

Note di Termodinamica Chimica

(Esercitazioni di Chimica Generale)

Introduzione	pag. 1
Concetti preliminari (grandezze e loro unità di misura)	pag. 4
Lunghezza, volume, intervallo di tempo, massa, temperatura	pag. 5
Mole, intensità di corrente, pressione, lavoro, energia, calore	pag. 10
Calore, Capacità termica e Calore specifico	pag. 14
Funzioni di stato	pag. 18
Principio zero e primo principio della Termodinamica	pag. 20
Processi termodinamici	pag. 24
Capacità termiche molari	pag. 30
Cenni sul principio di equipartizione	pag. 34
Dipendenza dell'entalpia dalla temperatura	pag. 36
TERMOCHIMICA	pag. 38
Calore di reazione, interconversione $\Delta H - \Delta U$	pag. 39
Calore di formazione	pag. 40
Calore di combustione	pag. 42
Leggi della termochimica	pag. 46
Entalpia di soluzione	pag. 48
Calori di reazione e temperatura	pag. 52
Calori latenti	pag. 53
Il secondo principio della termodinamica	pag. 55
Entropia e direzione di un processo	pag. 60
Entropia secondo Boltzmann	pag. 62
Esempi di processi spontanei	pag. 64
Formulazione di Clausius	pag. 66
Principio dell'incremento dell'entropia	pag. 67
Variazione dell'entropia dei gas ideali	pag. 68
Variazione dell'entropia nei cambiamenti di fase	pag. 70
Terzo principio della termodinamica (entropie assolute)	pag. 70
Variazione dell'entropia nelle reazioni chimiche	pag. 75
Energia libera	pag. 76
Energia libera e spontaneità	pag. 77
Definizioni di energia libera	pag. 79
Dipendenza di G dalla temperatura e dalla pressione per sistemi ideali	pag. 84
Energia libera molare e potenziale chimico (attività)	pag. 86
Variazione dell'energia libera nelle reazioni chimiche	pag. 90
Appendici	pag. 93

Introduzione

Il termine TERMODINAMICA potrebbe indicare una scienza che studia movimento ed in particolare flusso di calore; vedremo che in realtà essa si riferisce, più in generale, alle trasformazioni energetiche.

I processi chimici e fisici sono accompagnati spesso da variazioni energetiche o da trasformazioni dell'energia da una forma all'altra. La termodinamica studia quantitativamente tali trasformazioni.

*La termodinamica studia le trasformazioni dell'energia da una forma all'altra e tende a centralizzare la propria attenzione verso un **sistema** posto in relazione con l'ambiente circostante.*

Essa è in stretta relazione con la bioenergetica (quella parte della biologia che si occupa dello studio quantitativo delle conversioni di energia che avvengono all'interno delle cellule) e con la natura dei processi chimici alla base delle conversioni energetiche.

La termodinamica è basata su tre leggi fondamentali e sulle logiche deduzioni che ne derivano; pertanto è indipendente da qualsiasi modello o teoria strutturale della materia. Anzi spesso si usano idee molecolari per cercare di definire o calcolare un certo risultato termodinamico.

Questo non significa che la termodinamica non abbia limiti. Uno di essi è insito nel fatto che si occupa dello studio di **variazioni** e pertanto non fornisce valori assoluti di determinate grandezze, ma solo le variazioni.

Così come in meccanica non è possibile stabilire quanto lavoro è richiesto per compiere determinate operazioni se non si conoscono le resistenze di attrito che vi sono coinvolte, in termodinamica è possibile calcolare solo il **rendimento massimo** di una macchina termica o di una reazione chimica, e solo sperimentalmente è possibile calcolarne il rendimento effettivo.

Un secondo limite risiede nel fatto che la termodinamica non ha i mezzi per prendere in considerazione gli effetti della variabile “**tempo**” sui processi chimici e fisici. Così, ad esempio, essa può fornire indicazioni sulla possibilità che un evento chimico si verifichi e raggiunga l'equilibrio sotto determinate condizioni di

temperatura e pressione, ma nulla dice circa il tempo necessario affinché il processo si verifichi.

La termodinamica fornisce al chimico-fisico informazioni precise circa la stabilità delle sostanze, al chimico industriale permette di determinare l'optimum di temperatura e pressione per far avvenire una reazione e al chimico analitico, tra l'altro, indica i criteri di scelta delle concentrazioni più adatte al suo lavoro.

Sistemi termodinamici omogenei ed eterogenei

Si definisce **sistema termodinamico** una porzione finita di materia o una regione dello spazio delimitata da superfici fisiche o immaginarie attraverso le quali il sistema scambia energia in una qualunque delle sue forme. Tutto ciò, che pur essendo esterno al sistema, può avere influenza sul suo comportamento, viene chiamato *ambiente del sistema*.

Con riferimento alle sue proprietà chimico-fisiche un sistema può essere:

Omogeneo: se le sue proprietà sono costanti in tutta la sua estensione o variano con gradualità (es. una sostanza chimica semplice gassosa, una miscela di gas, una soluzione non satura, un solido cristallino puro).

Eterogeneo: quando si possono distinguere in esso due o più parti omogenee, dette "fasi" del sistema, distinte da superfici di separazione a volte evidenti a volte meno. Ne sono esempi: una miscela di acqua e ghiaccio (bifasico), un liquido in ebollizione, una soluzione salina satura in presenza dello stesso sale indisciolto allo stato cristallino (bifasico), due liquidi non miscibili (bifasico), una cellula in cui compaiono varie superficie di separazione tra i vari organuli. Un sistema eterogeneo è definito se sono conosciute le sue proprietà termodinamiche e la sua composizione chimica.

Lo stato di un sistema in condizioni di equilibrio è definito dalle sue **proprietà termodinamiche**.

Le proprietà termodinamiche sono divise in due classi: ***estensive*** e ***intensive***. Le prime sono proporzionali alla massa, mentre le altre ne sono indipendenti. Si immagini, ad esempio, di dividere il sistema in due parti di ugual massa: si dicono ***intensive*** quelle proprietà che rimangono inalterate per ogni metà cui è stato diviso il sistema (calore specifico, tensione superficiale, temperatura, pressione, densità, indice di rifrazione ecc.), mentre sono ***estensive***

quelle che dimezzano il loro valore (capacità termica, volume, massa, potere rotatorio, il contenuto termico, entalpia, entropia, energia libera ecc.). (Si noti che una proprietà estensiva riferita all'unità di massa diventa una proprietà intensiva: capacità termica --> calore specifico)

I sistemi termodinamici si distinguono ancora in **aperti**, **chiusi** e **isolati**. I primi due possono scambiare energia con l'ambiente; se aperti possono scambiare anche materia con l'ambiente circostante. Un sistema si dice **isolato** quando non può scambiare energia con l'ambiente.

Riepilogo

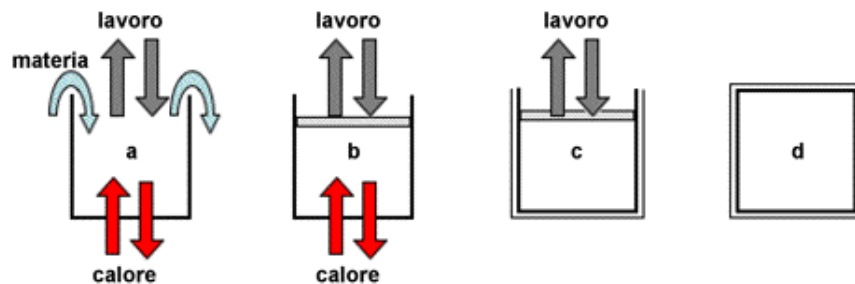
SISTEMA: Porzione di spazio delimitata da una superficie reale o virtuale (ovvero la parte dell'universo che intendiamo studiare)

AMBIENTE: Tutto ciò che va oltre il limite del sistema ma che può avere influenza sul suo comportamento

UNIVERSO: Ambiente + Sistema



TIPI DI SISTEMA



a) Aperto - Può scambiare materia ed energia con l'ambiente.

b) Chiuso - Può scambiare solo energia con l'ambiente (lavoro e calore etc.).

c) Chiuso adiabatico - E' isolato termicamente e pertanto può scambiare solo energia in forma diversa dal calore.

d) Isolato - (isolato totalmente) Non scambia materia e/o energia con l'ambiente.

CONCETTI PRELIMINARI

Sistemi di unità di misura

Evoluzione temporale dei principali sistemi metrici di unità di misura.

Il sistema **CGS** (**centimetro, grammi, secondi**) fu il primo sistema metrico coerente (sviluppato intorno al 1860). In esso la densità era espressa in g/cm^3 , la forza in **dine**, l'energia meccanica in **erg**, il calore in **calorie**.

Nel 1901, per merito di Giovanni Giorgi, il sistema metrico evolve in quello detto **MKSA** (**metro, kilogrammo, secondo, Ampere**) che risolveva alcune anomalie per le grandezze elettromagnetiche grazie all'introduzione dell'Ampere (misura dell'intensità di corrente).

L'attuale **International System of Units (SI)** introdotto formalmente tra il 1954 e il 1960, rappresenta una estensione del sistema Giorgi, mediante l'introduzione del **Kelvin**, della **candela** e della **mole**.

Nella pagina web del **NIST** (National Institute of Standards and Technology

<https://www.nist.gov/pml/owm/metric-publications>

Cercate, **The International System of Units (SI)** e la **Guide for the Use of International System of Units (SI)**

Dopo è possibile fare il download dei file in pdf. Faccio notare che il sito non mantiene sempre la stessa fisionomia grafica.

Il Sistema di unità di misura Internazionale

Il sistema di unità di misura attualmente in uso è quello definito **SI** (**International System**) basato su 6 unità fondamentali. Multipli e sottomultipli sono definiti secondo il sistema metrico decimale. Fa eccezione il kilogrammo (kg) che, pur essendo una unità fondamentale, incorpora un multiplo (kilo).

L'uso di particolari multipli dell'unità di tempo (minuti, ore, giorni e anni) che non sono SI è tollerato in quanto già comuni in quasi tutti i paesi. Quasi dappertutto, infatti, invece di scrivere 3600 secondi si usa 1 ora (1 h) invece del più corretto 3.6 ks (kilo secondi).

Unità fondamentali del Sistema Internazionale			
Quantità fisica	Nome dell'unità	Simbolo	Simbolo tipica variabile (corsivo)
Massa	kilogrammo	kg	<i>m</i>
Lunghezza	metro	m	<i>ℓ</i>
Tempo	secondo	s	<i>t</i>
Intensità di corrente	ampere	A	<i>I oppure i</i>
Temperatura	kelvin	K	<i>T</i>
Quantità di sostanza	mole	mol	<i>n</i>
Intensità luminosa	candela	cd	<i>I_v</i>

Sottomultipli SI		
Sottomultiplo	prefisso	Nome
10^{-1}	d	deci
10^{-2}	c	centi
10^{-3}	m	milli
10^{-6}	μ	micro
10^{-9}	n	nano
10^{-12}	p	pico
10^{-15}	f	femto
10^{-18}	a	atto
10^{-21}	z	zepto
10^{-24}	y	yocto

Multipli SI		
Multiplo	prefisso	Nome
10^1	da	deka
10^2	h	hecto
10^3	k	kilo
10^6	M	mega
10^9	G	giga
10^{12}	T	tera
10^{15}	P	peta
10^{18}	E	exa
10^{21}	Z	zetta
10^{24}	Y	yotta

Lunghezza

Nei secoli l'uomo ha ideato numerose unità di lunghezza. Attualmente sopravvivono solo quelle relative al sistema britannico e quelle relative al sistema metrico. Il sistema britannico è basato sulla yarda ($\text{yd} = 91.44 \text{ cm}$) con i suoi sottomultipli (piede: $1/3 \text{ yd}$; pollice : $1/36 \text{ yd}$) e sul miglio ufficiale (1760 yd).

Il sistema metrico nacque in Francia (1790-1801) e Napoleone lo diffuse per decreto in Europa occidentale. Il **metro** doveva essere $1/10000000$ [$1/10^7$] della distanza dall'equatore al polo nord lungo il meridiano terrestre passante per Parigi. L'unità pratica (e la definizione ufficiale) fu introdotta solo nel 1889 sotto forma di un regolo campione in platino-iridio che si conserva a Parigi nell'Ufficio Internazionale di Pesi e Misure, in cui la distanza tra due tacche, a 0°C , costituiva il metro campione. Copie del regolo sono state fornite a numerosi stati esteri.

Il campione doveva essere $1/40000000$ del meridiano terrestre, misure più accurate hanno dimostrato che era più corto del previsto (di circa 0.17 mm).

L'unità di base nel Sistema Internazionale è il **metro** (m), in pratica corrispondente al campione del sistema metrico. In seguito, per motivi di sicurezza e precisione, si è preferito utilizzare come campione naturale la lunghezza d'onda, nel vuoto, di una particolare radiazione arancione (transizione $2p^{10} \rightarrow 5d^5$) emessa dall'isotopo con numero di massa 86 del gas cripton (**$1 \text{ m} = 1650763.73$ lunghezze d'onda**). Dal 1983 si preferisce definire il metro

come la distanza percorsa dalla luce, nel vuoto, in un intervallo di tempo pari a 1/299 792 458 di secondo (circa 300 milionesimi di secondo).

Volume (*Misura di una porzione finita di spazio*)

L'unità fondamentale è il **metro cubo** (m^3), ma per motivi di opportunità spesso in chimica si usano derivati e sottomultipli. Così, ad esempio, nel sistema metrico si utilizza il litro, corrispondente a 1 dm^3 nel sistema internazionale.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ litri}, & 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ litro}, \\ 1 \text{ cm}^3 (\text{c.c.}) = 1 \text{ mL (millilitro)}, & 1 \text{ mm}^3 = 1 \mu\text{L (micro litro)} \end{array}$$

Intervallo di tempo

L'unità fondamentale è il secondo (s). Originariamente è stato definito dividendo il giorno solare medio in 24 ore, ogni ora viene divisa ancora in 60 minuti, un minuto contiene 60 secondi. In altri termini il secondo era 1/86400 del giorno solare medio.

Purtroppo il giorno solare medio, a causa delle variazioni della velocità di rotazione della terra, non ha una durata costante.

Per definire l'unità di tempo basandosi su una proprietà fondamentale della natura, oggi si fa ricorso agli orologi atomici. Dal 1967 il secondo rappresenta la durata di $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770$ periodi della radiazione corrispondente alla transizione tra due livelli iperfini dallo stato di base del cesio 133.

Massa

L'unità di base nel Sistema Internazionale è il **kilogrammo** (kg), definito come la massa di un cilindro di platino(90%)-iridio ($39 \times 39 \text{ mm}$) conservato in un sotterraneo a Sèvres (sobborgo a sud-ovest di Parigi). L'intenzione era di produrre un campione che avesse la stessa massa di un dm^3 di acqua distillata a 4°C . Il campione prodotto risultò leggermente più pesante di circa 27 mg e pertanto la densità dell'acqua, a 4°C , risulta inferiore a 1 kg dm^{-3} ($0.999972 \text{ kg dm}^{-3}$).

Per ottenere dei campioni di massa corrispondenti all'unità arbitrariamente stabilita, si ricorre ad una proprietà della massa: il suo peso. In pratica, quando si utilizza una *bilancia* per misurare la massa, si fanno dei confronti relativi al peso. Il **peso** è la **forza** che attira un oggetto di data massa **m** verso il centro della terra. Questa forza dipende dalla distanza tra l'oggetto e il centro della terra. Con il tempo si è cominciato ad usare il termine “peso” per indicare il risultato fornito delle bilance che in realtà misuravano, per confronto, la massa di un oggetto. La massa di un oggetto non varia con la sua posizione, mentre il suo peso può variare. Se ci allontaniamo dal centro della terra, il nostro peso diminuisce; se andassimo, per caso, in pochi secondi sulla luna, il nostro peso risulterebbe circa 6 volte inferiore come è inferiore la massa della luna rispetto a quella della terra, ma la nostra massa rimane invariata. Mentre la massa è una misura della quantità di materia contenuta in un corpo e della sua inerzia, il suo peso è una misura della forza gravitazionale che agisce su di esso.

Sulla superficie terrestre l'accelerazione di gravità vale 9.81 m/sec^2 , pertanto la forza peso che agisce su una massa di un kilogrammo sarà pari a 9.81 Newton.

$$\text{Forza} = \text{massa} \times \text{accelerazione} = 1 \text{ kg} \times 9.81 \text{ m/sec}^2 = 9.81 \text{ N}$$

L'ovvia proporzione impone che se 9.81 N equivalgono alla forza peso di 1000 grammi, 1 N equivale alla forza peso di 102 grammi.

A causa della possibilità di alterazioni nel peso del campione originale (già osservate), nel 2005 è stata avanzata l'ipotesi di ridefinire il kilogrammo in termini di costanti naturali.



Immagine del chilogrammo campione e del metro campione

Nel 2015 si è ipotizzato di correlare il campione di massa alla costante di Plank. Nel 2019 è stato ridefinito il kilogrammo espresso in termini della costante di Plank.

Essendo la costante di Plank $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$

$$1 \text{ kg} = \left(\frac{h}{6.62607015 \times 10^{-34}} \right) \text{ m}^{-2} \text{ s}$$

Pertanto il kg è correlabile, per via sperimentale, alla costante di Plank mediante la definizione di metro e secondo.

Temperatura

E' una misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo ma più rigorosamente rappresenta una misura dell'energia cinetica traslazionale, rotazionale e vibrazionale media delle particelle di un sistema.

Le variazioni di temperatura sono prodotte dall'aggiunta di calore o dalla rimozione di calore a un sistema. In questo senso, la temperatura, può essere considerata come una misura della concentrazione o dell'intensità di calore.

La nostra esperienza diretta della temperatura ci viene fornita dalle sensazioni di caldo e di freddo che proviamo quando veniamo a contatto con oggetti fisici. Ciò ci consente la deduzione di una scala molto soggettiva della temperatura: saremo in grado di dire cioè che un corpo **A** è più caldo di **B** il quale è più caldo di **C** etc.. Tra l'altro le nostre sensazioni, oltre ad essere soggettive, dipendono anche dalla conducibilità termica dei corpi. Si immagina, in una gelida mattina, di toccare la lama di una scure o di un coltello e i rispettivi manici di legno o plastica; nonostante siano alla stessa temperatura, le lame di metallo sembrano molto più fredde dei rispettivi manici.

Si avvertì presto la necessità di ottenere una scala fisica continua e soprattutto riproducibile della temperatura.

E' possibile fare una misura della grandezza **temperatura** basandosi sul concetto di equilibrio termico (principio zero della termodinamica) secondo il quale se due corpi sono in equilibrio termico con un terzo, essi sono in equilibrio termico tra loro. Tale principio consente l'uso dei termometri: strumenti basati su talune proprietà dei corpi che variano con la temperatura. Per molto tempo lo strumento più comune sfruttava il fenomeno della dilatazione termica e la sostanza più impiegata era il mercurio; oggi giorno si usano strumenti elettronici

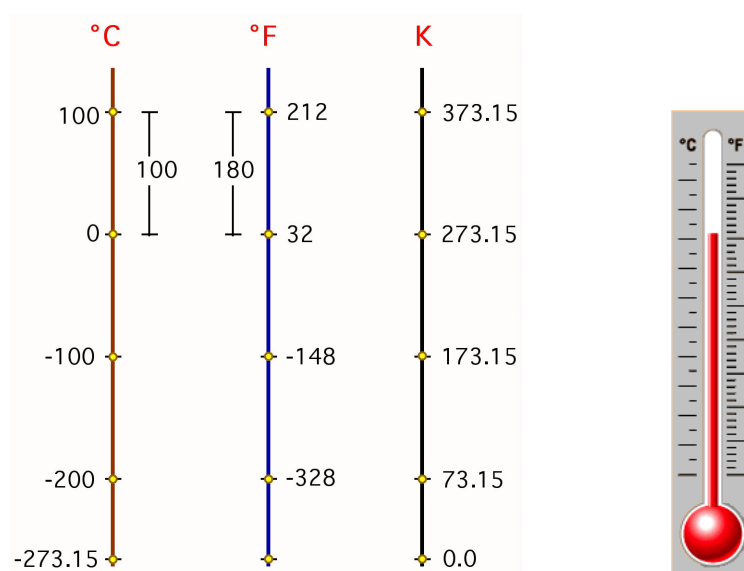
che sfruttano le variazioni di alcune proprietà dei semiconduttori dipendenti dalla temperatura o le radiazioni infrarosse emesse dal corpo in esame (Termoscanner).

Le scale termometriche più usate sono le seguenti:

Celsius (o centigrada): Anders Celsius (Svezia 1701-1744). Alla pressione di una atmosfera (circa al livello del mare), lo zero, è fissato alla temperatura di fusione del ghiaccio mentre la temperatura di ebollizione dell'acqua è posta a 100 °C (la scala originale di Celsius era esattamente opposta).

Fahrenheit: Daniel Gabriel Fahrenheit (Germania 1686-1736). Inventore del termometro ad alcool e del termometro a mercurio. Nel 1714 Fahrenheit definì la sua scala usando un termometro al mercurio. Lo zero era fissato alla temperatura di congelamento di una miscela di acqua e cloruro di ammonio mentre impose che 100 °F fosse la temperatura del suo corpo (forse aveva l'inizio di una febbre: 37.8 °C). La temperatura di ebollizione dell'acqua risulta uguale a 212 °F mentre quella di fusione del ghiaccio risulta uguale a 32 °F .

Kelvin (o assoluta). La dimensione del grado è quella della scala centigrada; lo zero kelvin fu dapprima definito a circa -273 °C, poi più precisamente a -273.16 °C rispetto al punto triplo dell'acqua (cioè a circa -273.15 °C).



FORMULE DI CONVERSIONE:

Gradi CELSIUS	(°C)	$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273.15$
Gradi FAHRENHEIT	(°F)	$^{\circ}\text{F} = 1.8 \times ^{\circ}\text{C} + 32$
“Gradi” KELVIN	(K)	$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$

Alcune temperature interessanti (esprese in Kelvin), $P = 1 \text{ atm}$:

temperatura	Notazione o Fenomeno osservato
$1 \times 10^{-6} \text{ K}$	Temperatura più bassa raggiunta (circa)
4.2 K	Punto di ebollizione dell'elio
20 K	Punto di ebollizione dell'idrogeno
77 K	Punto di ebollizione dell'azoto
273.15 K	Punto di fusione dell'acqua
373.15 K	Punto di ebollizione dell'acqua

Mole (Quantità di sostanza)

La **mole** è la quantità di sostanza che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 0.012 kg di Carbonio 12 (^{12}C). Quando si usa la mole, deve essere specificata la natura delle entità elementari, che possono essere atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle o gruppi particolari di tali particelle.

