente meno stabile.

Ciò significa che, quando si vorranno valutare le variazioni entalpiche di reazioni che coinvolgono il carbonio nello stato standard a 298.15 K, si dovrà fare riferimento alla grafite.

### Entalpia standard di formazione ed entalpia standard di reazione

*Entalpia standard di una reazione* ( $\Delta H^\circ_r$ ): è il  $\Delta H$  di quella reazione quando reagenti e prodotti si trovano nel loro stato standard.

*Entalpia molare standard di formazione* ( $\Delta H^\circ_f$ ): è il  $\Delta H$  della *reazione di formazione* di un composto nel suo stato standard a partire dagli elementi costituenti nel loro stato standard.

**N.B.** Per convenzione,  $\Delta H^\circ_f$  degli elementi nel loro stato standard viene posta uguale a zero. Di conseguenza, per ciascun composto, il valore misurato di  $\Delta H^\circ_f$  assume formalmente il significato di una entalpia assoluta.

\*\*\*\*\*

Differenza fra  $\Delta H^\circ_f$  e  $\Delta H^\circ_r$



**N.B.** L'entalpia di reazione può anche non riferirsi alle condizioni standard, ma a condizioni specificate di volta in volta.

### Legge di Hess

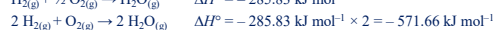
La legge di Hess afferma che il valore del  $\Delta H$  di una reazione è indipendente dal modo in cui la reazione avviene, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale (cioè dalla natura di reagenti e prodotti).

Tale legge consente in particolare di calcolare la variazione entalpica di una trasformazione laddove questa non sia misurabile sperimentalmente.

\*\*\*\*\*

Per le applicazioni di questa legge, è opportuno richiamare le seguenti proprietà della variazione di entalpia  $\Delta H^\circ$  di una reazione chimica:

Il  $\Delta H^\circ$  di una reazione dipende dal numero di moli di reagenti e prodotti specificati attraverso i coefficienti stechiometrici. Es.

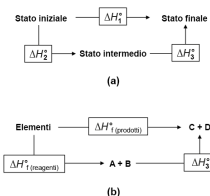


Essendo  $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{stato finale}} - H^\circ_{\text{stato iniziale}}$ , il suo valore assoluto resta invariato, ma il suo segno cambia, se si cambia il verso in cui è scritta la reazione:



### Legge di Hess

Sulla base della legge di Hess, la variazione di entalpia di una qualsiasi trasformazione ciclica è pari a zero.



Quindi:  
 a)  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$   
 e se tutti i composti si trovano nel loro stato standard  $\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0$  e possiamo calcolare, ad esempio:  
 $\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_3^0$

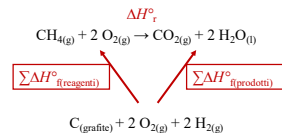
b) Per la reazione  $A + B \rightarrow C + D$  se tutti i composti coinvolti sono nel loro stato standard, la *tonalità termica*  $\Delta H_3^0$  della reazione si può calcolare come:  
 $\Delta H_3^0 = \Delta H_{f(\text{prodotti})}^0 - \Delta H_{f(\text{reagenti})}^0$

\*\*\*\*\*

N.B. E' possibile combinare un numero qualsiasi di trasformazioni (reazioni), l'importante è che si chiuda sempre il ciclo.

### Legge di Hess

Applichiamo la legge di Hess per calcolare  $\Delta H_r^0$  per la reazione di combustione del metano



Sommando le  $\Delta H_f^0$  (sono *tabulate*) dei prodotti (ciascuna moltiplicata per il relativo coefficiente stechiometrico):

$$\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -(2 \times 285.83) \text{ kJ mol}^{-1} = -571.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

si ha:  $\sum \Delta H_{f(\text{prodotti})}^0 = -965.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

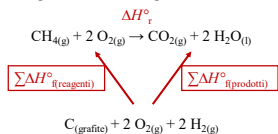
e lo stesso per i reagenti (ciascuna moltiplicata per il relativo coefficiente stechiometrico):

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -74.87 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = 2 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ottenendo:  $\sum \Delta H_{f(\text{reagenti})}^0 = -74.87 \text{ kJ mol}^{-1}$

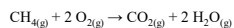
### Legge di Hess

Applichiamo la legge di Hess per calcolare  $\Delta H_r^0$  per la reazione di combustione del metano



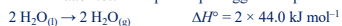
$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_{f(\text{prodotti})}^0 - \sum \Delta H_{f(\text{reagenti})}^0 = -890.30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Si otterrà un valore diverso se si assume la formazione di acqua gassosa, per la quale ( $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ ):