Nel 2019 è stata simbolicamente ridefinita come “la quantità di sostanza che contiene $6.02214076 \times 10^{23}$ entità elementari”; non è cambiato praticamente nulla.

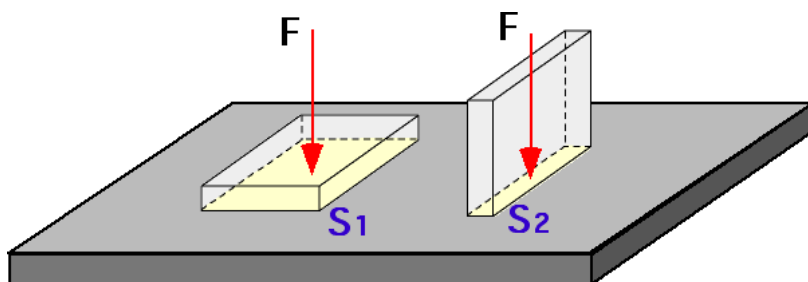
Intensità di corrente elettrica

Un **ampere** è quel valore di intensità di corrente che, se mantenuta in due conduttori paralleli indefinitamente lunghi e di sezione trascurabile posti a distanza di un metro nel vuoto, determina tra questi due conduttori una forza uguale a 2×10^{-7} newton per metro di lunghezza (attrattiva se la corrente è di verso discorde, repulsiva se di verso concorde). Quando la corrente di 1 A scorre in un filo metallico cilindrico, la sua sezione viene attraversata da una quantità di carica elettrica pari ad 1 Coulomb in ogni intervallo di tempo (t) pari ad un secondo. Pertanto, conoscendo l'intensità di corrente elettrica costante in un circuito (i), sarà nota la quantità di carica elettrica (Q) trasportata in un certo intervallo di tempo:

$$i = \frac{Q}{t} \quad \text{da cui} \quad Q = i \times t$$

Pressione:

Forza che agisce sull'unità di superficie



$$p_1 = \frac{F}{S_1}; \quad p_2 = \frac{F}{S_2}$$

$$S_1 > S_2 \Rightarrow p_2 > p_1$$

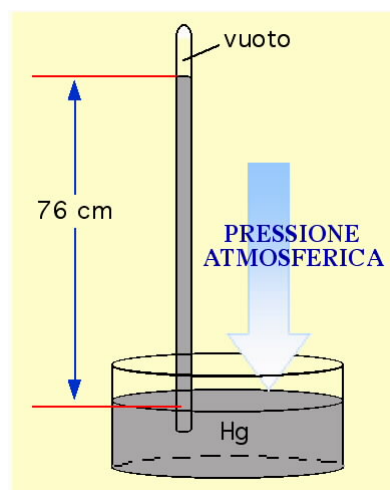
$$\left[\frac{N}{m^2} \right] = Pa$$

L'unità di misura della pressione nel Sistema Internazionale è il **Pascal**, definito come la pressione esercitata dall'applicazione di una forza pari ad un Newton distribuita sulla superficie di 1 m^2 . Un suo multiplo risulta il **bar** ($1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$) ma appartiene al vecchio sistema **CGS**. L'unità di misura non standard ancora largamente utilizzata è l'atmosfera (atm), derivata dalle misure di **Evangelista Torricelli** con il suo barometro.



Il barometro (dal greco "baros" = peso) fu inventato dal Torricelli nel 1646. Consisteva in una canna di vetro completamente riempita con del mercurio e rapidamente capovolta dentro una vaschetta contenente altro mercurio. L'altezza della colonna di mercurio si abbassa finché la forza peso bilancia quella dell'atmosfera.

sulla superficie del mercurio esterno. Le osservazioni mostrarono che 1 atmosfera equivale a 760 millimetri di mercurio ($1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ o 760 Torr). Se si considera che la densità del mercurio vale 13.59 g/cm^3 , si deduce che la colonna di mercurio dell'esperienza di Torricelli, la cui sezione è di 1 cm^2 , pesa (ha una massa pari a) 1032.84 g ovvero 1.033 kg . Pertanto 1.033 kg è il peso con cui l'atmosfera incide su un centimetro quadrato di superficie, corrispondente anche alla pressione di 101325 Pascal .



Una colonna d'acqua (la densità dell'acqua è circa 1 g/cm^3) per controbilanciare la forza peso dell'atmosfera deve essere alta circa 10.33 metri .

Nei sistemi gassosi la pressione è dovuta ad una rapida sequenza di impulsi prodotti dall'urto delle particelle di gas contro le pareti del recipiente.

1 standard atmosphere is equal to . . .

- 760 mmHg (millimeters of mercury o Torr)
- 29.921 in Hg (inches of mercury)

	Pa	bar	atm	Torr	psi
Pa	1	0.00001	9.8692×10^{-6}	0.0075006	0.0001450377
bar	100000	1	0.98692	750.06	14.50377
atm	101325	1.01325	1	760	14.69594
Torr	133.322	0.00133322	0.00131579	1	0.01933672
psi	6894.757	0.06894757	0.068046	51.7151	1

Pa (Pascal), **atm** (atmosfera), **Torr** (o mmHg, Torricelli),
psi (pounds per square inch)

LAVORO

Dal punto di vista meccanico si definisce come lo scalare $F \times s$ (forza per spostamento); pertanto può essere ricondotto al caso in cui un corpo è spostato per azione di una forza. La quantità di lavoro compiuto dalla forza è uguale al prodotto dell'intensità della forza per la componente dello spostamento parallela alla forza stessa. Così, nel passaggio dal punto "a" al punto "b", il lavoro sarà espresso dall'integrale illustrato a destra, in cui F è la forza complessivamente applicata e Θ è l'angolo compreso tra la direzione del vettore F e la direzione dello spostamento elementare ds .

$$L = w = \int_a^b F \cdot \cos\Theta \cdot ds$$

Nel sistema CGS il lavoro si esprime in (**dyn** × **cm**) o **erg**, nel sistema MKS Internazionale in (**Newton** × **m**) ovvero **Joule (J)**:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \times \text{m/sec}^2 = 10^3 \text{ g} \times 10^2 \text{ cm/sec}^2 = 10^5 \text{ dyn}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times \text{m} = 10^5 \text{ dyn} \times 10^2 \text{ cm} = 10^7 \text{ ergs}$$

***James Prescott Joule**, (24 dicembre 1818 - 11 ottobre 1889), nato a Salford. Figlio di un ricco birraio di Manchester, fu allievo di John Dalton*



ENERGIA

L'energia di un sistema è espressione della sua capacità di compiere Lavoro. In termini diversi si può definire l'energia come l'attitudine di un corpo (o sistema) a compiere lavoro, ovvero quella proprietà di un corpo (o sistema) che può essere convertita in lavoro.

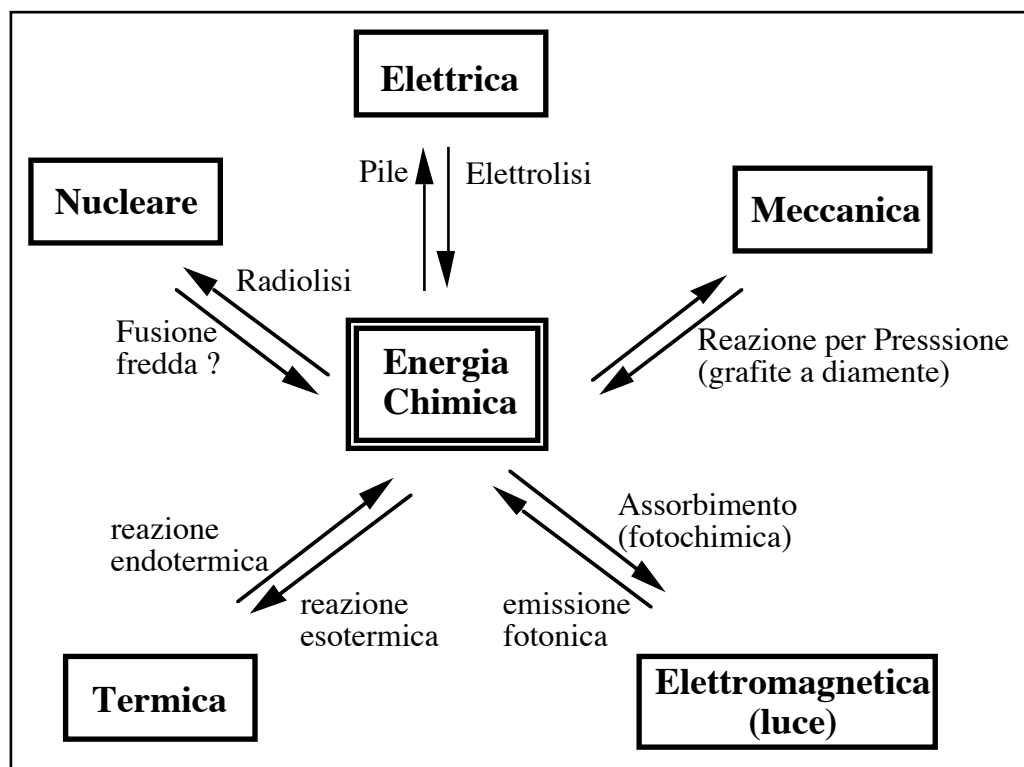
E' possibile definire vari tipi di energia a seconda delle condizioni nelle quali il sistema produce il lavoro.

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| a) Energia potenziale o di posizione | f) Chimica |
| b) Cinetica o di movimento | g) Superficiale (di superficie) |
| c) Termica | h) Radiante |
| d) Meccanica | i) Atomica |
| e) elettrica | |

La termodinamica non è interessata ai meccanismi di conversione dell'energia ma al valore che assume nei diversi stati

L'energia, indicata con le lettere "E" oppure "U", ha la stessa unità di misura del lavoro.

Energia Chimica e Sue conversioni



TIPO di Energia Chimica	ESEMPIO
di legame	Connessioni tra atomi
di livello elettronico	Molecole dopo assorbimento di radiazioni visibili o ultraviolette
di livelli vibro-rotazionale	Molecole eccitate termicamente e dopo assorbimento di radiazioni infrarosse o microonde
osmotica	Membrane separate da concentrazioni differenti
elettrochimica	Elementi capaci di trasferire elettroni

CALORE

Durante il XVIII secolo si credeva che il calore fosse un fluido sottile, increabile ed indistruttibile (il calorico) situato tra gli interstizi fra le particelle elementari che costituivano la materia, e si pensava che quando un corpo caldo veniva a contatto con uno freddo, il calorico **fluìsse** dal corpo caldo al corpo freddo finché entrambi avessero raggiunto lo stesso "grado di caldo" cioè la stessa temperatura.

Il primo a dubitare di questa teoria fu il Conte Rumford (1753-1814) quando, sorvegliando la lavorazione per trapanatura di una canna da cannone, osservò che quando le sue punte da fresa perdevano il taglio, si aveva la creazione di una quantità di calore praticamente inesauribile, talmente grande che sembrava assurdo doversi ammettere che fosse stata spremuta fuori dal bronzo del pezzo lavorato.

La possibilità quindi di produrre calore per frizione e la sua scomparsa durante il compimento di lavoro meccanico esterno (macchina termica) condusse all'abbandono della teoria del calorico.

Il calore è una particolare forma di energia, più precisamente è l'energia cinetica degli atomi e delle molecole dei corpi (anche se si continua a parlare di flusso di calore e si adottano gli stessi metodi di misura elaborati dai sostenitori della teoria del calorico).

Il calore, in termini di energia, può quindi essere espresso in **ergs (CGS)** o in **Joule**, ma spesso si usa come unità pratica **la caloria a 15° C** che è la quantità di calore necessaria, alla pressione di 1 atm, ad aumentare la temperatura di un grammo di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C. La caloria corrisponde a 4.184 Joule. E'

indicata con il simbolo **cal**. Un suo multiplo molto usato è la kilo-caloria indicata in passato come grande caloria **Cal** ($1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$).

Riepilogo Grandezze e loro unità di misura comuni:

U	w	Lavoro: Newton $\times$ metro = Joule (J) ($1 \text{ J} = 1 \text{ C}$ Litri $\times$ atmosfere ($\text{L} \times \text{atm}$) = 101.325 Joule elettron $\times$ Volt (eV) = 1.60218×10^{-19} Joule
	q	Calore: cal ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ Joule}$)
	V	Volume: metro cubo (m³); $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$; $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$
	p	Pressione: $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.033 \text{ kg/cm}^2 = 760 \text{ mmHg (torr)}$ $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa} = 1000 \text{ hPa} = 0.987 \text{ atm}$ $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 1 \text{ hPa} = 1/1013.25 \text{ atm}$

Capacità termica e Calore specifico

Si definisce capacità termica media la quantità di calore che occorre somministrare ad una certa massa di una sostanza per elevarne la temperatura di 1°C , pertanto determinabile mediante il rapporto tra la quantità di calore assorbito e la variazione di temperatura osservata:

$$C_{\text{Termica}} = C_T = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{T_2 - T_1}$$

Questa quantità è direttamente proporzionale alla massa e, a parità di massa, varia da sostanza a sostanza e, a parità di quest'ultima, dipende dalle condizioni ambientali (T , P) nelle quali il corpo si trova inizialmente. In moltissimi casi, almeno entro certi intervalli di temperatura non molto estesi, la capacità termica di una certa quantità di sostanza varia molto poco e può essere ritenuta costante per i normali scopi pratici e si parla pertanto di capacità termica media.

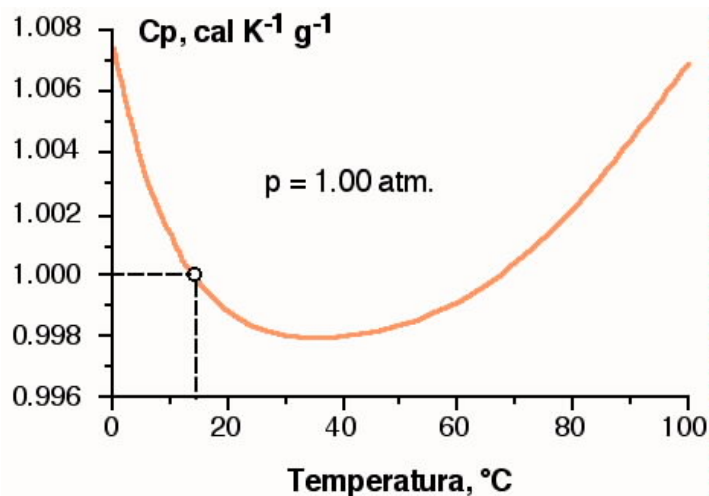
Come già detto, la capacità termica dipende dalla massa del sistema considerato; se si fa riferimento alla massa unitaria si parla di capacità termica specifica indicata con il termine calore specifico.

Si può quindi definire il calore specifico medio di una sostanza come la capacità termica media di un grammo di quella sostanza (capacità termica media specifica).

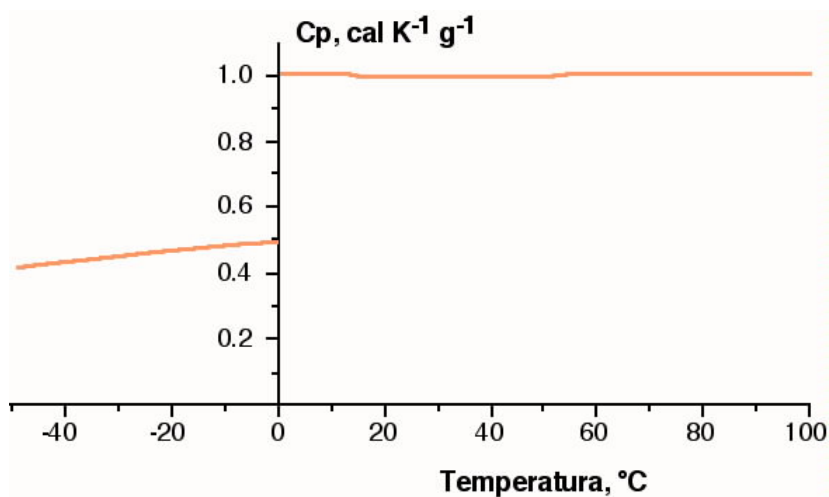
$$C = \frac{C_T}{m} = \frac{q}{(T_2 - T_1) \cdot m}$$

Se la capacità termica è riferita ad una mole di sostanza si parla di **calore molecolare (o molare) medio**. (ovvero **Capacità termica media molare**).

Nella figura accanto viene mostrata la dipendenza del calore specifico dell'acqua dalla temperatura. Nel caso particolare dell'acqua la variazione è abbastanza piccola e, per evidenziarla, ho espanso moltissimo la scala. In ogni caso, per una definizione scientificamente accurata della capacità termica specifica o molare, occorre riferirsi ad un incremento infinitesimale della temperatura nell'intorno della temperatura alla quale si effettua la determinazione.



A destra è mostrata la dipendenza del calore specifico dell'acqua in funzione dalla temperatura in una scala diversa per visualizzare anche i valori relativi alla fase solida fino a circa -50 °C. In questa scala si nota meglio la quasi costanza del valore di Cp per l'acqua in fase liquida.



Si definisce **calore specifico effettivo (capacità termica specifica effettiva)**, ad una certa temperatura T_1 , il limite a cui tende il rapporto $q / m(T_2 - T_1)$ per T_2 tendente a T_1 ovvero per ΔT tendente a zero:

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{q}{(T_2 - T_1) \cdot m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T \cdot m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dq}{dT}$$

La capacità termica effettiva è, pertanto, la derivata del calore rispetto alla temperatura (dq/dT).

Valori approssimati, espressi in $\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$ e in $(\text{Joule K}^{-1} \text{g}^{-1})$, del calore specifico a pressione costante C_p , a 25°C ed a 1 atm, per alcuni “materiali”

Sostanza	C_p		Sostanza	C_p	
	$\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$		$\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$
Acqua(vap.)	0.48	2.008	Ferro, acciaio(s)	0.12	0.502
Acqua(liq.)	1.00	4.184	Mercurio(l)	0.033	0.138
Acqua(solida)	0.50	2.092	Oro(s)	0.031	0.130
Alcol etilico(l)	0.54	2.259	Piombo(s)	0.031	0.130
Idrogeno(g)	3.44	14.393	Rame(s)	0.093	0.389
Aria(g)	0.24	1.004	Stagno(s)	0.057	0.238
Vetro	0.20	0.837	Zinco()	0.094	0.393
Alluminio(s)	0.22	0.920	Ac. solforico(l)	0.33	1.381
Argento(s)	0.056	0.234	Olio(l)	0.40	1.674
Carbone di legna(s)	0.20	0.837	Petrolio(l)	0.50	2.092
Carbone (grafite)	0.17	0.711			

Nota alla tabella: i valori non sono stati forniti in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ perché alcune sostanze non sono composti o elementi chimici ma miscele a volte complesse.

NOTA:

Aumenta di più la temperatura di un grammo di olio o di un grammo di acqua per somministrazione di una caloria?

Il calore specifico è la capacità termica di un grammo di sostanza; si può definire la capacità termica, in modo molto qualitativo ma efficace dal punto di vista concettuale, come una indicazione della capacità di una sostanza (o materiale) a scambiare calore senza subire eccessivi sbalzi di temperatura (si può pensare ad una sostanza che possiede un valore elevato di capacità termica C_T come un tampone termico).

In generale, se una sostanza che acquista una certa quantità di calore subisce un aumento limitato della propria temperatura, vuol dire che utilizza l'energia assorbita per modificarsi strutturalmente distribuendola in funzione dei gradi di libertà possibili; il caso limite si osserva nei passaggi di stato (capacità termica infinita), quando tutto il calore viene utilizzato per la trasformazione di fase. Il concetto va esteso in modo speculare nel caso di una sostanza che perde calore.

Processi Termodinamici

Si ha un processo termodinamico, caratterizzato da uno stato iniziale e uno stato finale, quando si verifica la variazione di una variabile fisica (p, V, T) o il passaggio di un componente da una fase all'altra o, più in generale, la variazione di una qualsiasi delle **proprietà termodinamiche** del sistema (energia interna, energia libera, entropia ecc.).

FUNZIONI DI STATO [solo definizione]

Le proprietà termodinamiche sono caratterizzate dal fatto che dipendono solo dallo stato del sistema (*costituzione chimica, stato fisico di aggregazione, temperatura e pressione*), indipendentemente dal cammino percorso dal sistema per raggiungere lo stato in questione; sono cioè **funzioni di stato**.

La conseguenza per nulla irrilevante consiste nel fatto che, passando dallo stato (1) allo stato (2), la variazione subita dal valore della funzione di *stato* risulta la differenza tra il valore assunto nello stato finale e il valore che possedeva nello *stato* di partenza, indipendentemente dal percorso utilizzato per ottenere la trasformazione.

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

La cosa vi può sembrare logica, ma è altrettanto logica la possibilità di discutere di grandezze che non sono funzioni di stato. Ad esempio, come vedremo, il calore ed il lavoro relativi al sistema, possono assumere valori diversi a seconda delle modalità con cui si effettuano le trasformazioni e non è detto che dipendano dagli *stati* del sistema.

Sia Z una proprietà del sistema, funzione di un certo numero di variabili fisiche (es. x, y, z): $Z = f(x, y, z)$

Z è detta proprietà termodinamica se, mentre il sistema subisce una trasformazione da uno stato iniziale, caratterizzato dai valori x_1, y_1, z_1 , ad uno stato finale caratterizzato dai valori x_2, y_2, z_2 la variazione totale sarà:

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 = f(x_2, y_2, z_2) - f(x_1, y_1, z_1)$$

per una variazione infinitesima:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

Pertanto, se Z è una proprietà termodinamica, dZ deve risultare un differenziale esatto.

Proprietà molecolari parziali [no]

Le proprietà termodinamiche estensive dipendono, oltre che da p , V e T , anche dalla massa, in altri termini dal numero di moli n_1 , n_2 , n_n dei diversi componenti. Sia Z una proprietà estensiva del sistema:

$Z=f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_n)$ sarà:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, \dots} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_n}\right)_{p, T, n_1, n_2, \dots} dn_n$$

Le quantità calcolate in funzione di n sono dette proprietà molecolari parziali e vengono indicate come $\bar{Z}_i$. A temperatura e pressione costante la variazione infinitesima della funzione prende la forma:

$$dZ_{T,p} = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2 + \dots + \bar{Z}_n dn_n$$

quest'ultima espressione può essere integrata:

$$Z_{T,p,N} = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2 + \dots + n_n \bar{Z}_n = \sum_1^n n_i \bar{Z}_i$$

nella quale l'indice N sta ad indicare quella particolare composizione della miscela. Supponendo di voler calcolare la variazione della proprietà termodinamica Z , a T e p cost., si deve differenziare nel modo più generale l'equazione precedente.

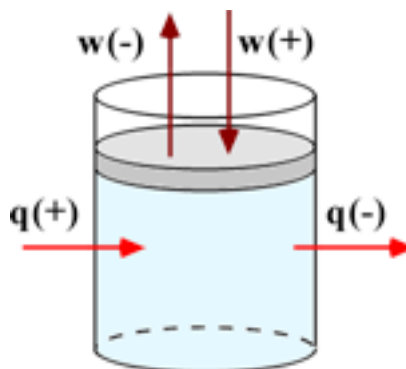
Noi parleremo in particolare della proprietà molecolare parziale chiamata "potenziale chimico" che deriva dalla parzializzazione della funzione termodinamica "energia libera".

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

La temperatura è una proprietà fisica di un sistema che sottolinea la comune nozione di caldo e freddo, interpretando come “maggiore” la temperatura di un corpo più caldo. Più precisamente la temperatura è una proprietà della materia. Nella scala microscopica la temperatura è definita come la media delle energie distribuite nel movimento delle molecole nei vari gradi di libertà traslazionali, rotazionali e vibrazionali. Nella scala macroscopica la temperatura è l'unica proprietà della materia che stabilisce il flusso di calore tra due oggetti posti a contatto. In queste condizioni il calore fluisce dal corpo a temperatura maggiore verso quello a temperatura minore, fino al raggiungimento dell'equilibrio termico (i due oggetti assumeranno la medesima temperatura). Quello appena espresso è definito come principio zero della termodinamica.

Convenzioni sui segni di lavoro e calore

Utilizzeremo il criterio detto **egoistico** dal punto di vista del sistema. Avrà segno positivo ciò che incrementa l'energia del sistema e negativo il flusso energetico che lo abbandona. Sarà quindi positivo il calore assorbito dal sistema e negativo il calore ceduto dal sistema all'ambiente; sarà positivo il lavoro subito dal sistema e negativo il lavoro fatto dal sistema sull'ambiente.



IL PRIMO PRINCIPIO e la termochimica

E' in pratica il principio della conservazione dell'energia: secondo tale principio *quando, in un processo termodinamico, una certa quantità di energia di un determinato tipo scompare, deve comparire una equivalente quantità di energia di altro tipo*. Quindi l'energia può essere trasformata da una tipologia all'altra, ma non può essere creata dal nulla, né distrutta.

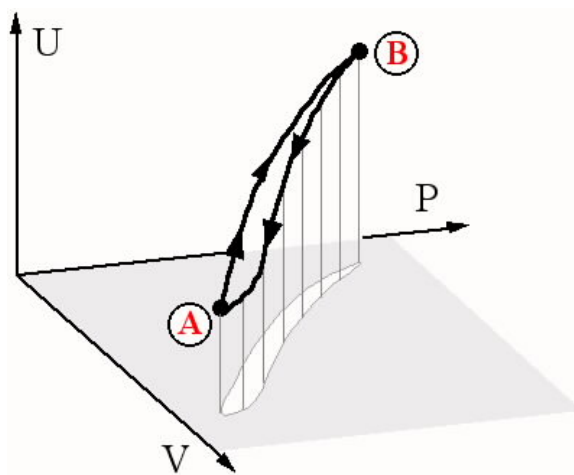
Il **contenuto energetico** di un sistema chimico-fisico è la somma dell'energia rotazionale, traslazionale, vibrazionale delle molecole, più quella

degli elettroni e del nucleo. Il valore assoluto dell'energia interna di un sistema non ci è noto e di conseguenza non ci sono noti i valori assoluti di tutte le funzioni derivate.

Se si considera un **sistema isolato** (nessuno scambio di energia con l'esterno), la sua energia totale rimarrà costante ($\Delta U=0$) anche se, al suo interno, si possono verificare delle trasformazioni di energia da una forma ad un'altra.

Un sistema chimico reale non è quasi mai isolato, e se il sistema è di tipo biologico sarà in pratica sempre aperto e polifasico. Se viene sottoposto ad una trasformazione termodinamica che lo conduce dallo stato allo stato B, esso può guadagnare o perdere energia, ma il guadagno o la perdita deve essere compensata rispettivamente da una perdita o da un guadagno di energia da parte dell'ambiente circostante.

Il contenuto energetico caratterizza un sistema e dipende dal suo stato. Si consideri ad esempio un sistema "gas ideale" inizialmente nello stato termodinamico **A** caratterizzato dall'energia U_1 ; tramite una trasformazione adiabatica si porti il sistema allo stato termodinamico **B** caratterizzato da una energia $U_2 > U_1$. Riportando la pressione, la temperatura e volume ai valori iniziali il sistema ritorna allo stato iniziale e il suo contenuto energetico sarà nuovamente U_1 , indipendentemente dal cammino percorso per far tornare il sistema allo stato iniziale **A**.



Ciò porta alla conclusione che l'energia messa in gioco nella prima trasformazione è uguale ma di segno opposto a quella messa in gioco nella seconda trasformazione, ovvero: *la variazione di energia che in un sistema chimico accompagna una trasformazione termodinamica non dipende dal cammino percorso, ma esclusivamente dallo stato iniziale e finale della trasformazione* ovvero l'energia interna di un sistema costituisce una proprietà termodinamica. Questo è un altro modo di enunciare il primo principio.

Espressione analitica del primo principio

La variazione energetica che presenta un sistema, che sia in aumento o in diminuzione, è la somma algebrica dei singoli flussi energetici che si verificano a suo carico. Questi flussi possono derivare da travasi di calore (verso l'ambiente o verso il sistema) oppure da lavoro subito o sviluppato dal sistema oppure, infine, a flussi di materia dal sistema verso l'ambiente o viceversa:

aperto $\Delta U = q + w + \Delta U_{\text{moli}}$

L'espressione viene spesso semplificata considerando un sistema chiuso che può scambiare solo energia sotto forma di calore o lavoro. Si evita, in un primo approccio, di considerare l'energia che compete ai flussi di materia (energia chimica), il primo principio si può formalizzare nel modo seguente:

chiuso $\Delta U = q + w$

o, in termini differenziali :

$$dU = \delta q + \delta w$$

L'utilizzo del simbolo di differenziale con il "delta" usualmente serve ad evidenziare che lavoro e calore **non sono funzioni di stato**. Per tentare di far capire che lavoro e calore non sono funzioni di stato, ma che dipendono dal cammino (o metodo) utilizzato per passare dallo stato iniziale allo stato finale, discuterò un esempio che presenta il pregio di non utilizzare le tipiche formulazioni matematiche che in genere propongono fisici e chimico-fisici.

*Una piccola nota sui simboli utilizzati per indicare **Lavoro**, **Calore** ed **Energia**:. Avete notato che hanno una forte derivazione linguistica ed in questo momento va di moda l'inglese. Ad esempio per indicare lavoro (*work*) si deve usare la lettera *elle* o la lettera doppia *v* ? Personalmente ritengo che sia possibile usare qualunque simbolo, purché siano noti i concetti che essi stanno a rappresentare.*

Calore e Lavoro non sono funzioni di stato:

Consideriamo il sistema costituito dal combustibile ottano (un composto liquido costituente della benzina). L'ottano, come tutti gli idrocarburi, reagisce con l'ossigeno formando diossido di carbonio e acqua. Vi ricordo che al momento della combustione l'acqua si presenta sotto forma aeriforme, poi cedendo calore all'ambiente (che si trova a circa 25 °C) ritorna liquida.



Seguiamo due strade diverse per condurre il sistema dallo stato iniziale a quello finale:

- 1) Semplice combustione in presenza di ossigeno;
- 2) Combustione controllata in un motore a scoppio (autoveicoli, gruppi elettrogeni etc.).

Nel primo processo si procede bruciando completamente il composto. In queste condizioni si ottiene semplicemente del calore che il sistema trasferisce all'ambiente, pari a circa 5100 kJ per mole. La variazione di energia interna del sistema, in diminuzione, sarà pertanto $\Delta U = -5100 \text{ kJ/mole}$ (attenzione al segno).

Nel secondo processo, anche se la reazione si fa avvenire internamente ad un cilindro, il risultato, in termini chimici, è il medesimo.

Supponendo uguali gli stati iniziali (T, p, moli di ottano) e quelli finali (T, p, CO_2 , H_2O) dei due processi, si deve constatare che nel secondo processo l'energia che si ottiene dal sistema è divisa tra calore e lavoro. Se poi si ottimizzano i metodi di combustione (si pensi ai miglioramenti ottenuti nei moderni motori gestiti da centraline elettroniche) si riesce ad ottenere un aumento del rendimento del motore a favore del lavoro a scapito del calore prodotto. Pertanto, nonostante il sistema chimico si muove dagli stessi reagenti agli stessi prodotti e pur essendo sempre la stessa l'energia spremuta dal sistema, può essere diversa la quantità relativa di energia distribuita tra calore e lavoro.

In ogni caso, se aumenta il lavoro diminuirà il calore in maniera tale che la quantità totale di energia ceduta dal sistema (la somma) rimarrà costante in ossequio al primo principio.

Esistono particolari processi termodinamici nei quali il calore o il lavoro si "comportano" come funzioni di stato e dipendono solo dagli stati iniziali e finali del sistema.

Le reazioni chimiche che cedono energia all'ambiente, se lasciate a se stesse producono spesso solo del calore e, bene che vada, dell'energia luminosa. L'ingegno umano ha capito come utilizzarle per ottenere altri tipi di energia. Così come viene fatto nei motori a scoppio, alcune reazioni, con gli opportuni accorgimenti, possono produrre energia elettrica; altre ancora l'insieme congiunto di energia elettrica e chimica (es. negli organismi viventi). La termodinamica,

come vedremo, è in grado di predire se un evento reattivo è possibile o meno ma, come abbiamo già detto, non ha i mezzi per prendere in considerazione gli effetti della variabile “tempo”; non dice nulla sul tempo necessario affinché il processo stesso si verifichi, solo l’esperimento permette di valutarne l’effettiva fattibilità. Ad esempio, la termodinamica permette di predire che la reazione tra il glucosio e l’ossigeno può produrre una grande quantità di energia, ma non dice che la semplice miscela dei due composti è stabile indefinitamente se non si ricorre ad accensione o, nel caso di reazione in soluzione, all’intervento di particolari catalizzatori (enzimi) che accelerano il processo.

PROCESSI TERMODINAMICI

Lavoro di espansione:

In termini differenziali il lavoro di espansione è dato dal prodotto della forza cui è sottoposto il pistone per lo spostamento infinitesimo del pistone stesso.

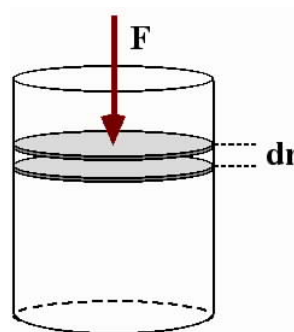
$$dw_{\text{espansione}} = F \cdot dr$$

Moltiplicando e dividendo per l’area della superficie del pistone si avrà che il lavoro compiuto contro la pressione esterna sarà:

$$dw_{\text{espansione}} = F \cdot dr = \frac{F}{S} \cdot (S \cdot dr) = p_{\text{ext}} \cdot dV$$

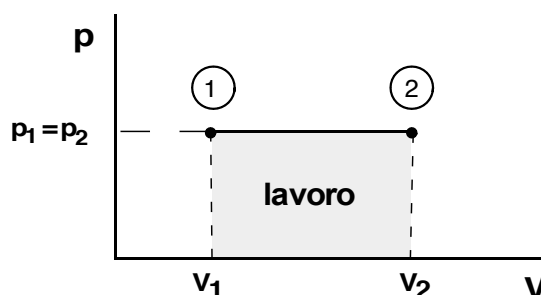
Se si vuole rispettare la convenzione di tipo egoistico (*espansione = lavoro fatto dal sistema, compressione = lavoro fatto sul sistema*) si dovrà porre:

$$dw_{\text{espansione}} = -p_{\text{ext}} \cdot dV$$



Processi isobarici ed ENTALPIA: $p = \text{cost}; (dp = 0)$

Sono eseguiti a **pressione costante**. Si immagini un gas che si trova in uno stato di non equilibrio (o che si verifichi una reazione in fase gassosa con produzione di un numero maggiore di molecole) e sottoposto ad una pressione costante (forza esterna costante sul pistone). Il lavoro di espansione è dato



dall'espressione differenziale vista in precedenza, integrando dal volume iniziale al volume finale:

$$w_{exp} = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p (V_2 - V_1)$$

Dal primo principio in forma differenziale:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - p dV$$

segue, in forma finita, che per una trasformazione

isobarica:

$$\Delta U_p = q_p - p(V_2 - V_1)$$

Dove q_p , ovviamente, indica il calore scambiato a pressione costante dal nostro sistema. Possiamo sviluppare ancora:

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1)$$

Ricaviamo il calore a pressione costante

$$q_p = U_2 - U_1 + p V_2 - p V_1$$

componendo:

$$q_p = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1)$$

Poiché la pressione è costante ed il volume dipende dallo stato del sistema (funzione di stato) e poiché anche U è una funzione termodinamica di stato, la somma $(U + pV)$ è anch'essa una proprietà termodinamica del sistema che definiamo con il nome di **ENTALPIA** (**H** contenuto termico o funzione termica è una proprietà estensiva):

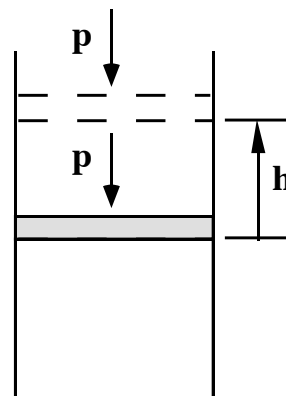
$$H = U + pV$$

Pertanto:

$$q_p = (U + pV)_2 - (U + pV)_1 = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Si dice allora che la quantità di calore messa in gioco durante un processo isobarico è perfettamente definita come la variazione di entalpia, cioè il calore scambiato q_p assume il ruolo di funzione di stato.

Se si considera che la gran parte dei processi chimici e biochimici avvengono a pressione costante (quella atmosferica) si può già intuire l'importanza di questa funzione di stato.



Appare chiaro che il calore specifico rimane non ben definito fino a quando non si fissano le condizioni nelle quali avviene un processo giacché, come la quantità di calore cui esso è legato, dipende dal cammino percorso. Nei processi isobarici la quantità di calore risulta ben determinata per cui il calore specifico e quello molecolare perdono la loro indeterminatezza:

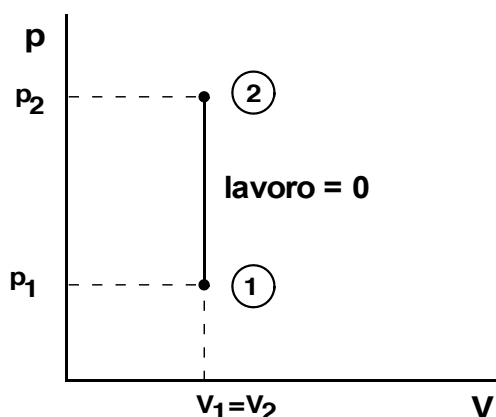
$$C_{P,m} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{q_P}{(T_2 - T_1) \cdot n.moli} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T \cdot n.moli} = \frac{1}{n.moli} \cdot \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_P$$

In altri termini, la **capacità termica molare a pressione costante** è misurata dalla derivata della funzione termica rispetto alla temperatura di una mole di sostanza (proprietà intensiva) (NOTA: C_p è una proprietà estensiva)

Processi isocori: $V = \text{cost}$, ($dV = 0$ nessuna variazione di volume)

Per questi processi il lavoro meccanico è nullo ($\Delta V = 0$) per cui il primo principio può essere scritto:

$$q_v = \Delta U$$



In questi processi la variazione di energia è misurata esattamente dalla quantità di calore scambiato. Anche in questo tipo di processi il calore ha il comportamento di una funzione di stato, risultando indipendente dalla storia del sistema.

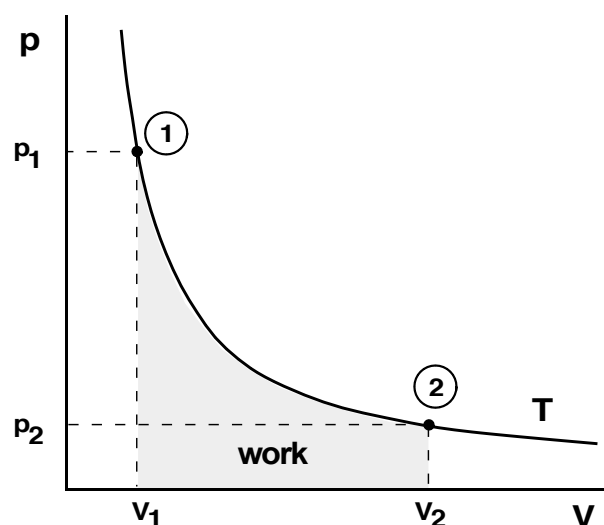
Come nei processi isobarici il calore molecolare perde la sua indeterminatezza:

$$C_{V,m} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{q_v}{(T_2 - T_1) \cdot n.moli} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T \cdot n.moli} = \frac{1}{n.moli} \cdot \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V$$

In altri termini, la **capacità termica molare a volume costante** è misurata dalla derivata del contenuto di energia rispetto alla temperatura di una mole di sostanza (proprietà intensiva). (NOTA: C_v è una proprietà estensiva)

[Processi isotermici:] $T = \text{cost}; (dT=0)$

Sono processi che si possono realizzare mettendo il sistema in un termostato. In queste condizioni, se la temperatura del sistema tende a variare per effetto di una trasformazione in atto, sia chimica che fisica, si avrà un flusso di calore nella direzione opportuna per ripristinare il valore della temperatura del sistema.



Se si considera un gas ideale, una qualunque trasformazione isoterma non altererà il contenuto energetico del gas perché essa dipende esclusivamente dalla temperatura, pertanto:

$$dU = 0$$

e quindi

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$0 = \delta q + \delta w$$

$$\delta q = -\delta w = -(-P dV) = P dV$$

$$\delta q = \frac{nRT}{V} dV$$

Se si verifica un lavoro di espansione in un processo isotermico dal volume V_1 al volume V_2 , il calore scambiato sarà dato dall'integrale:

$$q = -w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

[Processi adiabatici:] $q = 0$ (isolamento termico) **[no]**

Sono processi che si verificano in un sistema perfettamente isolato in modo da impedire qualunque scambio di calore con l'ambiente circostante.

Per questo tipo di processi il primo principio si può scrivere:

$$dU = \delta w$$

$$dU = -P dV \quad (1)$$

$$(\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \text{ ma con il particolare che } p \text{ non è costante e quindi l'integrale non è immediato})$$

Pur essendo impossibile realizzare in pratica un processo adiabatico (l'isolamento termico perfetto è impossibile), l'espansione quasi-adiabatica di un gas viene sfruttata nella pratica per produrre raffreddamento. Infatti, se il gas si espande sarà

$$dV > 0$$

per cui

$$dU = -p \, dV < 0$$

Ciò significa che, per effetto dell'espansione il gas riduce la propria energia interna e quindi la propria temperatura.

Essendo $dU = C_V \, dT$ l'equazione (1) diventerà:

$$C_V \, dT = -p \, dV \quad (2) \text{ eq. differenziale}$$

Si noti come l'unico modo per variare l'energia del sistema è quello di ricorrere al lavoro meccanico.

Sostituendo, nell'equazione (2), il valore di p dato dalla legge dei gas perfetti ($P=RT/V$), si ottiene:

$$C_V \, dT = -RT \frac{dV}{V}$$

separando le variabili e raggruppando a sinistra:

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

integrando fra due stati diversi (C_V = costante al variare della temperatura per un gas ideale):

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

(fare osservare che questa formulazione serve per dimostrare che l'entropia, in un sistema interessato ad un processo adiabatico reversibile si mantiene costante).

Essendo ancora $R = C_p - C_V$:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + (C_p - C_V) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

dividendo tutto per C_V e ponendo $\gamma = C_p/C_V$:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = + (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma - 1)}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma - 1)} \quad (3)$$

Quest'ultima fornisce la relazione tra temperatura e volume in una trasformazione adiabatica. Considerando due stati diversi per una mole di un gas ideale possiamo scrivere :

$$p_2 V_2 = RT_2$$

$$p_1 V_1 = RT_1$$

dividendo membro a membro:

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Tenendo conto della (3):

$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma - 1)}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \frac{V_1^{(\gamma - 1)}}{V_2^{(\gamma - 1)}}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1^{(\gamma)}}{V_2^{(\gamma)}}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$p V^\gamma = \text{cost.}$$

Calori molecolari (*capacità termiche molari*)

Abbiamo visto che la *capacità termica molare* dipende dalle modalità con cui viene fornito il calore al sistema e ne abbiamo definito due tipi: a pressione costante e a volume costante.

Risulta che $C_{p,m} > C_{v,m}$; infatti nel caso in cui si opera a pressione costante, il sistema gassoso, durante l'acquisto di calore subisce anche espansione. L'espansione produce un tendenziale raffreddamento e quindi il sistema richiede una quantità di calore maggiore per ottenere lo stesso incremento di temperatura rispetto a un sistema operante a volume costante. In altri termini, una parte di calore viene utilizzata per effettuare il lavoro di espansione invece di contribuire ad incrementare l'energia interna (e quindi la temperatura) del sistema.

[Differenza tra le capacità termiche C_p e C_v]

Per il nostro esperimento usiamo variazioni finite ma sufficientemente piccole da potere ritenere costanti i valori di C_p e C_v , oppure consideriamo i gas a comportamento ideale.

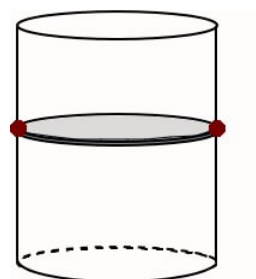
$$C_v; V = \text{cost.}; w = 0$$

il 1° principio

$$\Delta U = q_v + w = q_v$$

ci indica che tutto il calore fornito al sistema viene convertito in energia interna. Dividendo entrambi i membri per ΔT

$$C_v = \Delta U / \Delta T = q_v / \Delta T$$



$$C_p; p = \text{cost.}; |w| > 0$$

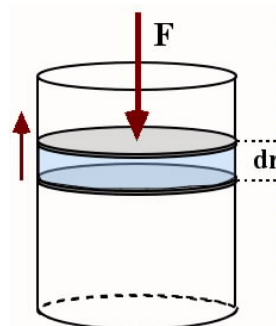
il 1° principio

$$\Delta U = q_p + w = q_p - p dV$$

$$q_p = \Delta U + p dV$$

ci indica che il calore fornito al sistema viene convertito in energia interna e anche in lavoro. Dividendo entrambi i membri per ΔT :

$$C_p = q_p / \Delta T = \Delta U / \Delta T + p dV / \Delta T = C_v + p dV / \Delta T$$



[Relazione tra i calori molecolari (Mayer)] [solo risultato finale]

La capacità termica a volume e a pressione costante sono così definite:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

per cui:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

ed essendo, sempre per un gas perfetto, $pV = nRT$ avremo

$$H = U + pV = U + nRT$$

che introdotto dentro il primo termine darà

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial(U + nRT)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(nRT)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

da cui

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial(U + nRT)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Le derivate parziali dell'energia rispetto alla temperatura, a pressione e a volume costante, nel caso di un gas ideale sono uguali, pertanto:

$$C_p - C_v = nR$$

Nel caso di una mole:

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

In effetti, la differenza tra le due derivate sta nei termini di energia potenziale del gas e nelle altre forze di interazione esistenti fra le molecole, quindi l'approssimazione è valida solo per i gas ideali.