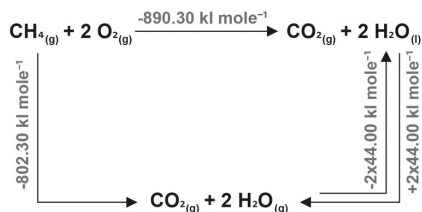
$$\Delta H_r^0 = [-(2 \times 241.83) + (-393.51)] - [(-74.87) + (2 \times 0)] \text{ kJ mol}^{-1} = -802.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

N.B. La reazione è meno esotermica della precedente, la differenza (88,0 kJ mol<sup>-1</sup>) essendo dovuta al calore assorbito da *due moli* di acqua nel passaggio da liquido a vapore



### Legge di Hess

I due casi possono essere riassunti come segue:



### Processi isotermi e processi adiabatici

L'espansione *isoterma* di un gas ideale in un recipiente rigido e inizialmente vuoto ( $P = 0$ ) non comporta scambi di calore né di lavoro ( $P\Delta V = 0$ ) tra sistema ed ambiente, di conseguenza  $\Delta U = Q - L = 0$

Ciò significa che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura e non dal volume o dalla pressione

\*\*\*\*\*

Nel caso in cui la trasformazione sia *adiabatica*, le relazioni tra le variabili di stato sono dettate dalle equazioni di Poisson (che comprende  $\gamma = C_p/C_v > 1$ ):

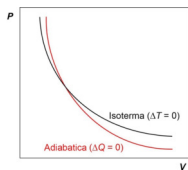
si consideri una mole di gas ideale posto in un contenitore avente pareti adiabatiche. In questo caso, il sistema potrà scambiare con l'ambiente solo lavoro e si può dimostrare che:

$$PV^\gamma = \text{costante}$$

da cui, essendo  $P = RT/V$ , si può ricavare:  $TV^{\gamma-1} = \text{costante}$

Confrontando la curva  $PV^\gamma = \text{cost}$  di una trasformazione isoterma ( $\gamma = 1$ ) con una adiabatica ( $\gamma > 1$ ), si nota che la pendenza della curva adiabatica è maggiore di quella isoterma.

Ciò è intuitivo, perché nell'espansione adiabatica, la pressione diminuisce per l'aumento di volume, ma anche per l'abbassamento della temperatura che accompagna l'espansione adiabatica.



### La dissipazione dell'energia

La termodinamica fornisce le condizioni necessarie per la *spontaneità* di un processo.

Ricordando che un processo *reversibile* è un processo *ideale*, che avviene attraverso un infinito numero di stati di equilibrio fra sistema ed ambiente, se il sistema passa da un qualunque stato a quello precedente, anche l'ambiente ritorna nelle condizioni precedenti.

Invece, quando si gonfia la ruota di una bicicletta, la pompa si riscalda ad ogni compressione dello stantuffo, e se poi si sgonfia la ruota (riportandola così alla pressione iniziale) l'ambiente (le nostre mani, l'atmosfera, etc.) non restituirà mai il calore che si è sviluppato durante l'operazione di gonfiaggio: **questo calore si è "dissipato" in maniera irreversibile.**

In generale, tutti i processi *spontanei* che si osservano in natura sono *irreversibili*.

\*\*\*\*\*

**Domanda:** il fattore che determina la spontaneità dei processi potrebbe essere individuato nella *necessità del sistema di raggiungere un minimo dell'energia totale*, cioè di subire una trasformazione che comporti una variazione di energia interna minore di zero ( $\Delta U_{\text{sistema}} < 0$ )?

La risposta è no, infatti il primo principio della termodinamica stabilisce che

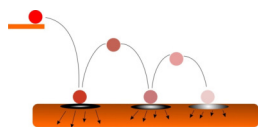
$$\Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{ambiente}} = \Delta U_{\text{universo}} = 0$$

quindi ad una eventuale diminuzione  $\Delta U_{\text{sistema}}$  deve necessariamente corrispondere un aumento  $\Delta U_{\text{ambiente}}$  della stessa quantità.

Non essendovi ragione di privilegiare la stabilizzazione del sistema rispetto all'ambiente,  $\Delta U_{\text{sistema}}$  non può essere utilizzata come criterio di spontaneità in un processo di trasformazione del sistema.

### La dissipazione dell'energia

La caduta di una palla da una certa altezza è un fenomeno *spontaneo*, che trasforma l'energia potenziale della palla non solo in energia cinetica (per la quale la palla dovrebbe rimbalzare *identicamente e all'infinito*...), ma anche in energia termica (il pavimento si riscalda a causa degli urti della palla), che viene *dissipata*.