Il risultato ottenuto afferma che la differenza tra i due calori molecolari è indipendente dalla temperatura ed è uguale alla costante generale dei gas; vale dunque $8.3143 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ oppure $R = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Per il gas reale tale differenza tende a discostarsi dal suddetto valore come chiaramente dimostra la tabella nella pagina seguente.

Calori molecolari sperimentali di alcuni gas a 15 °C espressi in **cal grado⁻¹ mol⁻¹**

G a s	$C_{p,m}$	$C_{v,m}$	$C_{p,m} - C_{v,m}$
Ar	5.00	3.01	1.99
He	4.99	3.00	1.99
H ₂	6.82	4.83	1.99
O ₂	6.95	4.96	1.99
CO	6.93	4.93	2.00
CO ₂	8.75	6.71	2.04
C ₂ H ₆	11.59	9.51	2.08
H ₂ S	8.62	6.53	2.09
Cl ₂	8.14	6.0	2.14
SO ₂	9.70	7.52	2.18
C ₆ H ₆	25.4	23.11	2.3
n-Esano	31.4	29.1	2.3

Calori Molecolari dei gas e dei solidi [solo le prime 4 righe]

L'esperienza mostra che i calori molecolari dei gas monoatomici sono pressoché indipendenti dalla temperatura (elio, argon ecc.) manifestando questi ultimi un comportamento quasi ideale. Altrettanto non avviene per i gas pluriatomici, per i liquidi e per i solidi.

La termodinamica classica non permette di formulare la legge che regola la dipendenza delle capacità termiche molari dalla temperatura, ma il problema è stato risolto dalla termodinamica quantistica che esula dalla nostra trattazione.

Generalmente i calori molari variano con la temperatura e, una delle formulazioni più semplici trovate esprime i $C_{p,m}$ attraverso una serie di potenze di T, i cui coefficienti sono grandezze che si determinano per via sperimentale e che si trovano nei prontuari di tabelle chimico-fisiche.

L'espressione più generale di tali serie di potenze di T è la seguente:

$$C_{p,m} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots$$

Ma di solito tali serie, con una buona approssimazione, sono convergenti già al terzo termine per cui:

$$C_{p,m} = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

Calori molari di alcune specie gassose alla pressione di 1 atmosfera

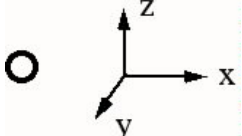
cal K⁻¹ mole⁻¹ (300-1500 K; Chiorboli pag. 700)

Gas	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$
H ₂	6.947	-0.200	0.4808
O ₂	6.095	3.253	-1.0170
N ₂	6.449	1.413	-0.0807
Cl ₂	7.576	2.424	-0.965
Br ₂	8.423	0.974	-0.355
CO	6.342	1.836	-0.280
HCl	6.732	0.432	0.369
HBr	6.578	0.955	0.158
H ₂ O	7.219	2.374	0.267
CO ₂	6.396	10.100	-3.405
SO ₂	6.147	13.844	-9.103
NH ₃	6.186	7.787	-0.728
SO ₃	6.077	23.537	-9.687
CH ₄	3.381	18.044	-4.300
C ₂ H ₆	2.195	38.282	-11.001
C ₂ H ₄	2.706	29.160	-9.059
C ₂ H ₂	11.942	4.384	(-0.232·10 ⁶ T ⁻²)
C ₆ H ₆	-9.478	119.930	-80.702
CH ₃ OH	4.394	24.274	-6.855
C ₂ H ₅ OH	3.578	49.847	-16.991

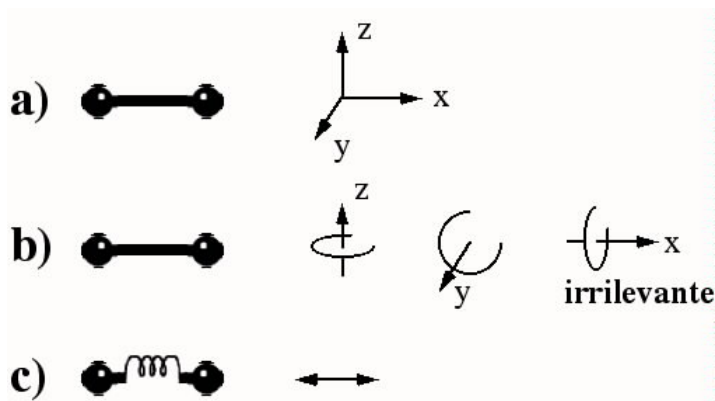
[Cenni sulle Energie Molecolari ed Equipartizione dell'energia] [solo prima pagina]

L'energia viene accumulata nelle molecole mediante l'incremento dei movimenti (ciascun moto influenza relativamente poco gli altri):

- a) traslatori (energia traslazionale)
- b) rotatori (energia rotazionale)
- c) vibratori (energia vibrazionale)

	Un gas monoatomico (costituito da molecole monoatomiche indipendenti) possiede la possibilità di accumulare (o perdere) energia solo di tipo traslazionale.
---	---

Un gas biatomico possiede la possibilità di distribuire l'energia **(a)** nelle tre direzioni di traslazione, **(b)** in due contributi rotazionali (la rotazione attorno all'asse parallelo alla direzione di legame contribuisce in maniera irrilevante) e **(c)** in un contributo vibrazionale



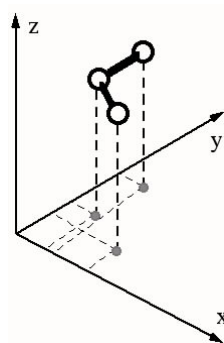
Il numero di coordinate necessarie a caratterizzare le posizioni di tutti gli atomi di una molecola viene detto “**GRADI DI LIBERTA'**”. Una molecola costituita da N atomi prevede $3N$ gradi di libertà.

Es. per H_2O oppure SO_2

num. atomi $N = 3$

Gradi di libertà $= 3N = 9$

- a) traslazionali $= 3$
- b) rotazionali $= 3$
- c) vibrazionali $= 3N - 6 = 3$



Il **principio di equipartizione dell'energia** prevede una energia, *per ogni grado*

di libertà, pari a

$$U_{\text{grd/molecola}} = 1/2 kT$$

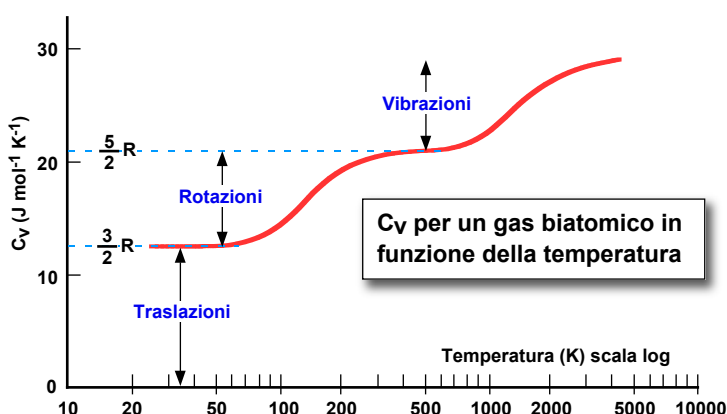
Riferendoci ad una mole di molecole avremo

$$U_{\text{grd/mol}} = \frac{1}{2} k N T = \frac{1}{2} R T \quad \text{per cui} \quad C_{v,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} R$$

$k = \text{Cost. Boltzmann} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ joule K}^{-1}$; $N = \text{num. Av} = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

In altri termini, la capacità termica molare di una sostanza dipende dal numero di gradi di libertà. Così per un gas monoatomico che possiede 3 gradi di libertà si può prevedere un C_v pari a $3/2 R = 12.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

I calori specifici molari a volume costante ottenuti sperimentalmente sono in accordo con il principio di equipartizione classico, considerando che a basse temperature (300-600 K) gli stati vibrazionali



vengono scarsamente interessati. Un accordo ancora migliore si ottiene utilizzando le teorie quantistiche.

Il risultato conclusivo è questo: *più numerosi sono i gradi di libertà e più elevata è la capacità termica delle sostanze, in quanto riescono a ridistribuire molto meglio l'energia.*

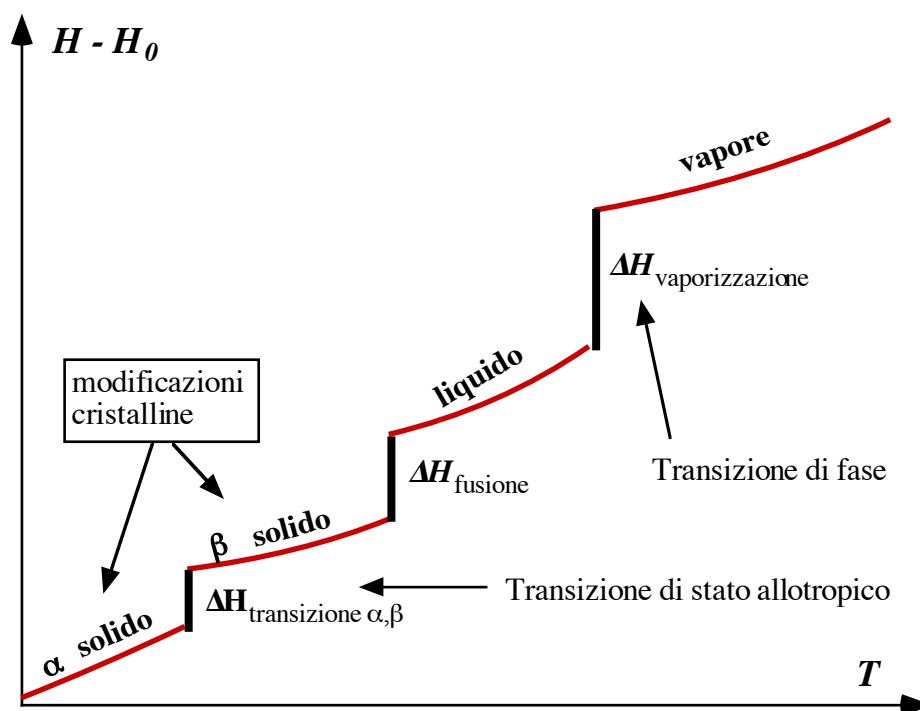
Nel caso dei solidi il primo approccio, e non andremo oltre, fu dovuto a Dulong e Petit (1819). Prendendo in considerazione 6 gradi di libertà (tre vibrazionali e tre di energia potenziale), a temperature sufficientemente elevate::

$$U_{\text{mole}} = 1/2 R T * 6 = 3 R T$$

Quindi

$$C_{p,m} \cong C_{v,m} = \frac{1}{n.moli} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cong 3 R \cong 6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Valori più precisi e correttamente correlati alla temperatura sono stati ottenuti da Debye (1912) considerando il solido costituito da oscillatori armonici indipendenti oscillanti a frequenze caratteristiche per ogni sostanza. La teoria quantistica, considerando l'accoppiamento tra i vari oscillatori atomici ha consentito ulteriori miglioramenti.

[DIPENDENZA DELL'ENTALPIA DALLA TEMPERATURA]

L'entalpia di una sostanza chimica dipende sia dalla temperatura che dallo stato fisico. Il grafico mostra la variazione qualitativa del contenuto entalpico di una mole di sostanza, riferita a H_0 (entalpia allo zero assoluto). I punti di discontinuità segnati come tratti verticali si riferiscono ai calori di transizione di fase (nei passaggi di stato si ha variazione di entalpia mentre la temperatura rimane costante).

All'interno di ogni fase C_p tende generalmente ad aumentare gradualmente mentre invece varia con discontinuità tra una fase e l'altra.

Come si è già visto

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

e vale ancora (eliminiamo il pedice **p** dalla derivata, ma consideriamo il sistema sempre a pressione costante):

$$dH = C_p dT$$

per cui una variazione finita di entalpia:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Se per la zona interessata si assume che C_p è rappresentato dall'espressione

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

avremo:

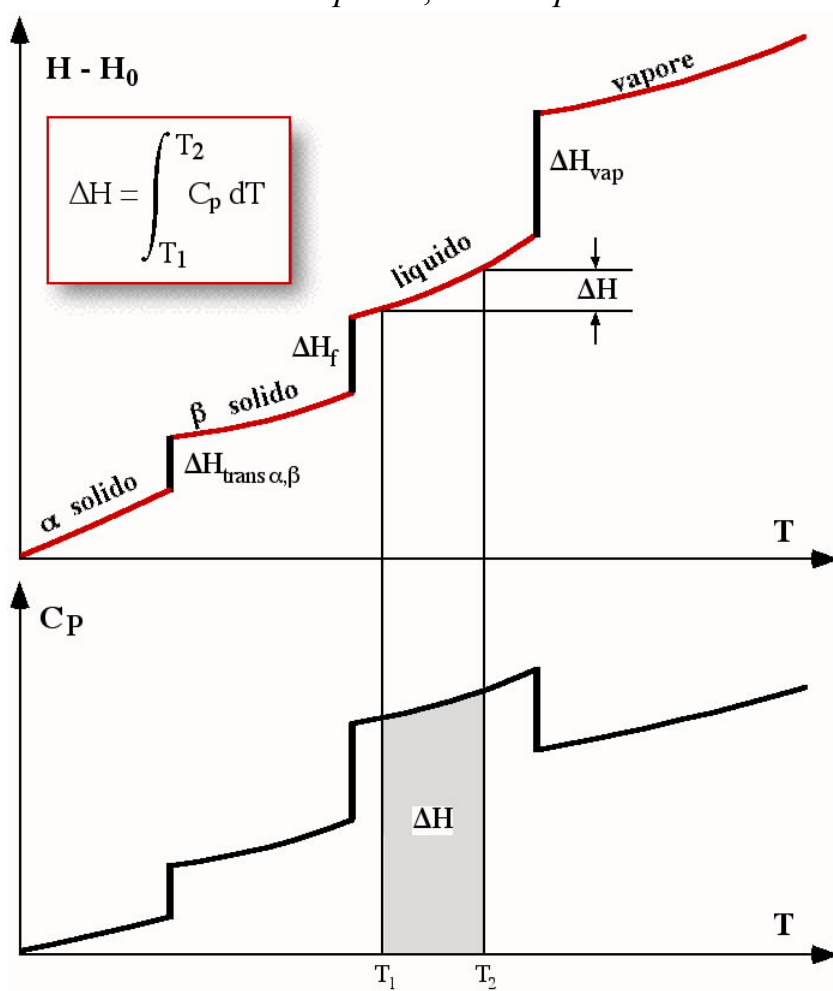
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

che, trattandosi di serie di potenze è di risoluzione immediata:

$$\Delta H = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

Il ΔH calcolato rappresenta, a pressione costante, la quantità di calore che deve assorbire o cedere il sistema, costituito da una mole di sostanza, affinché la sua temperatura vari da T_1 a T_2 . Rimane evidente che se la differenza di temperatura è limitata oppure la variazione di C_p non è rilevante nell'intervallo di temperatura considerata, si può applicare in prima approssimazione l'espressione classica:

$$dH = C_p dT ; \Delta H = C_p \Delta T$$



TERMOCHIMICA

Generalità

La gran parte delle reazioni chimiche sono accompagnate da sviluppo o assorbimento di calore.

La termochimica è quella parte della termodinamica che studia le caratteristiche termiche dei processi chimico-fisici e si basa su leggi che sono conseguenza del primo principio.

Dal punto di vista termochimico non basta indicare la natura e le quantità stechiometriche delle sostanze partecipanti ad una reazione, ma bisogna anche specificare:

- a) l'effetto termico che accompagna la reazione
- b) lo stato di aggregazione dei reagenti e prodotti
- c) le condizioni in cui si attua la reazione (P o V costanti).

es:
$$\begin{array}{l} \text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 \\ \text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{va scritta correttamente come segue:} \\ \Delta H = -97 \text{ kcal/mol (p = cost)} \end{array}$$

a) Effetto termico

Il calore sviluppato o assorbito in un processo chimico si definisce genericamente **calore di reazione** o **tonalità termica di reazione**. Aderendo alle convenzioni termodinamiche indicheremo come positivo il calore assorbito e come negativo il calore sviluppato da una reazione.

In ogni caso occorre specificare la **temperatura** alla quale il calore di reazione viene misurato perché esso dipende dalla temperatura.

b) Stato di aggregazione dei reagenti e prodotti

Vanno sempre specificati con appositi simboli (es. *g, l, s, c, sol.*)

c) Condizioni in cui si attua la reazione

E' essenziale specificare, affinché il calore di reazione risulti una quantità definita, indipendente dal percorso della reazione, se questa avviene a pressione o

a volume costante. Così facendo si rende funzione di stato il calore di reazione. In condizioni isobariche esso corrisponde al ΔH ; in condizioni isocore esso corrisponde al ΔU .

Calore di reazione

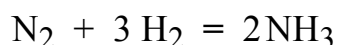
Il calore di reazione equivale alla differenza di contenuto termico che sussiste tra i prodotti e i reattivi di una reazione. E' una grandezza estensiva nel senso che il suo valore è il risultato del contributo che ad esso danno tutti i reagenti, proporzionalmente al numero di moli con cui partecipano alla reazione. Risulta quindi essere uguale alla differenza tra la somma dei contenuti termici dei singoli prodotti (j) e dei reattivi (i), ciascuno moltiplicato per il relativo coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = q_p$$

$$\Delta H = \sum_{j=1}^{j=n.prod.} \nu_j \cdot H_j - \sum_{i=1}^{i=n.reag.} \nu_i \cdot H_i \quad (1)$$

dove con “ ν ” si indicano i coefficienti stechiometrici e con “ H ” il contenuto termico a pressione costante (entalpia) dei singoli reagenti e dei singoli prodotti.

Così ad esempio, facendo riferimento alla reazione di sintesi dell'ammoniaca



scriveremo:

$$\Delta H = 2 H_{\text{NH}_3} - (H_{\text{N}_2} + 3 H_{\text{H}_2})$$

Un discorso perfettamente analogo si può fare per il calore di reazione a volume costante:

$$\Delta U = \sum_{j=1}^{j=n.prod.} \nu_j \cdot U_j - \sum_{i=1}^{i=n.reag.} \nu_i \cdot U_i \quad (2)$$

Interconversione dei calori di reazione a volume e a pressione costante

La quantità di calore messa in gioco in una reazione chimica, a volume costante, è misurata dalla variazione dell'energia totale:

$$q_v = \Delta U_v$$

Si ricordi che a pressione costante, essendo $H = U + pV$:

$$\Delta H = \Delta U_p + p \Delta V$$

Se il comportamento del gas si può ritenere pressoché ideale, come già detto a proposito del calcolo di $(C_p - C_v)$, si può altresì ritenere che l'energia interna di un gas non dipenda dalla pressione e dal volume (non vero per i gas reali come dimostrano le esperienze di Joule-Thomson) per cui $\Delta U_p \sim \Delta U_v$ e ne segue che:

$$\Delta H = \Delta U_v + p \Delta V$$

Tale espressione consente di calcolare il calore di reazione a pressione costante a partire da quello a volume costante e viceversa.

Sempre considerando ideali i gas che prendono parte alla reazione, la variazione di volume, per un processo a *pressione costante e temperatura quasi costante* (Esperimenti con $\Delta T = 1 \div 1.5^\circ$, $T_1=300$, $T_2=301$, $T=\text{cost}$) sarà:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{n_2 RT}{p} - \frac{n_1 RT}{p} = \Delta n \left(\frac{RT}{p} \right)$$

per cui:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p \Delta V \\ &= \Delta U + p \Delta n \left(\frac{RT}{p} \right) \\ &= \Delta U + R T \Delta n \end{aligned} \tag{3}$$

Calore di formazione standard di composti (entalpie standard)

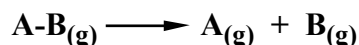
Si definisce calore di formazione di un composto, in certe condizioni di T e p , il calore che si svolge o che viene assorbito, durante la reazione **che conduce al formarsi di una mole di esso** a partire dai suoi elementi componenti in quelle condizioni.

Ammettendo, per convenzione, che le entalpie di formazione di tutti gli elementi nel loro **stato standard** (cioè nelle loro forme stabili a 25 °C e 1 atm o 1 bar) siano nulle, in base alla formulazione precedente del calore di reazione, i calori di formazione di tutti i composti risultano uguali alle loro **entalpie standard di formazione**:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reazione di formazione}} = \Delta H^{\circ}_f = H^{\circ}_{\text{composto}}$$

Il fatto di aver fissato uno **zero convenzionale** nella scala delle funzioni termiche non altera il valore delle differenze, fondamentalmente perché nessuna reazione chimica converte un elemento chimico in un altro, ed infatti il ΔH e il ΔU delle reazioni sono dovuti alle differenti energie di legame tra prodotti e reagenti.

Nel caso più semplice:



ΔH_{reaz} = energia di legame (es. Cloro(gas) $\longrightarrow$ Cloro atomico)

Tabella: alcuni valori di entalpia standard di formazione

Reazione di formazione kJ mol^{-1}	$\Delta H^{\circ}_f (\text{kJoule mol}^{-1})$
$\text{C}(\text{grafite}) + 1/2 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} + 110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	-110.5
$\text{C}(\text{grafite}) + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	-393.5
$\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	-285.8
$\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	-241.8
$1/2 \text{N}_{2(g)} + 3/2 \text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{NH}_{3(g)} + 45.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	-45.9
$\text{Ca}_{(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + 635.1 \text{ kJ mol}^{-1}$	-635.1

DEFINIZIONE DI REAZIONE ESO O ENDOTERMICA

Un sistema reattivo che produce calore donandolo all'ambiente perde energia e viene detto **esotermico**, mentre una reazione che acquista calore dall'ambiente (evidentemente il sistema si è raffreddato e si trova a temperatura inferiore rispetto all'ambiente) ha un comportamento **endotermico**. Ricordandoci del criterio egoistico:

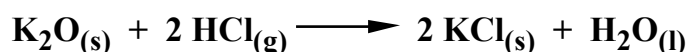
Reaz. **ESOTERMICA** (produce e perde calore) $\Delta H_{\text{sistema}} < 0$

Reaz. **ENDOTERMICA** (richiede e acquista calore) $\Delta H_{\text{sistema}} > 0$

Determinazione dei calori di reazione dai calori di formazione

In base a quanto detto sui calori di formazione è possibile calcolare le variazioni termiche standard che accompagnano una reazione qualsiasi ($\Delta H^\circ_{\text{reaz.}}$) dalle funzioni termiche standard ($\Delta H^\circ_f = H^\circ_{\text{composto}}$) conosciute di ciascun componente perché opportunamente tabulate in appositi manuali. In pratica è possibile prevedere quale sarà il ΔH di una reazione senza effettuarla sperimentalmente.

Si consideri ad esempio la seguente reazione



Il ΔH° della reazione vale

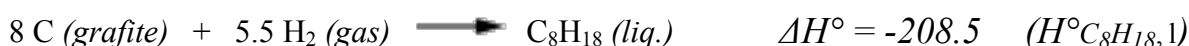
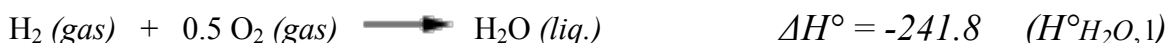
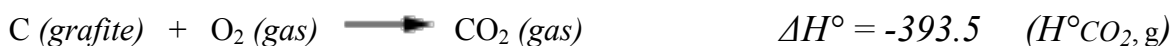
$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = [2 H^\circ_{\text{KCl},s} + H^\circ_{\text{H}_2\text{O},l}] - [2 H^\circ_{\text{HCl},g} + H^\circ_{\text{K}_2\text{O},s}]$$

dai dati tabulati a 25 °C e 1 atm avremo:

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} = [2 (-101.2) + (-68.4)] - [2 (-39.31) + (-161.8)] = -30.38 \text{ kcal}$$

Composto	ΔH°_f (kcal/mol)
KCl _(s)	-101.2
H ₂ O _(l)	-68.4
HCl _(g)	-39.31
K ₂ O _(s)	-161.8

Sempre dai valori dell'entalpia standard di formazione, in **kJ/mol**, estratti da un handbook, calcoliamo il ΔH° della combustione del normal-ottano:

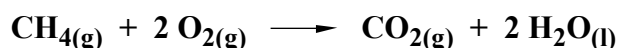


$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{combust. ottano}} &= 8 H^\circ_{\text{CO}_2} + 9 H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - H^\circ_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = \\ &= -3148 + (-2176.2) - (-208.5) = -5115.7 \text{ kJ (o kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Calore di combustione

Per calore di combustione si intende la tonalità termica della reazione di combustione completa di una mole di un certo composto in determinate condizioni.

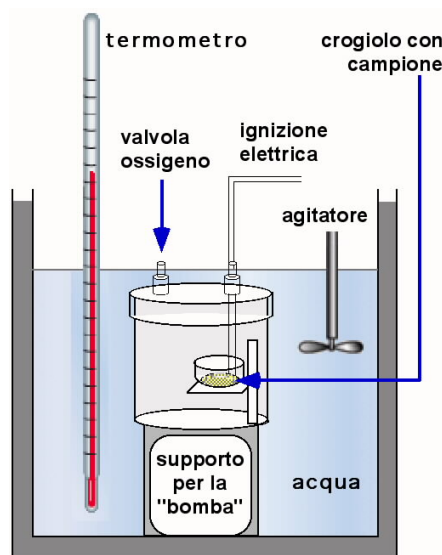
es. Si consideri la reazione di combustione del metano, a 25 °C:



Se si brucia una mole di metano (utilizzando due moli di ossigeno e formando 1 mole di $\text{CO}_2(\text{g})$ e 2 moli di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$) si sviluppano 890.31 kJ, cioè $\Delta H_{\text{reaz}} = -890.31 \text{ kJ}$ ovvero $\Delta H_{\text{comb.}} = -890.31 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Per la determinazione sperimentale del calore di combustione, si utilizza la **bomba calorimetrica di Berthelot-Mahler** che funziona a volume costante.

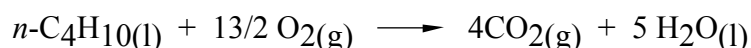
Sarà, pertanto, necessario convertire il calore di combustione a volume costante (ΔU) nel calore di combustione a pressione costante utilizzando l'apposita formula. Gli essere viventi "bruciano" sostanze organiche con modalità piuttosto complesse e producono lavoro, calore ed energia chimica con una resa molto elevata nel prodotto che interessa. L'energia che può essere prelevata dagli alimenti, può essere valutata dal calore ottenuto bruciando completamente una ben nota quantità di alimento nella bomba calorimetrica. Il



calore di combustione, trasferito all'acqua mantenuta sotto agitazione, viene determinato misurando accuratamente l'incremento della temperatura del liquido.

Il calore di combustione a volume costante del n-butano liquido, ricavato sperimentalmente con la bomba di Berthelot-Mahler, a 25°C è $\Delta U = -686.5 \text{ kcal}$. Calcolare il calore di combustione a pressione costante di questo composto.

La reazione di combustione è questa:



per essa

$$\Delta n = -2.5 ; \Delta U = -686.5 \text{ kcal} ; T = 298 \text{ K} ; R = 1.98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T = -686.5 + (-2.5 \cdot 1.98 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = -687.98 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Spesso nella pratica quotidiana si usa esprimere il contenuto energetico degli alimenti in kcal per grammo o in kJoule per grammo:

<i>Alimento</i>	<i>Calore di combustione (calorimetro), kcal/g</i>	<i>Calore di combustione (organismo)</i>	
		<i>kcal/g</i>	<i>kJoule/g</i>
<i>Protidi</i>	5.5 - 5.8	4.2	17.5
<i>Lipidi</i>	9.2 - 9.5	7.5 - 9.5	30 - 40
<i>Glucidi</i>	3.7 - 4.2	4.1	17
<i>Etanolo</i>	7	7	29

Tab. A-1 Composizione media dei principali alimenti (per 100 g di sostanza)

<i>Alimenti d'origine animale</i>						
	Acqua	Protidi	Lipidi	Glucidi	kcal	kJ
<i>Carni</i>						
Bue (grasso)	53	17	28	0,5	320	1350
– (mediam. grasso)	72	20	5	1	130	540
– (magro)	75	20	2	1	105	440
Montone (medio)	76	17	6	0,5	130	540
Maiale (grasso)	48	14	37	0,3	390	1620
– (magro)	71	20	7	1	150	620
Mortadella	53	12	33	–	350	1450
Pollo	72	21	5	–	130	540
Oca (grassa)	43	16	40	0,2	420	1750
Coniglio	70	20	8	0,2	150	620
<i>Pesci</i>						
Salmone	64	20	13	–	200	840
Merluzzo	81	17	0,3	–	70	300
Aringa	63	17	19	–	240	1000
Sogliola	81	17	1	–	80	330
Trota	78	19	2	–	90	380
<i>Frattaglie ecc.</i>						
Fegato di vitello	71	19	5	4	140	580
Rognone di vitello	75	17	6	0,9	130	540
Lingua di bue	64	17	15	0,4	200	840
Cervella	80	10	8	0,8	80	330
<i>Latte e derivati</i>						
Latte di mucca	87,5	3,4	3,6	4,8	67	280
– di donna	87,6	1,5	3,7	7,0	69	290
Gruviera	34	29	30	1,5	400	1670
Brie o Camembert	50	19	26	0,8	320	1350
Burro	15	0,5	82	0,5	780	3300
<i>Uova</i>						
Uovo di gallina (*)	73,4	13	12	0,7	160	670
Tuorlo	50,0	16	32	0,6	360	1500
Albume	87,4	11	0,2	0,8	50	210

(*) Un uovo medio pesa circa 50 g (albume 32 g, tuorlo 13 g, guscio 5 g fornisce 0,25 g di colesterolo e 1 g di acidi grassi polietilenici).

<i>Alimenti d'origine vegetale</i>							
	Acqua	Protidi	Lipidi	Glucidi	Cellulosa	kcal	kJ
<i>Cereali</i>							
Fumento	13	12-10	2-1	68-75	2,03-0,3	330-360	1400-1500
Riso	13	8	2	76	0,3-1	360	1500
Pane di frumento	37,7	8	1	52	0,3-1	250	1050
Maccheroni	10	13,2	1,3	75	0,3	370	1550
<i>Leguminose</i>							
Piselli secchi	10	23	1	63	1	340	1440
Lenticchie	11	25	2	55	4	340	1440
Fagioli	12	25	1,7	57	4	340	1440
Soia	12	36	18	24	4	400	1650
<i>Radici e tuberi</i>							
Carote	87	1,2	0,2	9	1	40	165
Rape	90	1	0,2	7	1	30	125
Bietole commest.	87	1,6	0,1	9	1	40	165
Patate	75	2	0,1	20	1	90	380
Funghi	91,0	4	0,7	3	–	40	265
<i>Legumi, insalate, frutti</i>							
Cavolfiori	91	2,5	0,2	4,6	0,9	30	125
Piselli	76	6	0,5	15	2	85	350
Fagiolini	89	3	0,2	6	1	35	145
Spinaci	90	3	0,3	3,5	1	25	105
Asparagi	93	2	0,1	2,6	1,2	20	80
Lattuga cappuccia	95	1,4	0,2	2	0,7	15	60
Pomodori	94	1	0,2	4	0,5	22	90
Mele (pelate)	85	0,3	–	13	1	52	220
Arance	86	1	–	12	0,5	50	210
Prugne	85	0,4	–	13,5	0,5	54	225
Uva	81	0,6	0-0,3	16-17	0,2-1	66-70	280-290
<i>Frutta secca e oleosa</i>							
Fichi secchi	20	4	1	64	5	260	1100
Castagne secche pelate	10	10	4	72	2	350	1460
Mandorle dolci secche	6	20	55	14	3	600	2500
Noci	5	15	62	14	2	650	2720
Noccioline	7	14	60	14	3	630	2630
Oliva in salamoia	78	1,5	13	–	1	120	500

La tabella sottostante fornisce le calorie di combustione medie per grammo di alimenti semplici nella bomba calorimetrica e nell'organismo; la colonna di destra tiene conto della digeribilità degli alimenti ed indica le calorie di combustione nette utilizzabili per le determinazioni correnti:

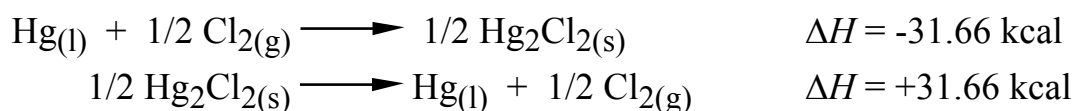
Alimenti	Nel calorimetro	Calore di combustione nell'organismo	Corretti
Protidi	5,48-5,85 kcal	4,2 kcal (17,5 kJ)	3,68 kcal (15 kJ)
Lipidi	9,23-9,54 kcal	7,5-9,5 kcal (30-40 kJ)	8,65 kcal (36kJ)
Glucidi	3,74-4,19 kcal	4,1 kcal (17 kJ)	3,88 kcal (16 kJ)
Etanolo	7 kcal	7 kcal (29 kJ)	7 kcal (29 kJ)

LEGGI DELLA TERMOCHIMICA

Le trascrivo solo per motivi storici, infatti sono una derivazione diretta del fatto che l'entalpia è una funzione di stato.

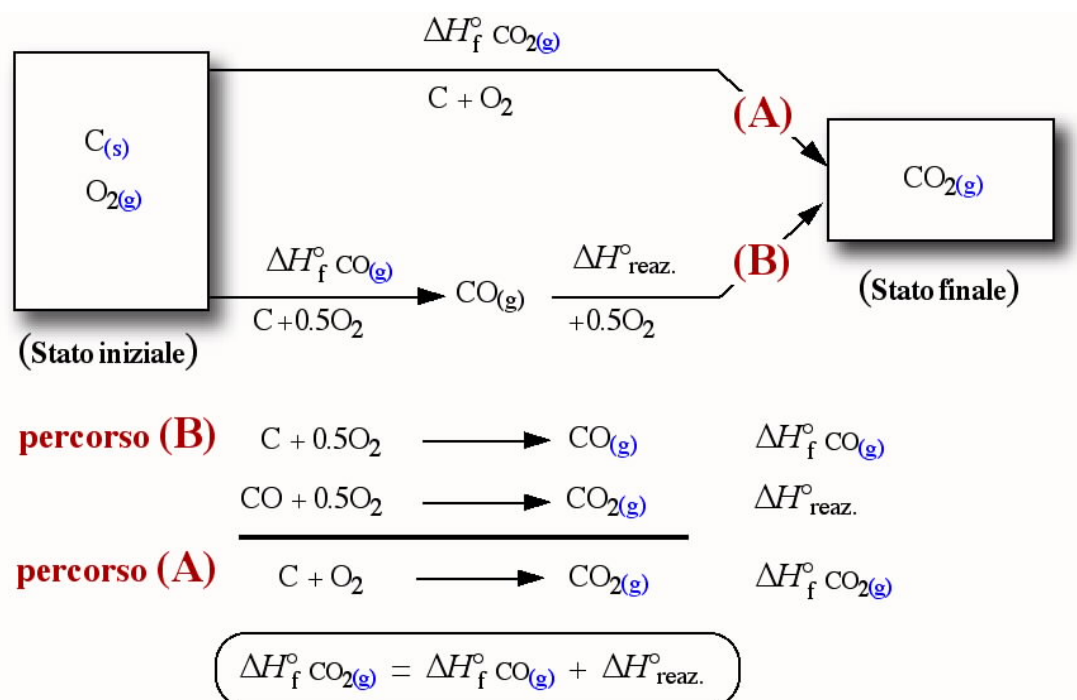
1ª legge: (legge di Lavoisier-Laplace) La tonalità termica di una reazione in un determinato senso è uguale ma di segno opposto alla tonalità termica della reazione opposta.

ad esempio:



2ª legge: (legge di Hess) La tonalità termica di un processo reattivo condotto a volume o a pressione costante non dipende dal numero degli stadi in cui viene realizzato, ma solo dalla natura e dallo stato dei reattivi e dei prodotti di reazione (ovvero: *la tonalità termica di un processo reattivo è sempre la stessa, qualunque sia il numero delle tappe in cui il processo viene realizzato*)

Nella figura alcuni stati di aggregazione ovvi sono stati omessi per chiarezza.



Applicazione della legge di Hess

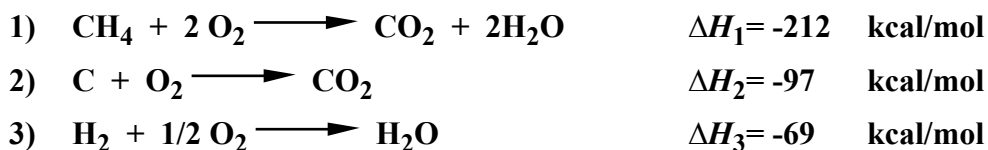
L'importanza pratica della legge di Hess consiste nel fatto che in base ad essa si possono calcolare i calori di reazione non accessibili per via diretta (sperimentale), sommando e sottraendo degli opportuni calori di reazione direttamente e facilmente misurabili per via sperimentale (come ad esempio i calori di combustione).

Esempio Bruciando 0.72 g di metano in certe condizioni, si sviluppano 9.56 kcal ed i calori termodinamici di formazione dell'anidride carbonica e dell'acqua sono rispettivamente -97 kcal e -69 kcal per mole. Da questi dati si calcoli il calore di formazione del metano nelle stesse condizioni.

Il primo dato viene fornito per una certa quantità in grammi, e bisogna subito trasformarlo in kcal/mole di sostanza che rappresenta ΔH della reazione di combustione

$$\text{Calore sviluppato} / \text{nmoli} = 9.56 / 0.045 = 212 \text{ kcal/mol}$$

Adesso scriviamo le reazioni che interessano secondo i dati forniti dal problema:



e quella di cui si deve calcolare la tonalità termica è:



Ora, in base alla legge di Hess si devono sommare e sottrarre opportunamente le reazioni 1,2, e 3 per ottenere la 4. In pratica si dovrà sommare la 2 con la 3 moltiplicata per due e quindi sottrarre la 1 ottenendo così la 4. Un destino parallelo seguiranno i ΔH per cui:

$$\Delta H_4 = \Delta H_2 + 2 \Delta H_3 - \Delta H_1 = -97 - 138 + 212 = -23 \text{ kcal}$$

NOTA: analizzando la reazione 1, sembrerebbe possibile una soluzione più immediata, attraverso i calori di formazione forniti come dati del problema, ma ciò non è possibile perché il $\Delta H_{f,\text{O}_2}$ non vale zero perché non è in condizioni standard.

Il problema ora svolto dimostra che la legge di Hess si applica bene alla risoluzione dei problemi termochimici riguardanti il computo dei calori di formazione. Mentre per la determinazione dei calori di reazione in genere è più conveniente rifarsi al capitolo sulla determinazione dei calori di reazione dai calori di formazione.

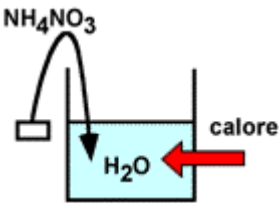
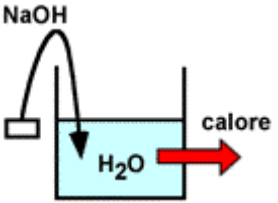
Entalpia di soluzione

In molte reazioni di interesse chimico e biologico uno o più reagenti esistono come soluti in soluzioni acquose. Bisogna quindi tenere conto dell'energia implicata nel processo di dissoluzione delle sostanze in questione.

Si definisce *calore* o *entalpia di soluzione* di una sostanza la quantità di calore sviluppata o assorbita quando una mole della stessa è disciolta in una data quantità di solvente.

Quando un soluto si scioglie in un solvente si verifica la rottura di legami s-s (soluti-soluti) e la formazione di interazioni s-S (soluti-Solvente). Il processo può essere esotermico o endotermico e il sistema soluzione pertanto scambia calore con l'ambiente (tranne nei casi ideali in cui il processo è atermico).

Vediamo due esempi con comportamento opposto:

	
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ (solido)} + \text{H}_2\text{O}$ processo endotermico $\Delta H^\circ_{\text{soluz.}} \approx +28 \text{ kJ/mol}$	$\text{NaOH} \text{ (solido)} + \text{H}_2\text{O}$ processo esotermico $\Delta H^\circ_{\text{soluz.}} \approx -40 \text{ kJ/mol}$

Il primo processo, di natura endotermica, è sfruttato nel cosiddetto ghiaccio istantaneo utilizzato nei Kit di pronto soccorso (colpi di calore, contusioni etc.). Si tratta di un contenitore con due scomparti contenenti rispettivamente nitrato di ammonio e acqua; con una opportuna pressione si rompe la separazione e la soluzione ottenuta arriva quasi a congelare.

Per i soluti solidi il ΔH di soluzione può essere positivo (endotermico) o negativo (esotermico). E' positivo (endotermico) se la diminuzione di energia che accompagna la solvatazione delle particelle disciolte (molecole o ioni) è, in valore assoluto, minore dell'energia richiesta per la demolizione del reticolo cristallino del soluto, mentre è negativo nel caso contrario. Esempi tipici del primo caso sono il cloruro di sodio e il cloruro di ammonio, mentre per il secondo caso possiamo citare l'idrossido di sodio e il cloruro ferrico

Per i gas il processo di dissoluzione è sempre esotermico, in quanto passano da una situazione con scarsa interazione (s-s) ad una con interazione maggiore a causa della vicinanza con le molecole di solvente (s-S solvatazione).

Calori di soluzione di alcune sostanze, a 25 °C

kcal per 1 mole di soluto in 200 moli di acqua (0.278 molale) -

Sostanza	ΔH_{soluz}	Sostanza	ΔH_{soluz}
NaOH	- 10.16	MgCl ₂	- 2.80
NaCl	1.02	MgCl ₂ ·6H ₂ O	- 2.80
NaBr	0.60	BaCl ₂	- 2.00
Na ₂ SO ₄	- 0.50	BaCl ₂ ·2H ₂ O	5.00
Na ₂ SO ₄ ·10 H ₂ O	18.50	Pb(NO ₃) ₂	7.1
NaNO ₃	5.00	FeCl ₃	- 30.7
KCl	4.45	FeCl ₃ ·6H ₂ O	- 4.60
KBr	6.10	NiSO ₄	- 15.10
H ₂ SO ₄	-17.91	NiSO ₄ ·7H ₂ O	4.20
K ₂ SO ₄	6.20	CuSO ₄	-15.90
KNO ₃	- 0.23	CuSO ₄ ·5H ₂ O	2.90
NH ₄ Cl	3.90	ZnCl ₂	- 15.30
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.30	ZnSO ₄	- 18.50
NH ₄ NO ₃	7.30	SnSO ₄ ·7H ₂ O	4.30

Calore standard di formazione di un soluto non elettrolita in soluzione acquosa

Supponiamo che il ΔH°_f del soluto puro sia noto. Per determinare il calore di formazione del soluto in soluzione basterà sommare algebricamente al ΔH°_f il calore molare di soluzione, sperimentalmente determinabile realizzando la soluzione e misurando il calore di soluzione. (Si consideri ad esempio l'urea cristallina NH₂CONH₂)



$$\Delta H^\circ_f (\text{urea, aq.}) = \Delta H^\circ_f (\text{urea, c}) + \Delta H^\circ_{(\text{soluz.})} = -332.96 + 15.31 = -317.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Siccome il calore molare di soluzione dipende dalla concentrazione, i valori tabulati sono stati estrapolati a diluizione infinita per ridurre a zero l'effetto dovuto all'interazione soluto-soluto in fase soluzione.

Possiamo quindi dire che i valori tabulati ci forniscono il calore di soluzione per una soluzione 1 molale di natura ideale.

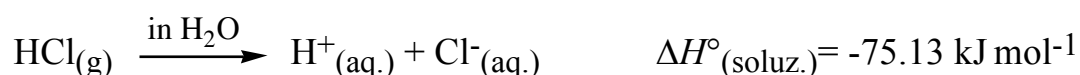
Calore standard di formazione di un soluto ionico in soluzione acquosa

Se il processo di dissoluzione in acqua produce gli ioni e non la sostanza solvatata, i calori di soluzione ricavati sperimentalmente dalla dissoluzione di una mole risultano la somma dei calori di formazione degli ioni solvatati derivanti dall'elettrolita.