L'energia via via dissipata **non è più disponibile** per far rimbalzare la palla, cosicché i rimbalzi compiuti sono progressivamente sempre più smorzati, finché la palla si ferma sul pavimento avendo *trasformato* tutta la sua energia potenziale iniziale.

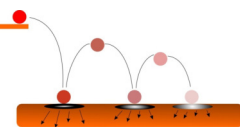
\*\*\*\*\*

L'energia ceduta al pavimento durante i vari rimbalzi si *degrada* (riscalda il pavimento, diventa energia cinetica delle molecole del suolo, che viene rapidamente distribuita e dissipata).

### La dissipazione dell'energia

Ma cosa si intende per degradazione dell'energia?

Le forme di energia degradata sono quelle che non contribuiscono a compiere un lavoro.



Infatti, non si è mai vista una palla ferma sul pavimento che si sollevi *spontaneamente* e cominci a rimbalzare!!!

Ciò richiederebbe il concentrarsi:

- 1) dei vari moti termici (molecolari) del suolo nella palla e
- 2) di quelli della palla in un unico moto che la porti a sollevarsi.

La direzione della spontaneità è quella contraria: non il concentrarsi, ma il *dispandersi del calore* (cioè dei moti termici).

\*\*\*\*\*

Questo e altri molti esempi portano tutti ad una conclusione di carattere generale: *tutto ciò che avviene spontaneamente nell'Universo implica una degradazione (dispersione) dell'energia.*

Nasce, dunque, la necessità di individuare una nuova funzione (di stato) termodinamica capace di descrivere e misurare il *grado di dispersione dell'energia dell'insieme sistema-ambiente.*

### Il ciclo di Carnot

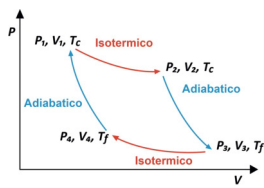
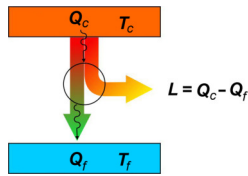
- Il ciclo di Carnot (**Sadi Carnot: 1796-1832**) è un ciclo termodinamico (puramente teorico) a cui viene sottoposta una *macchina termica*, cioè un dispositivo che converte calore in lavoro.

- In generale, la macchina termica contiene un fluido (detto fluido motore) in contatto con un due serbatoi termici, uno "caldo" a temperatura  $T_c$  ed un altro "freddo" a temperatura  $T_f$ .

- Senza la macchina termica, il calore fluisce spontaneamente dal serbatoio caldo a quello freddo.

- Se invece il flusso di calore viene "intercettato" da una macchina termica (il cerchio nero), esso viene in parte trasformato in lavoro.

- Per semplicità una macchina termica può essere rappresentata da un recipiente munito di un pistone ideale e che contiene una mole di gas ideale.



### Il ciclo di Carnot

- Il ciclo di Carnot è composto da due espansioni e due compressioni (alternativamente) isoterme e adiabatiche.

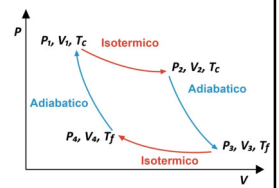
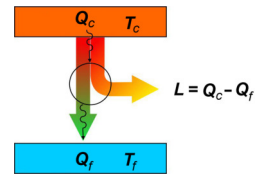
- Si può dimostrare che la resa (definita come il rapporto percentuale tra il lavoro prodotto e il calore assorbito) di una qualsiasi macchina termica è sempre inferiore al 100%.

**N.B.** Le considerazioni che seguono sono relative alle variazioni di  $Q$ ,  $L$ , e  $U$  riguardano il solo sistema (cioè solo la porzione rappresentata dal cerchio nero).

1° stadio: *espansione isoterma reversibile*

Il gas ( $n = 1$ ) a  $T_c$  si espande reversibilmente da  $V_1$  a  $V_2$  (cui corrispondono  $P_1$  e  $P_2$ ) assorbendo calore  $Q_1$  dalla sorgente termica. Dato che l'energia interna di un gas ideale dipende solo da  $T$ , si avrà:  $\Delta U_1 = Q_1 - L_1 = 0$  ovvero  $Q_1 = L_1$

ed avendo già ricavato per questa trasformazione:  
 $L_1 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$  sarà anche  $Q_1 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$



### Il ciclo di Carnot

2° stadio: *espansione adiabatica reversibile*

Il gas si espande adiabaticamente e reversibilmente da  $V_2$  a  $V_3$  (la temperatura del sistema diminuisce da  $T_c$  a  $T_f$ ).