È possibile determinare le entalpie standard di formazione di una singola specie ionica derivante da un elettrolita solo assumendo uno zero convenzionale che è:

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}^+, \text{aq.}) = 0$$

Es.



pertanto sarà:

$$\Delta H^\circ_f (\text{Cl}^-, \text{aq.}) = \Delta H^\circ_f (\text{HCl}, \text{g}) + (-75.13) = -92.31 - 75.13 = -167.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Utilizzando lo zero convenzionale è stato possibile determinare il calore di formazione di numerose specie ioniche in soluzione.

Entalpie molari standard di alcune specie chimiche, a 25 °C.

A) Sostanze pure					
Sostanza e stato fisico	H° (kcal · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	H° (kcal · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	H° (kcal · mole ⁻¹)
Ag ₂ O (s)	-7,3	CH ₃ OH (g)	-48,1	KNO ₃ (s)	-117,8
AgF (s)	-48,5	CH ₃ OH (l)	-57,0	K ₂ SO ₄ (s)	-338,6
AgCl (s)	-30,4	CaO (s)	-151,9	LiH (s)	-21,5
AgBr (s)	-23,8	Ca(OH) ₂ (s)	-235,8	Li ₂ O (s)	-142,4
AgI (s)	-14,9	CaCl ₂ (s)	-190,0	MgO (s)	-143,8
Al ₂ O ₃ (s)	-399,1	CaCO ₃ (s)	-288,4	MgF ₂ (s)	-263,5
AlF ₃ (s)	-355,8	CsF (s)	-126,9	NO (g)	+21,6
AlCl ₃ (s)	-166,2	CsCl (s)	-103,5	NO ₂ (g)	+8,1
AlBr ₃ (s)	-125,8	Cu ₂ O (s)	-39,8	N ₂ O (g)	+19,5
AlI ₃ (s)	-75,2	CuO (s)	-37,1	N ₂ O ₄ (g)	+2,3
B ₂ O ₃ (s)	-302,2	Fe ₂ O ₃ (s)	-196,5	NH ₃ (g)	-11,0
BCl ₃ (g)	-94,5	H ₂ O (g)	-57,8	NH ₄ Cl (s)	-75,4
BCl ₃ (l)	-100,0	H ₂ O (l)	-68,3	Na ₂ O (s)	-99,4
BaO (s)	-133,4	H ₂ O ₂ (g)	-32,3	NaOH (s)	-102,0
BaCl ₂ (s)	-205,6	H ₂ O ₂ (l)	-44,5	NaF (s)	-136,5
BaSO ₄ (s)	-350,2	H ₂ S (g)	-4,8	NaCl (s)	-98,6
BeO (s)	-146,0	HF (g)	-64,2	NaBr (s)	-86,0
BeCl ₂ (s)	-112,0	HCl (g)	-22,1	NaI (s)	-68,0
Br ₂ (l)	0,0	HBr (g)	-8,7	O ₃ (g)	+34,0
Br ₂ (g)	+7,3	HI (g)	+6,2	P (s, bianco)	0,0
C (s, gr)	0,0	Hg (l)	0,0	P (s, rosso)	-4,4
C (s, diam)	+0,5	Hg (g)	+14,5	PCl ₃ (g)	-66,7
CO (g)	-26,4	HgO (s)	-21,7	PCl ₅ (g)	-95,3
CO ₂ (g)	-94,1	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-63,3	S (s, rombico)	0,0
CH ₄ (g)	-17,9	HgCl ₂ (s)	-55,0	S (s, monoclinico)	+0,1
CH ₃ Cl (g)	-19,6	I ₂ (s)	0,0	SO ₂ (g)	-71,0
CCl ₄ (g)	-25,5	I ₂ (g)	+14,9	SO ₃ (g)	-94,4
CCl ₄ (l)	-33,3	KCl (s)	-104,2	SiO ₂ (s, quarzo)	-205,4
CS ₂ (g)	+27,5	KClO ₃ (s)	-93,5		
CS ₂ (l)	+21,0				
B) Ioni in soluzione acquosa 1-molare*					
Ione	H° (kcal · mole ⁻¹)	Ione	H° (kcal · mole ⁻¹)	Ione	H° (kcal · mole ⁻¹)
Ag ⁺ (aq)	+25,3	F ⁻ (aq)	-78,7	NO ₃ ⁻ (aq)	-49,4
Al ³⁺ (aq)	-125,4	Fe ²⁺ (aq)	-21,0	Na ⁺ (aq)	-57,3
Ba ²⁺ (aq)	-128,7	Fe ³⁺ (aq)	-11,4	Ni ²⁺ (aq)	-15,3
Br ⁻ (aq)	-28,9	H ⁺ (aq)	0,0	OH ⁻ (aq)	-54,9
CO ₃ ²⁻ (aq)	-161,6	I ⁻ (aq)	-13,4	PO ₄ ³⁻ (aq)	-306,9
CN ⁻ (aq)	+36,1	K ⁺ (aq)	-60,6	Rb ⁺ (aq)	-58,9
Ca ²⁺ (aq)	-129,8	Li ⁺ (aq)	-66,5	S ²⁻ (aq)	+10,0
Cl ⁻ (aq)	-40,0	Mg ²⁺ (aq)	-110,4	SO ₃ ²⁻ (aq)	-149,2
Cs ⁺ (aq)	-59,2	NH ₄ ⁺ (aq)	-31,7	SO ₄ ²⁻ (aq)	-216,9
Cu ⁺ (aq)	+12,4			Sr ²⁺ (aq)	-13,4
Cu ²⁺ (aq)	+15,4			Zn ²⁺ (aq)	-36,4

(*) Le entalpie standard degli ioni in soluzione sono convenzionalmente definite assumendo eguale a zero l'entalpia molare standard di H⁺ (aq).

[Variazione dei calori di reazione con la temperatura]

Abbiamo detto che è necessario conoscere la temperatura alla quale si misura un calore di reazione poiché il ΔH di una reazione dipende dalla temperatura. Allo scopo di determinare la dipendenza del ΔH di reazione dalla temperatura deriviamo rispetto a T la (1) (vedi pag. 39):

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \left(\sum \nu_{\text{pr}} H_{\text{pr}} - \sum \nu_{\text{reag}} H_{\text{reag}} \right)}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_{\text{pr}} \left(\frac{\partial H_{\text{pr}}}{\partial T}\right)_p - \sum \nu_{\text{reag}} \left(\frac{\partial H_{\text{reag}}}{\partial T}\right)_p$$

ed essendo $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_P$

sarà

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum \nu_{\text{pr}} C_{P\text{pr}} - \sum \nu_{\text{reag}} C_{P\text{reag}}$$

eliminando il pedice p (ma si intenderà sempre un sistema a $p = \text{cost.}$), indicando la differenza delle sommatorie come ΔC_P e separando le variabili differenziate:

$$d\Delta H = (\Delta C_P) dT$$

e integrando tra due estremi termici si ha:

$$\Delta H_{(T_2)} - \Delta H_{(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_P) dT$$

quindi, conoscendo il valore di ΔH ad una certa temperatura T_1 sarà possibile conoscere il valore di ΔH alla temperatura T_2 mediante la seguente equazione:

$$\Delta H_{(T_2)} = \Delta H_{(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_P) dT$$

L'equazione precedente (equazione di **Kirchhoff**) fornisce il gradiente di temperatura del ΔH . Quindi il calore di reazione dipende dalla temperatura di esperienza e il gradiente di temperatura dipende dal tipo di reazione.

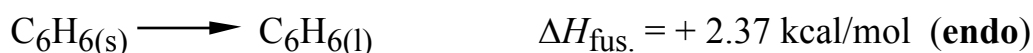
CALORI LATENTI

Si definiscono *calori latenti* le quantità di calore che accompagnano le trasformazioni di fase delle sostanze. I calori latenti sono sempre riferiti ad una mole di sostanza e alla temperatura cui avviene la trasformazione di fase.

Poiché i calori latenti possono essere riguardati come tonalità termiche di "reazioni" di mutamento di fase, le notazioni che si usano per rappresentare l'intervento dei calori latenti in una trasformazione di fase sono analoghe a quelle viste per le normali reazioni chimiche.

Ad esempio seguono alcuni processi endotermici ed esotermici:

- a) Calore latente della trasformazione di fase del benzene solido in benzene liquido a 5.42 °C (**entalpia di fusione**) :



- b) Calore latente della trasformazione di fase del KCl solido in cloruro di potassio gassoso a 18 °C (**entalpia di sublimazione**):



- c) Calore latente del mutamento di fase dello zolfo monoclino in zolfo rombico a 368 K (**entalpia di trasformazione allotropica**):

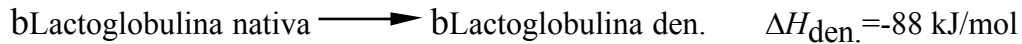


- d) Calore latente della trasformazione di fase dell'Acqua liquida in vapore a 25 °C (**entalpia di vaporizzazione**):

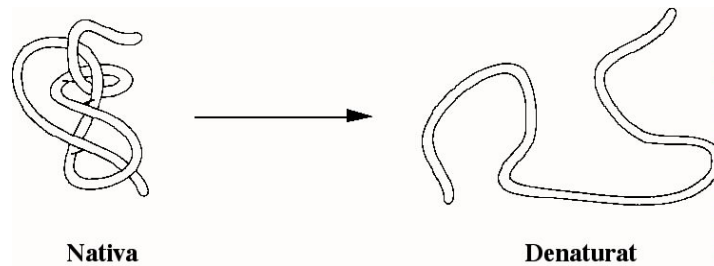


(per molti altri liquidi $\Delta H_{\text{ev}} = 10 \text{ kJ/mol}$, l'acqua fa eccezione per la necessità di rompere i legami idrogeno)

- e) Calore latente di denaturazione di una proteina (**entalpia di denaturazione**):



(il caso specifico: si riferisce alla proteina posta in soluzione acida contenente urea)

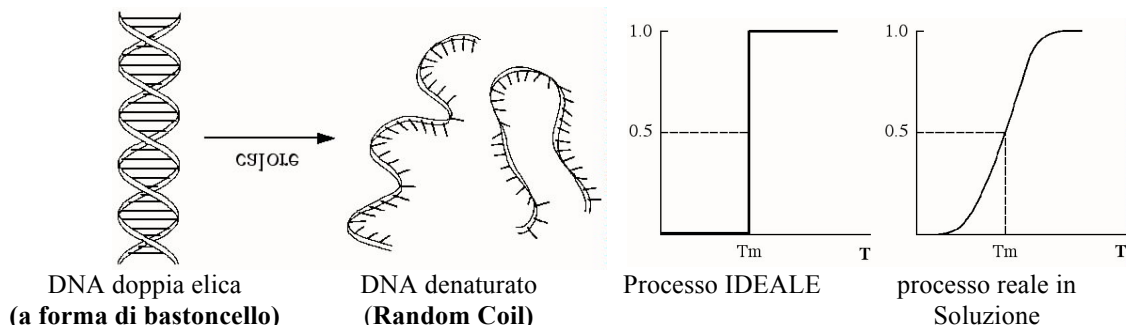


E' noto che avvengono rimarchevoli variazioni fisiche quando le proteine sono sottoposte a riscaldamento o a trattamento con alcuni solventi. In questo processo, chiamato DENATURAZIONE, le proteine perdono la loro attività biologica e spesso presentano notevoli variazioni delle proprietà fisiche. Queste variazioni sono dovute alla perdita della struttura terziaria, fondamentale per l'esplicazione dell'attività biologica.

Un esempio notissimo di denaturazione termica lo fornisce l'albumina, costituente del bianco dell'uovo, che cambia dalla forma globulare a quella fibrosa (dura). Da notare che durante tale processo nessun legame peptidico si rompe.

Il valore elevato deriva dall'elevato peso molecolare della proteina (circa 37000). Se il valore viene riferito ad un singolo residuo amminoacidico ($p_m=283$) risulta essere -0.31 kJ/residuo , valore compatibile con quello che si ottiene per altri processi fisici (vaporizzazione, solubilizzazione ecc.) per i quali l'ordine di grandezza è, al massimo di 10 kJ/mol .

- f) Denaturazione termica del DNA: (Transizione Doppia->Singola elica)



La gran parte delle temperature di denaturazione dipendono anche dalla forza ionica della soluzione

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Reversibilità e irreversibilità:

Fissata una certa direzione, si potranno definire due sensi opposti di trasformazione: si dice che la trasformazione è *invertibile*, quando, al termine di essa, è possibile compierla con un metodo qualsiasi in senso opposto, riportando il sistema alle condizioni iniziali; non invertibile in caso contrario.

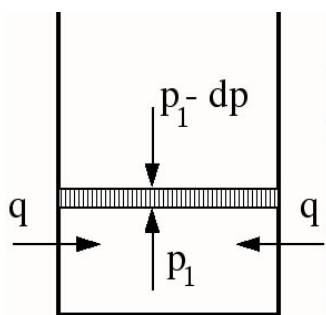
$$(A \longrightarrow B \text{ e in senso inverso } B \longrightarrow A)$$

Es. Invertibili: caduta di un oggetto, molla, sintesi NH_3 e ogni equilibrio chimico.

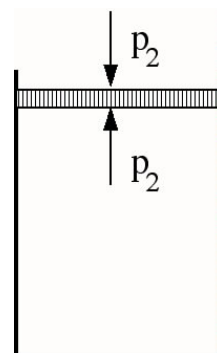
Es. Non Invertibili: Combustione (fiammifero, rottura vetro) non si può tornare indietro per una via uguale o simile, il fiammifero si deve ottenere con altri metodi, il vetro si può risaldare (ma non è una moviola all'inverso).

Quando una trasformazione è invertibile, essa è anche *reversibile* se compiuta prima in un senso e poi in senso inverso, **non solo il sistema, ma anche l'ambiente che lo circonda, ritorna nelle condizioni iniziali**; viene invece detta *irreversibile* quando al termine del processo nei due sensi, mentre il sistema ritorna alle condizioni iniziali, l'ambiente conserva in sé una traccia della trasformazione. Un processo invertibile affinché assuma carattere di quasi reversibilità deve essere condotto in modo molto particolare (in modo ideale).

Proviamo a chiarire il concetto di reversibilità con l'esempio di una espansione **isotermica** complessiva dallo stato **A** allo stato **B** eseguita su un gas ideale il cui ambiente è un termostato. Inizialmente il gas ha la pressione P_1 , per effetto della riduzione di una quantità infinitesima della pressione esterna, o per l'aumento della stessa quantità della pressione esercitata dal gas, quest'ultimo di espanderà della quantità dV .



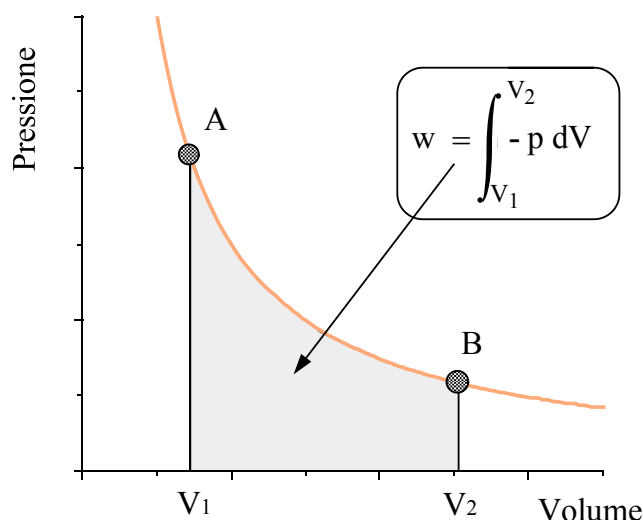
Stato iniziale (A)



Stato finale (B)

Il processo può proseguire con questo ritmo, estremamente lento, consistente in una serie successiva di stati di **quasi equilibrio**, fino allo stato finale, raggiunto

dopo un tempo praticamente infinito. Con questa modalità ideale, percorreremo esattamente l'isoterma di Boyle e il lavoro effettuato dal sistema durante l'espansione sarà esattamente calcolato dall'integrale, posto nel rettangolo smussato, il cui valore coincide *esattamente* con l'area sottostante la curva isoterma (lavoro massimo).

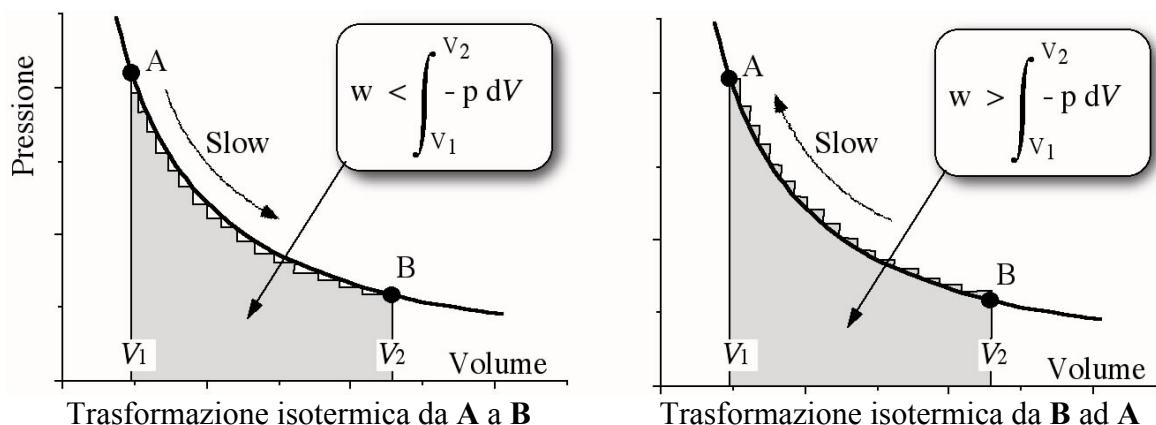


La temperatura del sistema si ridurrà ogni volta della quantità dT e ciò produrrà l'assorbimento di una quantità di calore infinitesima dall'ambiente (il termostato) ripristinando la temperatura del sistema. In queste condizioni si dice che il processo è reversibile. Si noti che non è necessario invertire la direzione del processo per qualificarlo come reversibile. Se si compie il processo in direzione opposta (da **B** ad **A**) e con le medesime modalità, si seguirà esattamente il cammino in direzione opposta (ripercorrendo esattamente la curva isoterma); il sistema subirà la stessa quantità di lavoro che precedentemente aveva effettuato sull'ambiente e cederà esattamente il calore $q = -w$ che precedentemente aveva acquistato e pertanto ritorna nelle condizioni iniziali (**A**). **Nessuna traccia della trasformazione rimane nell'ambiente e nel sistema.**

Si intuisce chiaramente che i processi reversibili sono processi ideali, non effettuabili nella pratica reale.

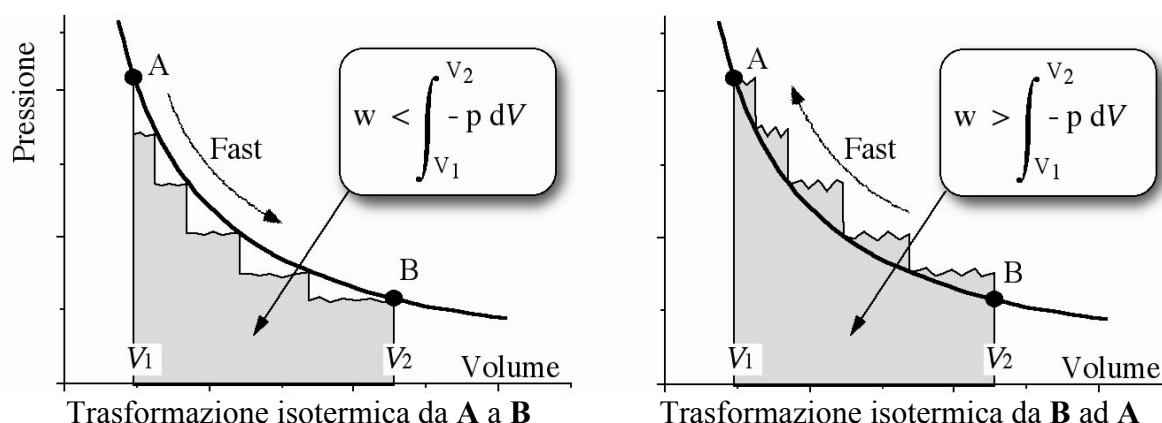
Supponiamo adesso di eseguire l'espansione (da **A** a **B**) in maniera reale e più veloce, producendo così locali differenze di pressione, vorticosità, punti a differente temperatura e ritardo nel raggiungimento dei successivi equilibri. Questo fatto è schematizzato nella parte sinistra della figura seguente con delle

curve a zig-zag che intendono evidenziare il ritardo del sistema a raggiungere la condizione di equilibrio successiva in seguito alla diminuzione della pressione. Il lavoro fatto dal sistema, non perfettamente calcolabile in queste condizioni, sarà senz'altro minore rispetto a quello calcolabile con il consueto integrale (valido per il cammino reversibile).



La variazione dell'energia interna non dipende dal cammino, sia per il processo reversibile che per quello irreversibile sarà sempre: $\Delta U = q + w$ e per una trasformazione isoterica del gas sarà $\Delta U = 0$ e quindi $Q = -w$

La trasformazione complessiva così effettuata, passando attraverso stati di **non equilibrio**, è detta complessivamente *irreversibile* perché è una successione di processi irreversibili (tratti orizzontali ondulati). Il grado di irreversibilità è tanto maggiore quanto più la trasformazione passa attraverso stati maggiormente squilibrati come illustrato nella figura seguente.



Si noti soprattutto come il sistema, quando si riduce (o si aumenta) rapidamente la pressione, tenda “**spontaneamente**” a portarsi verso lo stato di equilibrio

successivo procedendo di fatto irreversibilmente verso l'isoterma.

Se adesso intendiamo riportare il sistema allo stato **A** dallo stato **B** (parte destra della figura precedente), dobbiamo farlo mediante incrementi di pressione. Si nota subito che non è possibile tornare lungo la strada irreversibile percorsa per andare da **A** a **B** poiché è necessario, in maniera asincrona, aumentare dapprima la pressione e poi il sistema si muove verso sinistra riequilibrandosi sull'isoterma. Riporteremo certamente il sistema allo stato **A** e tutte le funzioni di stato del sistema riassumeranno i valori iniziali, ma per fare questo dobbiamo eseguire sul sistema un lavoro maggiore rispetto a quello che esso aveva fatto nel passaggio da **A** a **B** e, pertanto, il sistema assorbirà una quantità di calore maggiore di quello che aveva ceduto durante l'espansione. Se è vero che il sistema è tornato come prima, l'ambiente paga l'irreversibilità del processo in quanto ha dovuto effettuare un lavoro maggiore di quello che aveva ricevuto all'andata.

Vorrei focalizzare la vostra attenzione sul vocabolo “**spontaneamente**” utilizzato in precedenza. Qui assume un significato diverso rispetto a quello che assume nella vita quotidiana dove diciamo che un processo è spontaneo se avviene da solo senza l'intervento di nessuno. Le cose non stanno del tutto così e richiedono un piccolo chiarimento.

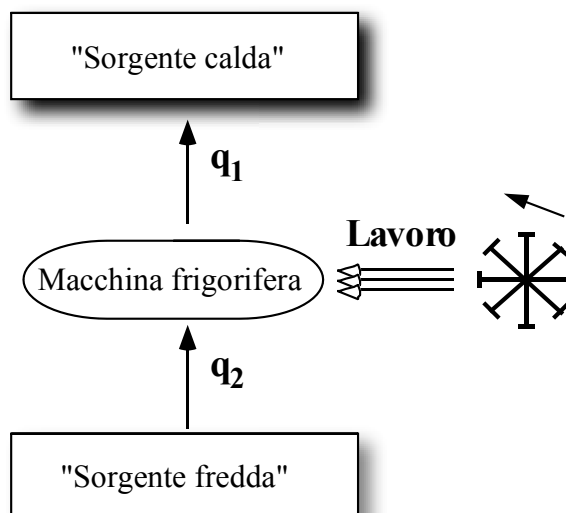
Un processo avviene naturalmente, ovvero spontaneamente, ed in una certa direzione quando si verificano determinate condizioni, ma queste condizioni possono anche essere determinate o indotte da un intervento esterno. Nei processi precedenti eravamo noi ad aumentare o diminuire la pressione e il sistema, *squilibrato*, come conseguenza procedeva “**spontaneamente**” e irreversibilmente verso il punto di equilibrio successivo.

Enunciazione del Secondo Principio

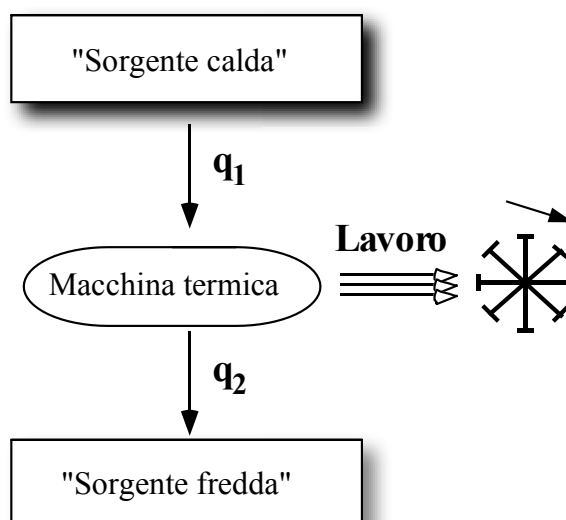
Il primo principio stabilisce l'equivalenza tra calore e lavoro ed enuncia il principio di conservazione dell'energia. Mentre il primo principio limita il corso dei fenomeni naturali in quanto non permette alcuna creazione o distruzione di energia, ma solo la sua trasformazione da un tipo ad un altro, il secondo principio impone altre limitazioni, in quanto non permette qualsiasi specie di trasformazione, ma solo alcune trasformazioni, ed in determinate condizioni. Mentre è possibile convertire completamente il lavoro meccanico in calore, per esempio mediante attrito, non è vero l'esatto inverso, cioè la **totale** conversione del calore in lavoro; affermiamo quindi che la trasformazione di lavoro in calore è una trasformazione irreversibile.

Enunciazione di Clausius:

E' impossibile un processo il cui **unico risultato** sia il trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo. Il trasferimento si ottiene utilizzando un frigorifero, con la necessità aggiuntiva di trasferimento di energia al sistema da parte di una macchina (es. un compressore).

**Enunciazione di lord Kelvin:**

E' impossibile costruire una macchina termica che assorbendo calore fornisca una quantità di lavoro equivalente al calore assorbito.



In un processo di questo tipo il calore passa dalla sorgente calda alla sorgente fredda e viene intercettato dalla macchina termica, ma è impossibile che tutto il calore venga trasformato in lavoro perché una parte, quella indicata con Q_2 , viene ceduto alla sorgente fredda (ovvero è *impossibile il moto perpetuo di seconda specie*). In altri termini se Q_2 potesse essere nullo, si potrebbe fare a meno della sorgente fredda.

Esegesi:

Il secondo principio della termodinamica afferma che in natura esistono processi irreversibili. Questi processi hanno una direzione unica: con ognuno di essi il mondo fa un passo innanzi, le cui tracce non possono essere cancellate in nessun modo. Esempi di processi irreversibili sono, l'attrito, la conduzione del calore, la diffusione, la conduzione elettrica, l'emissione di radiazioni termiche, la caduta verso il basso di un oggetto (gravità) e tutto ciò che produce calore (energia degradata) ecc. [Eugenio Stocchi]

Il problema che rimane adesso è quello di cercare una grandezza fisica che misuri il grado di irreversibilità delle trasformazioni e che possa servire in forma generale a misurare quantitativamente la preferenza della natura per uno stato. Deve essere una grandezza senz'altro determinata dallo stato del sistema osservato, senza che sia necessario saper nulla della storia antecedente del sistema (funzione di stato). Questa grandezza fu trovata da Clausius e la chiamò **ENTROPIA**. Essa ha la proprietà di crescere (globalmente, non quella del sistema) in tutti i processi irreversibili, rimanendo invece invariata in tutti i processi reversibili (che non esistono), e la sua variazione quantitativa in un processo costituisce una misura dell'irreversibilità del processo.

ENTROPIA e direzione di un processo

(L'universo tende verso il massimo disordine?)

Lo scopo della termodinamica è quello di prevedere la direzione di un processo. Spesso si dice che i sistemi tendono ad evolvere verso uno stato di minima energia potenziale. Ma questo criterio non risolve tutti i problemi e spesso è contraddetto. Occorre trovare una funzione di stato del sistema capace di controllare:

- a) L'**irreversibilità** (spontaneità ad avvenire) di un processo
- b) la **preferenza** per lo stato termodinamico più probabile
- c) Il “**disordine**” (non nel senso qualitativo del termine ma correlato alla organizzazione strutturale del sistema, al suo grado di omogeneità e alla sua temperatura)

Questa Grandezza fu trovata nel 1864 da **Rudolf Clausius**, la chiamò **ENTROPIA** e ne propose la seguente formulazione matematica:

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{\delta q_{\text{sistema(rev.)}}}{T_{\text{sistema}}} \quad \text{ovvero} \quad \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{q_{\text{sistema(rev.)}}}{T_{\text{sistema}}}$$

La formulazione di Clausius non è di immediata applicazione come suggerirebbe la semplicità apparente (trattasi di equazione differenziale), ma consente il calcolo dell'entropia e della sua variazione seguendo percorsi reversibili ideali.

L'entropia, se riferita ad un sistema anche se costituito da una sola sostanza chimica, è una grandezza **estensiva e dipende dalla temperatura**. Essa tende **globalmente** sempre ad aumentare e mai a diminuire: se si riscontra una diminuzione di entropia in un sistema, significa l'ambiente circostante ha avuto un incremento di entropia che supera certamente la diminuzione osservata nel sistema. In altri termini tutti i processi spontanei sono caratterizzati da un aumento di **entropia totale**, dove con questo termine intendiamo la somma dell'entropia del sistema e dell'ambiente del sistema:

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

Così il secondo principio è divenuto il principio dell'aumento dell'entropia, e qualcuno lo enuncia nel modo seguente:

in un sistema isolato ogni trasformazione spontanea (irreversibile, ovvero che avviene) è accompagnata da un incremento dell'entropia totale e non possono verificarsi trasformazioni che comportino, all'inverso, una diminuzione di entropia totale.

I **processi reversibili** sono quelli per cui la variazione di entropia è nulla. Sono cioè processi che non avvengono, ovvero non modificano la loro condizione perché si trovano in una situazione di equilibrio. Alcune volte si legge di processi condotti reversibilmente e si dice che si tratta di processi condotti attraverso stati di equilibrio successivi mediante perturbazioni infinitesime e che quindi richiedono un tempo infinito. Se per una causa esterna il processo si muove rispetto alla situazione di equilibrio, assume, anche se per una piccolissima quantità, carattere di irreversibilità. In pratica **i processi reversibili non esistono (nel senso che sono processi che non avvengono)**, sono solo delle astrazioni matematiche molto utili per compiere calcoli termodinamici.

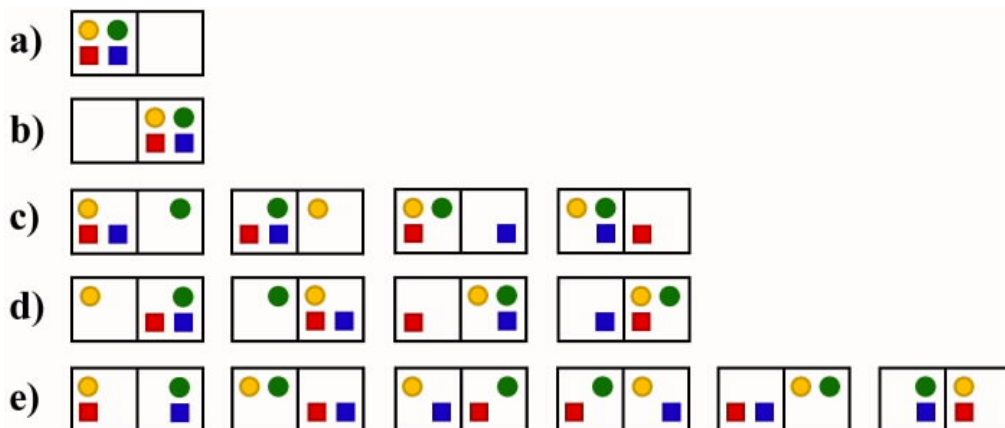
Ludwig **Boltzman** (1844-1906) ha associato il concetto di entropia a quello di *probabilità* di stato. La probabilità di stato è calcolabile mediante metodi statistici e determina quantitativamente il termine “preferenza”, in verità abbastanza vago, che ho usato in precedenza.

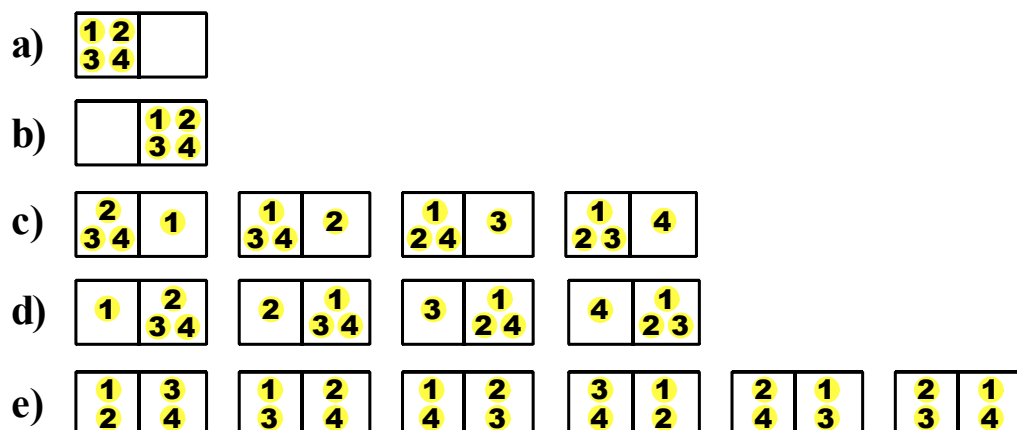
Si osserva che la natura preferisce uno stato più probabile ad uno meno probabile, e compie spontaneamente solo quei passaggi che avvengono nella direzione della maggiore probabilità e, perlomeno nel mondo in cui viviamo, l'evento altamente improbabile non si verifica mai spontaneamente ma solo mediante un intervento esterno che produce comunque un aumento di entropia totale.

Uno studio statistico completo sull'argomento dovrebbe riguardare un grande numero di individui. Per spiegare il concetto io mi limiterò ad utilizzare un numero assai piccolo di oggetti, criticabile, ma che chiarisce, seppur in maniera qualitativa, il concetto di probabilità di stato.

Supponiamo di avere un sistema isolato costituito da **4 particelle** “indistinguibili” (che noi distingueremo per nostra comodità utilizzando cerchi e quadrati e colori oppure numeri) e di volerle distribuire su **due sole posizioni** (spazio destro e spazio sinistro senza tener conto della disposizione all'interno degli spazi che supporremo equivalenti). Le quattro particelle potranno distribuirsi in $2^4=16$ configurazioni diverse. In base alle configurazioni possiamo definire con il termine **MICROSTATO** un certo tipo di configurazione equiprobabile, useremo il termine **MACROSTATO** per l'insieme di micro-stati corrispondenti a specifici requisiti:

- a) distribuzione totalmente a sinistra; b) distribuzione totalmente a destra
- c) distribuzione con prevalenza a sinistra; d) distribuzione con prevalenza a destra
- e) equa distribuzione





È evidente che il macro-stato con maggiore probabilità è quello indicato con la lettera "e)". In generale gli stati più probabili sono quelli di **equa distribuzione**.

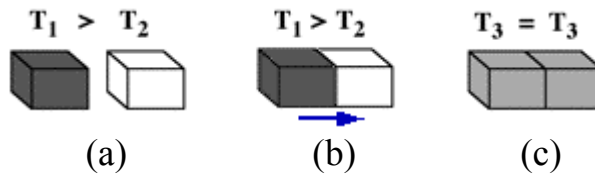
Ecco la formulazione di Boltzmann:

$$S = k \ln(\omega)$$

In essa k è la costante di Boltzmann, pari alla costante universale dei gas diviso il numero di Avogadro ($k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) e ω è la probabilità di stato. “La *probabilità di stato* è *funzione del numero di micro-stati possibili, dipende dalle dimensioni del sistema, dal numero di particelle e dal numero di disposizioni possibili*”. La probabilità di stato è spesso indicata brutalmente con il termine "**disordine**" che essendo sinonimo di "**confusione, caos, disorganizzazione**" può ingenerare cattive interpretazioni di un concetto che deve essere associato alla descrizione strutturale di un sistema. Nei cristalli perfetti ci sono geometrie prestabilite e la probabilità di stato è bassa (le disposizioni sono praticamente fisse); di conseguenza anche l'entropia è bassa. A questo proposito si consideri come esempio un campione di NaCl solido cristallino perfetto; ad una certa temperatura la sua entropia molare è bassa, maggiore del Sodio metallico puro che ha maggiore omogeneità strutturale. Se il cristallo di NaCl viene sciolto in acqua, si avrà un grande aumento di entropia in quanto aumenta enormemente la probabilità di stato (disposizioni possibili) a causa della dispersione ionica (un gran numero di ioni liberi di muoversi in soluzione) e all'occupazione di un volume molto più grande (l'intero volume della soluzione).

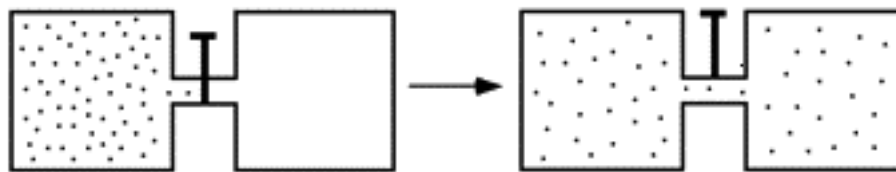
Esempi di processi spontanei

1) Consideriamo un sistema **isolato** costituito da due corpi a temperatura diversa (a); se posti a contatto (b), una certa quantità di calore passerà dal corpo a temperatura più alta al corpo a temperatura più bassa fino al raggiungimento dell'equilibrio termico (c).



Il motivo di questo processo spontaneo è da ricercarsi nel fatto che lo stato di uguale distribuzione della temperatura è più probabile di ogni stato di ineguale distribuzione di temperatura (maggiore equa distribuzione degli oscillatori). A ciò corrisponde un aumento di Entropia, dovuto alla **degradazione dell'energia rappresentata dalla perdita della capacità di utilizzare il dislivello di temperatura per compiere lavoro** (Si noti che la quantità totale di energia del sistema rimane costante).

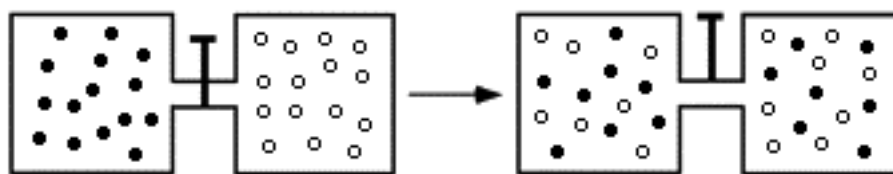
2) Un gas si espande contro il vuoto perché ciò è molto più probabile piuttosto che il processo avvenga all'inverso, cioè con la raccolta delle molecole del gas in un unico recipiente, data la bassissima probabilità che tutte le velocità concorrano a tale ritorno.



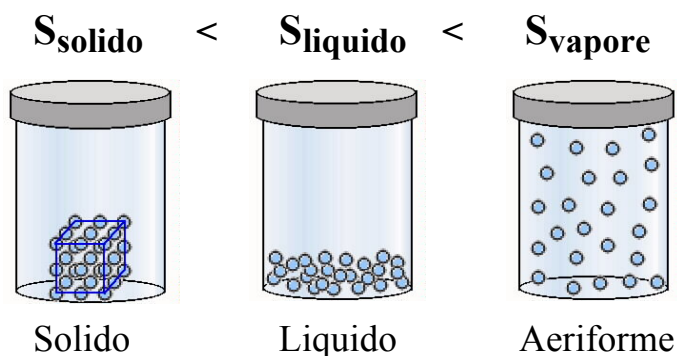
Oppure: il peso statistico delle distribuzioni spaziali è maggiore quando le molecole si disperdono in uno spazio maggiore dando origine ad una occupazione media **equa** di tutto lo spazio disponibile per dare un maggior numero di distribuzioni possibili. Espandendosi contro il vuoto il gas non compie lavoro e l'energia del sistema rimane costante.

Il mescolamento spontaneo di due gas diversi può essere inquadrato come doppia espansione spontanea a cui si aggiunge un aumento delle distribuzioni possibili dovute alla presenza dell'altro gas che introduce ulteriore possibilità di scambi di

posizione.



3) A parità di numero di moli e nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, l'entropia di un gas è certamente superiore a quella del sistema allo stato liquido che sarà ancora superiore a quello della sostanza allo stato solido. Questo fatto è razionalmente inquadrabile nella diminuzione dell'ordine e nella diminuzione dell'aggregazione strutturale nel passaggio da stati più condensati a quelli meno condensati.



Attenzione all'ambiente del sistema

Soffermiamoci un attimo solo sul passaggio di stato solido-liquido e consideriamo il semplice sistema costituito da una certa quantità di acqua solida. Possiamo dire che la variazione di entropia del sistema nel passaggio solido-liquido (fusione) è sicuramente maggiore di zero ($\Delta S_{sistema} > 0$) mentre per il passaggio inverso è $\Delta S_{sistema} < 0$; affermare la stessa cosa nei riguardi dell'entropia senza specificare che si sta considerando solo il sistema non è corretto ($\Delta S > 0$ o $\Delta S < 0$). Vediamo due esempi:

A)	Se si tira fuori dal congelatore un contenitore con acqua ghiacciata, dopo un poco si osserva che, “spontaneamente”, il ghiaccio diventa liquido.	
B)	Se si ripone il contenitore nel congelatore, dopo un certo tempo si riforma “spontaneamente” il ghiaccio	

Ma allora, è spontaneo il passaggio solido-liquido, o quello inverso? La spiegazione per i due fenomeni "spontanei" non può fare a meno di prendere in considerazione il contorno ambientale, senza limitarsi ad osservare solamente quanto accade nel sistema. Nella fusione spontanea **(A)** il sistema, che si trova a contatto con un ambiente ad una temperatura superiore a 273.15 K, acquista calore da quest'ultimo: l'ambiente pertanto diminuisce la propria entropia ma il sistema aumenta la sua di una quantità superiore e complessivamente il processo conduce ad un aumento di entropia (processo spontaneo). Nel secondo caso **(B)**, è certamente vero che il sistema diminuisce la propria entropia nel passaggio liquido-solido; ma quando un liquido solidifica, il calore di fusione ceduto dal liquido viene assorbito dall'ambiente. Questo calore aumenta il moto casuale delle molecole dell'ambiente circostante (che si trova ad una temperatura inferiore a 273.15 K) aumentandone l'entropia in quantità superiore alla diminuzione riscontrata nel sistema cosicché si verificherà un aumento netto di entropia totale. In definitiva i due processi sono entrambi spontanei perché in tutti e due i casi si verifica un aumento di entropia globale.

Negli organismi viventi, l'ordine interno, in termini di organizzazione strutturale, è accresciuto e mantenuto mediante il prelievo di energia libera dall'ambiente circostante (attraverso i nutrienti nel caso di cellule eterotrofiche, o attraverso la radiazione della luce solare nel caso di cellule fotosintetiche), e restituendo all'ambiente energia ed entropia, in perfetto accordo con la seconda legge della termodinamica sull'incremento globale dell'entropia.

[Formulazione matematica di Clausius per l'entropia:]

Rudolf Clausius propose per la variazione di entropia una funzione definita come il rapporto fra *la quantità di calore scambiata in un processo condotto reversibilmente* e la *temperatura assoluta T alla quale lo scambio avviene*

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{\partial q_{\text{sistema(rev.)}}}{T_{\text{sistema}}}$$

Si intende quindi che l'entropia di un sistema o di un corpo aumenta all'aumentare della sua temperatura, ed è legata, come la capacità termica, alla struttura del sistema.

Trattandosi di una funzione di stato, per una espansione ISOTERMICA del gas ideale condotta reversibilmente dallo stato A allo stato B avremo che la

variazione (incremento) di entropia di un **sistema** sarà:

$$\Delta S_{\text{sistAB}} = S_{\text{sistB}} - S_{\text{sistA}} = \int_A^B dS_{\text{sist}} = \int_A^B \frac{\partial q_{\text{sistrev.}}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \partial q_{\text{sistrev.}}$$

Se il processo ISOTERMICO dallo stato A allo stato B viene condotto in maniera irreversibile (scatti non infinitesimi) la variazione di entropia del sistema sarà sempre la stessa e calcolabile sempre lungo il teorico cammino reversibile ma il calore scambiato con l'ambiente sarà minore, pertanto:

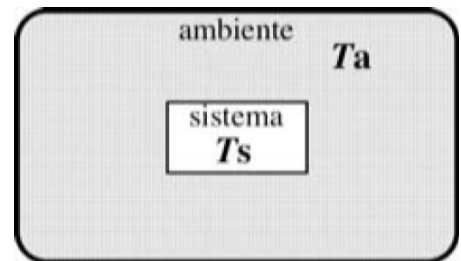
$$\Delta S_{\text{sistAB}} > \int_A^B \frac{\partial q_{\text{sistirrev.}}}{T}$$

La formulazione di Clausius si completa affermando che:

in un processo ciclico, l'entropia del sistema non cambia ma la variazione di entropia totale (sistema + ambiente) risulta sempre maggiore di zero.