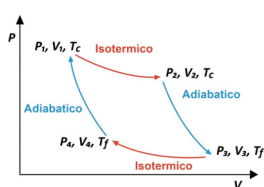
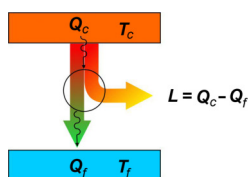
Non essendoci scambio di calore, per definizione sarà  $Q_2 = 0$ , ed il lavoro di espansione si calcola come:  $\Delta U_2 = L_2 = \Delta PV = \Delta RT = R(T_f - T_c)$

3° stadio: *compressione isoterma reversibile*

Il gas viene compresso reversibilmente e a temperatura costante  $T_f$  da  $V_3$  a  $V_4$ .

Questo processo è accompagnato da cessione di calore al serbatoio (freddo) alla temperatura  $T_f$ . Avremo quindi (analogamente al 1° stadio del ciclo):  $\Delta U_3 = 0$  ovvero  $Q_3 = L_3$

quindi:  $L_3 = RT_f \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_3$



### Il ciclo di Carnot

4° stadio: *compressione adiabatica reversibile*

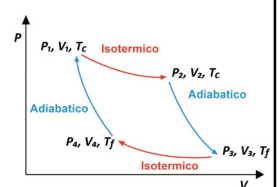
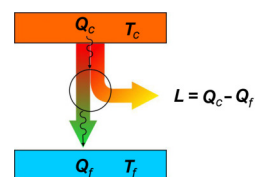
Il gas viene compresso adiabaticamente e reversibilmente da  $V_4$  a  $V_1$  e di conseguenza la temperatura aumenta da  $T_f$  a  $T_c$ .

Quindi, analogamente al 2° stadio:  $Q_4 = 0$  cosicché  $\Delta U_4 = L_4 = \Delta PV = \Delta RT = R(T_c - T_f)$

Vediamo il bilancio complessivo di lavoro e calore scambiati, e dell'energia interna del sistema nel ciclo:

Il calore totale  $Q$  risulta:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + RT_f \ln \frac{V_4}{V_3} + 0 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_f \ln \frac{V_4}{V_3}$$



### Il ciclo di Carnot

Il lavoro totale  $L$  sarà pari a:

$$L = L_1 + L_2 + L_3 + L_4 =$$

$$= RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} + R(T_f - T_c) + RT_f \ln \frac{V_4}{V_3} + R(T_c - T_f)$$

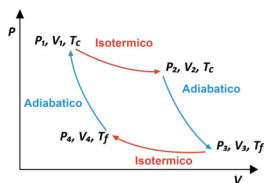
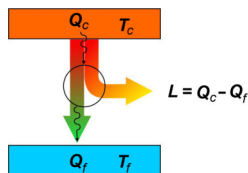
Tuttavia essendo:  $R(T_f - T_c) = -R(T_c - T_f)$

$$\text{si ottiene: } L = L_1 + L_2 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_f \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Quindi, avendo già ricavato:

$$Q = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_f \ln \frac{V_4}{V_3}$$

concludiamo che, per un ciclo completo  $L = Q$  a conferma del fatto che, per una trasformazione ciclica, lo stato finale coincide con quello iniziale, quindi  $\Delta U$  è eguale a zero ( $\oint dU = 0$ )



### Il ciclo di Carnot

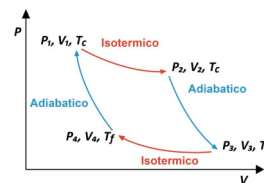
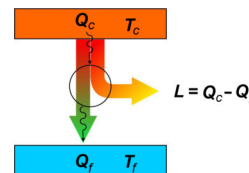
Inoltre, poiché si dimostra che per cicli simmetrici, quale quello di Carnot,  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ , si può scrivere:

$$L = L_1 + L_2 = RT_c \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_f \ln \frac{V_3}{V_4} =$$

$$= R(T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Questo risultato permette di calcolare la resa del ciclo ( $\eta$ ), definita come il rapporto tra il lavoro compiuto  $L$  ed il calore  $Q_1$  assorbito dalla sorgente termica alla temperatura  $T_c$ :

$$\eta = \frac{|L|}{|Q_1|} = \frac{R(T_c - T_f) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_c \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{(T_c - T_f)}{T_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$



### Il ciclo di Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Questa relazione fissa la resa massima per i motori termici ed evidenzia in particolare che:

- la resa è regolata dal rapporto fra la temperatura del serbatoio freddo e quella del serbatoio caldo;
- la resa non può essere pari al 100% poiché  $T_f$  non può essere 0 K e  $T_c$  non può essere infinitamente grande.

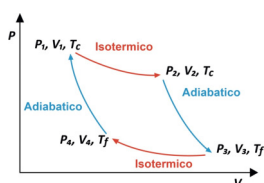
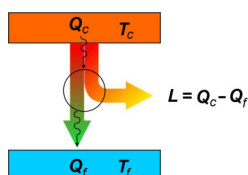
**N.B.** nella trasformazione ciclica, non tutto il calore assorbito dal sistema può essere trasformato in lavoro.

La resa  $\eta$  può anche essere espressa come:

$$\eta = \frac{|Q_1 + Q_3|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|}$$

confermando che la resa di una macchina termica è sempre inferiore al 100%.

La resa aumenta al diminuire del calore  $Q_3$  (ceduto al serbatoio freddo) e che non si converte in lavoro  $Q_2$  ed all'aumentare del calore  $Q_1$  che entra dal serbatoio caldo  $Q_c$ .



### Il ciclo di Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|}$$

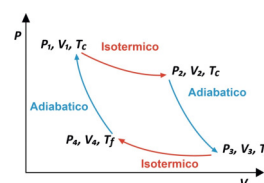
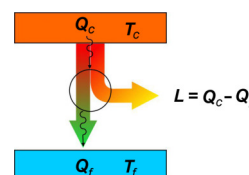
In sintesi, le conclusioni fondamentali di Carnot:

- la resa  $\eta$  è sempre minore di uno e dipende dalla differenza di temperatura dei due serbatoi;

- la resa non dipende dal fluido usato nella macchina;

- il rapporto tra il flusso di calore assorbito o ceduto e la temperatura a cui lo scambio avviene è uguale per i diversi serbatoi. Dall'espressione della resa si ricava infatti immediatamente

$$Q_1/T_c = -Q_3/T_f \quad \text{ovvero} \quad Q_1/T_c + Q_3/T_f = 0$$



### La disuguaglianza di Clausius

Rudolf Clausius estese il ciclo di Carnot ad una macchina che scambia con  $n$  serbatoi:

qualunque ciclo *reversibile* può essere riprodotto da un numero infinito di infinitesimi cicli di Carnot le cui trasformazioni adiabatiche (curve azzurre tratteggiate) sono separate da trasformazioni isoterme (curve rosse tratteggiate), cui corrispondono infinitesimi scambi di calore:

$$Q_{1,rev}/T_1 + Q_{2,rev}/T_2 + Q_{3,rev}/T_3 + \dots = 0$$

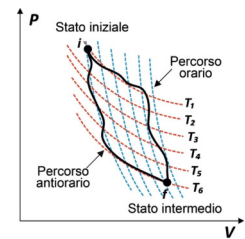
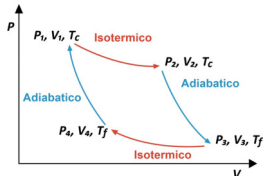
ovvero  $\sum_{i=1}^n Q_{i,rev}/T_i = 0$

Per  $n \rightarrow \infty$  la sommatoria può essere sostituita con l'integrale esteso al ciclo:

$$\oint dQ_{rev}/T = 0$$

proprietà che appartiene alle funzioni di stato, che Clausius definì *entropia* ( $S$ ), la cui variazione infinitesima è pari a:

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



### La disuguaglianza di Clausius

Quindi, qualunque trasformazione *reversibile* fra lo stesso stato iniziale ( $i$ ) e lo stesso stato finale ( $f$ ) comporta la stessa variazione della funzione di stato  $S$ , indipendentemente dal percorso seguito (ad esempio, quello condotto in senso orario oppure in senso antiorario):

$$\left( \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \right)_{orario} = \left( \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \right)_{antiorario}$$

Cosa accade se la trasformazione ciclica viene condotta in maniera irreversibile?

Es. se il percorso orario è condotto irreversibilmente, essendo  $Q_{irrev} < Q_{rev}$ , si avrà:

$$\left( \int_i^f \frac{dQ_{irrev}}{T} \right)_{orario} < \left( \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} \right)_{antiorario} \quad \text{ovvero} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Clausius concluse che:  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$  dove il segno = vale solo per cicli reversibili

Tutte le macchine termiche che operano *reversibilmente* tra le *stesse temperature* hanno lo *stesso rendimento*, indipendentemente dal fluido di lavoro. Qualunque macchina *reale* (irreversibile) che operi tra le stesse sorgenti termiche ha un *rendimento minore*.