Esempio del principio dell'incremento dell'entropia:

La formulazione di Clausius è in linea con il concetto che l'entropia o rimane costante oppure aumenta. Si consideri una generica trasformazione irreversibile, come lo scambio di calore tra un sistema alla temperatura T_s e l'ambiente circostante alla temperatura T_a . (con $T_s \neq T_a$).



Supponiamo infinitesima la quantità di calore scambiata, così da poter ritenere costanti i valori di T_s e T_a . Essendo $\partial q_{\text{sistema}} = - \partial q_{\text{ambiente}}$, si avrà:

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{\partial q_{\text{sistema}}}{T_s} \qquad dS_{\text{ambiente}} = - \frac{\partial q_{\text{sistema}}}{T_a}$$

La variazione totale di entropia del sistema più ambiente sarà:

$$dS_{\text{Totale}} = dS_{\text{Sistema}} + dS_{\text{Ambiente}} = \partial q_{\text{Sistema}} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_a} \right) > 0$$

Il valore di dS_{Tot} risulterà sempre positivo, sia quando $T_s > T_a$ ($q_{\text{sistema}} > 0$) sia quando $T_s < T_a$ ($q_{\text{sistema}} < 0$), infatti nel secondo caso si inverte il segno del calore scambiato dal sistema.

*Si ha quindi un aumento di entropia nel complesso **sistema-ambiente** tanto più*

grande quanto più elevata è la differenza di temperatura, ossia tanto più ci si discosta dalle condizioni di reversibilità.

La variazione di entropia di un sistema (solo sistema) in cui ha luogo una trasformazione spontanea può essere sia positiva che negativa (si ricordi l'esempio dell'acqua dentro e fuori il congelatore o si consideri l'esempio precedente con temperature di sistema e di ambiente che si invertono). Più in generale, se un processo spontaneo avviene con un aumento di "ordine" nel sistema, vuol dire che prevarrà il "disordine" prodotto nell'ambiente ed eventualmente viceversa. Nell'universo, dunque, (e più in generale nei sistemi isolati), mentre l'energia si conserva (primo principio) l'entropia cresce sempre (secondo principio). Tuttavia il calcolo della variazione di Entropia dell'ambiente è spesso difficile per cui si preferisce all'entropia un'altra funzione più pratica per stabilire la spontaneità di un processo: si tratta dell'**Energia Libera** che introdurremo appresso.

[Variazione dell'entropia di un gas ideale] [no]

Dalla definizione di Clausius dell'entropia e dalla definizione del primo principio si ha:

$$dS = \frac{\partial q}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

e ricordando che per **una mole** di gas ideale è : $dU = C_V dT$; $p = RT/V$

$$dS = \frac{C_V dT + RT dV/V}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

integrando fra due stati diversi (C_V , per un gas ideale è costante al variare della temperatura):

$$\boxed{\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (1)$$

Dalla quale, rispettivamente per una trasformazione isoterma e isocora:

$$(\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2)$$

$$(\Delta S)_V = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

Per derivare dalla (1) una analoga espressione per una trasformazione isobarica bisogna porre al posto di V_1 e V_2 rispettivamente le quantità: $V_1 = RT_1/p_1$ e

$$V_2 = RT_2/p_2$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left(\frac{T_2 \cdot p_1}{T_1 \cdot p_2} \right)$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

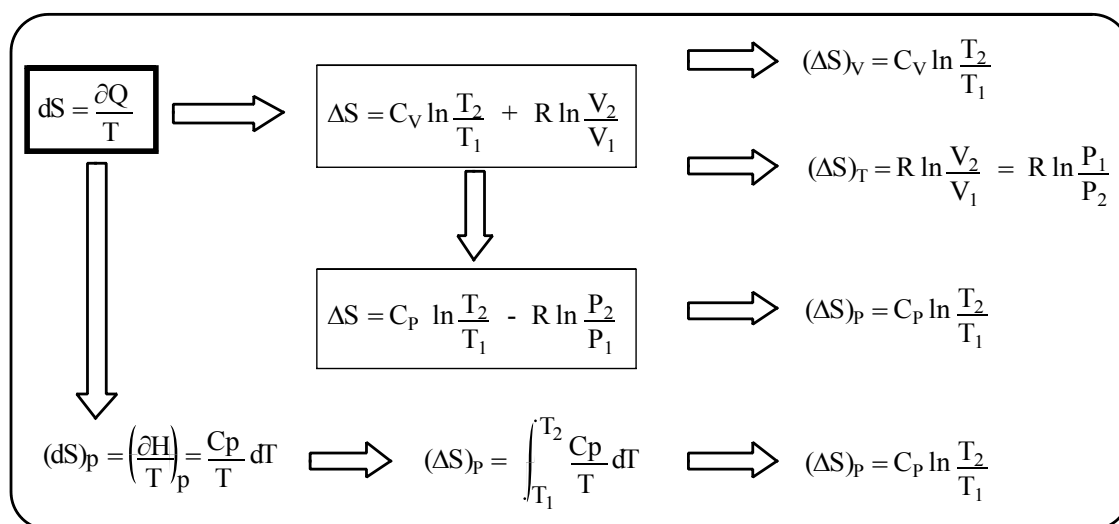
$$\Delta S = (C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\boxed{\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)}$$

Dalla quale, per il processo isobarico:

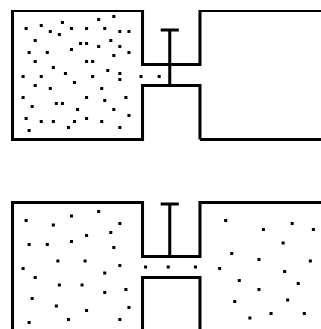
$$(\Delta S)_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4)$$

Sinteticamente, con alternativa all'ottenimento della (4):



Esempio di entropia: espansione di un gas ideale

Come detto in precedenza un gas si espande verso il vuoto spontaneamente. Supponendo che il processo avvenga a temperatura costante, è possibile applicare la (2), ed essendo $V_2 > V_1$ sarà anche $\Delta S > 0$, come si era già dedotto vista la maggiore probabilità di stato.



Variazioni di entropia nei cambiamenti di stato o di fase

Ad ogni cambiamento di stato di aggregazione e ad ogni trasformazione di fase allo stato solido (trasformazione allotropica) si accompagna una variazione di entropia facilmente calcolabile. Queste trasformazioni, per specie chimiche pure, avvengono, *per ogni definita pressione, a temperatura costante*; come conseguenza il calore messo in gioco risulta essere ben definito ed è il calore latente, cioè l'entalpia di trasformazione. Indicando con il pedice (trasf.) la generica trasformazione di fase, con riferimento al sistema, si avrà:

$$\Delta S_{\text{trasf.}} = \int_{\text{fase 1}}^{\text{fase 2}} \frac{\partial q}{T_{\text{trasf.}}} = \frac{1}{T_{\text{trasf.}}} \int_{\text{fase 1}}^{\text{fase 2}} \partial q = \frac{\Delta H_{\text{trasf.}}}{T_{\text{trasf.}}}$$

ad esempio per l'acqua:

$$\Delta S_{\text{fus.}} = \frac{\Delta H_{\text{fus.}}}{T_{\text{fus.}}} = \frac{6.01 \times 10^3}{273.15} = +22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vap.}} = \frac{\Delta H_{\text{vap.}}}{T_{\text{vap.}}} = \frac{40.68 \times 10^3}{373.15} = +109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

I valori calcolati si riferiscono al sistema costituito dalla sostanza chimica distribuita in due fasi. Il ΔS dell'ambiente sarà di segno opposto; di uguale valore assoluto per trasformazioni reversibili ($|\Delta S_{\text{amb}}| = |\Delta S_{\text{sist}}|$), di maggior valore se la trasformazione è condotta irreversibilmente ($|\Delta S_{\text{amb}}| > |\Delta S_{\text{sist}}|$), ossia con gradiente di temperatura non infinitesimo.

Terzo principio della Termodinamica

Ogni specie chimica ha un'entropia finita e positiva, che è una funzione crescente con la temperatura e che con il tendere della temperatura allo zero assoluto tende ad un valore costante, indipendente dalla pressione, dallo stato di aggregazione, dalla forma allotropica o dalla modificazione cristallina, valore che diventa zero nel caso di sostanze cristalline che siano cristalli perfetti.

In base al terzo principio è possibile determinare le entropie assolute delle sostanze ad una certa temperatura e pressione, con un minimo errore dovuto all'entropia residua allo zero assoluto (S_0) per le sostanze che non sono cristalli

perfetti. La determinazione delle entropie assolute nelle condizioni standard di 25 °C e 1 bar, generalmente riferite ad una mole di sostanza, è fatta valutando il risultato di una serie di esperimenti. L'entropia non può essere misurata direttamente perché non esiste uno strumento che possa misurarla (l'ipotetico “entropimometro”).

Dalla definizione di Clausius dell'entropia, a pressione costante:

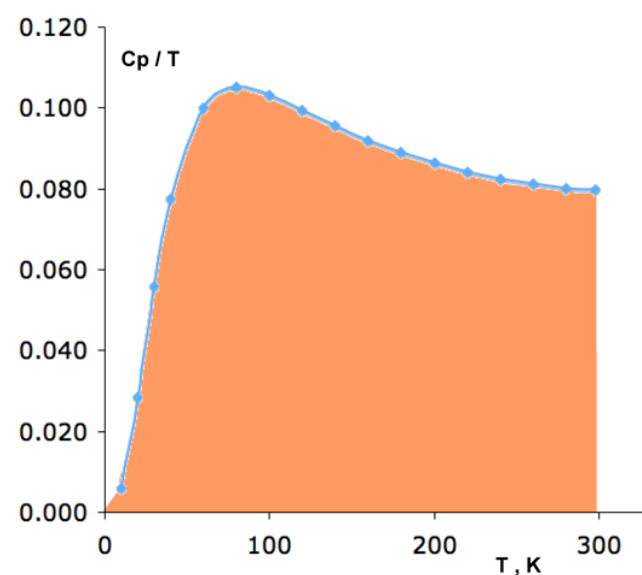
$$dS_P = \frac{\delta q_P}{T} = \frac{dH_P}{T} = C_P \frac{dT}{T}$$

l'entropia di una specie chimica pura, alla temperatura T ed alla pressione costante P sarà data da

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

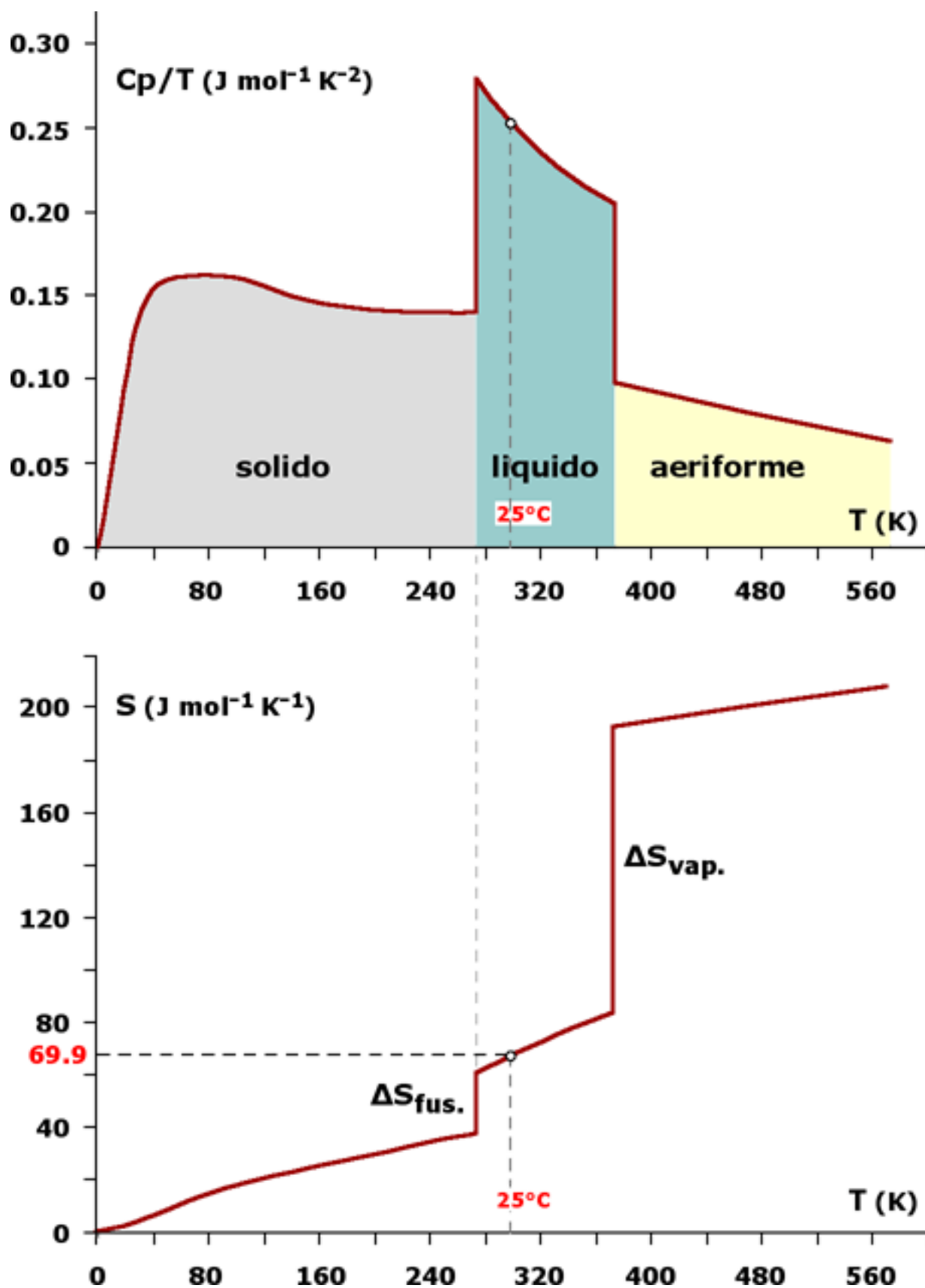
Ad esempio, per valutare l'entropia molare assoluta della glicina, viene determinato sperimentalmente, un discreto numero di volte, il calore specifico molare (C_p) di questa sostanza a partire dalla temperatura più bassa possibile fino a quella standard di 298.15 K. L'entropia della glicina, a 298.15 K, è l'area che sottende alla curva ottenuta mettendo in grafico C_p/T vs. T, estesa da 0 a 298.15. L'unica incertezza, abbastanza piccola, riguarda solo la primissima parte dell'area.

T (K)	C_p Cal mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p / T
10	0.061	0.0061
20	0.572	0.0286
30	1.682	0.0561
40	3.108	0.0777
60	6.012	0.1002
80	8.427	0.1053
100	10.34	0.1034
120	11.95	0.0996
140	13.40	0.0957
160	14.74	0.0921
180	16.02	0.0890
200	17.28	0.0864
220	18.52	0.0842
240	19.80	0.0825
260	21.14	0.0813
280	22.48	0.0803
298.15	23.84	0.0800



Il caso della glicina riguarda una sostanza che si mantiene solida fino alla temperatura di 298.15 K, pertanto non sono presenti discontinuità nella curva sperimentale dovute ad eventuali transizioni di fase.

Nella pagina seguente riporto il caso dell'acqua che ho costruito in conformità a dati sperimentali di letteratura scientifica. Si notino le due transizioni di fase solido liquido e liquido-vapore in cui S risulta funzione della fase stessa.



Diagrammi C_p/T e S in funzione della temperatura per l'acqua pura.

A) Sostanze pure					
Sostanza e stato fisico	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)
Ag (s)	+10,2	CH ₃ OH (g)	+56,8	KClO ₃ (s)	+34,2
Ag ₂ O (s)	+29,1	CH ₃ OH (l)	+30,3	KNO ₃ (s)	+32,9
AgF (s)	+20,0	Ca (s)	+9,9	Li (s)	+6,7
AgCl (s)	+23,0	CaO (s)	+9,5	Li ₂ O (s)	+9,1
AgBr (s)	+25,6	Ca(OH) ₂ (s)	+18,2	LiH (s)	+5,9
AgI (s)	+27,3	CaCl ₂ (s)	+27,2		
		CaCO ₃ (s)	+22,2	Mg (s)	+7,8
Al (s)	+6,8	Cl ₂ (g)	+53,3	MgO (s)	+6,4
Al ₂ O ₃ (s)	+12,2			MgF ₂ (s)	+13,7
AlF ₃ (s)	+15,9	Cs (s)	+19,8	N ₂ (g)	+45,8
AlCl ₃ (s)	+26,3	CsF (s)	+19,8	NO (g)	+50,3
AlBr ₃ (s)	+49,0	CsCl (s)	+23,9	NO ₂ (g)	+57,5
AlI ₃ (s)	+48,0			N ₂ O (g)	+52,6
B (s)	+1,6	Cu (s)	+8,0	N ₂ O ₄ (g)	+72,7
B ₂ O ₃ (s)	+12,9	Cu ₂ O (s)	+22,4	NH ₃ (g)	+46,0
BCl ₃ (g)	+69,3	CuO (s)	+10,2	NH ₄ Cl (s)	+22,6
BCl ₃ (l)	+50,0	F ₂ (g)	+48,6	(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)	+52,6
Ba (s)	+16,0	Fe ₂ O ₃ (s)	+21,5	Na (s)	+12,2
BaO (s)	+16,8	H ₂ (g)	+31,2	Na ₂ O (s)	+17,4
BaCl ₂ (s)	+30,0	H ₂ O (g)	+45,1	NaOH (s)	+15,3
BaSO ₄ (s)	+31,6	H ₂ O (l)	+16,7	NaF (s)	+12,3
		H ₂ O ₂ (g)	+54,2	NaCl (s)	+17,4
Be (s)	+2,3	H ₂ S (g)	+49,2	NaBr (s)	+20,0
BeO (s)	+3,4	HF (g)	+41,5	NaI (s)	+21,8
BeCl ₂ (s)	+21,5	HCl (g)	+44,6		
		HBr (g)	+47,4	O ₂ (g)	+49,0
Br ₂ (l)	+36,4	HI (g)	+49,3	O ₃ (g)	+56,8
Br ₂ (g)	+58,6				
		Hg (l)	+18,2	P (s, bianco)	+10,6
C (s, gr)	+1,4	Hg (g)	+41,8	PCl ₃ (g)	+74,6
C (s, diam)	+0,6	HgO (s)	+16,8	PCl ₅ (g)	+84,3
CO (g)	+47,3	Hg ₂ Cl ₂ (s)	+46,8		
CO ₂ (g)	+51,1	HgCl ₂ (s)	+34,5	S (s, rombico)	+7,6
CH ₄ (g)	+44,5			S (s, monoclinico)	+7,8
CH ₃ Cl (g)	+56,0	I ₂ (s)	+27,9	SO ₂ (g)	+59,4
CCl ₄ (g)	+73,9	I ₂ (g)	+62,3	SO ₃ (g)	+61,2
CCl ₄ (l)	+51,2				
CS ₂ (g)	+56,8	K (s)	+15,2	Si (s)	+4,5
CS ₂ (l)	+36,1	KCl (s)	+19,8	SiO ₂ (s, quarzo)	+10,0

B) Ioni in soluzione acquosa 1-molare*

Ione	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)	Ione	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)	Ione	S° (cal · K ⁻¹ · mole ⁻¹)
Ag ⁺ (aq)	+17,7	F ⁻ (aq)	-2,3	NO ₃ ⁻ (aq)	+35,0
Al ³⁺ (aq)	-74,9	Fe ²⁺ (aq)	-27,1	Na ⁺ (aq)	+14,4
Ba ²⁺ (aq)	+3,0	Fe ³⁺ (aq)	-70,1	Ni ²⁺ (aq)	-38,1
Br ⁻ (aq)	+19,3			OH ⁻ (aq)	-2,6
CO ₃ ²⁻ (aq)	-12,7	H ⁺ (aq)	0,0	PO ₄ ³⁻ (aq)	-52,0
CN ⁻ (aq)	+28,2			SO ₃ ²⁻ (aq)	+10,4
Ca ²⁺ (aq)	-13,2	I ⁻ (aq)	+26,1	SO ₄ ²⁻ (aq)	+4,1
Cl ⁻ (aq)	+13,2	K ⁺ (aq)	+24,5	S ²⁻ (aq)	+5,3
Cs ⁺ (aq)	+31,8	Li ⁺ (aq)	+3,4	Sr ²⁺ (aq)	-9,4
Cu ⁺ (aq)	-6,3	Mg ²⁺ (aq)	-28,2	Zn ²⁺ (aq)	-25,4
Cu ²⁺ (aq)	-23,6	NH ₄ ⁺ (aq)	+27,0		

(*) Le entropie standard degli ioni in soluzione sono convenzionalmente definite assumendo eguale a zero l'entropia molare standard di H⁺ (aq). In base a questa convenzione i valori di S[°] possono risultare positivi o negativi.

Note sulle tabelle di Entropie molari Standard a 25 °C di alcune sostanze

La tabella nella pagina precedente è suddivisa in due categorie, sostanze pure e ioni. Nella parte riguardante le sostanze pure si osservano

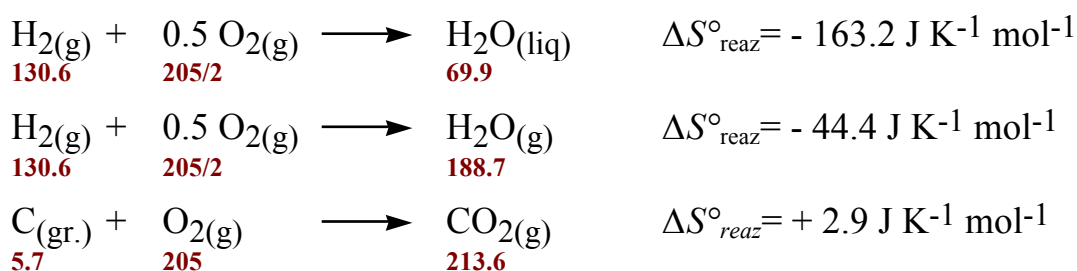
a) solo valori positivi

b) $S_{\text{gas}} \gg S_{\text{liq.}} > S_{\text{solido}}$

c) tranne pochi casi o per diverso stato di aggregazione $S_{\text{elem.}} < S_{\text{composti}}$

Per quel che riguarda gli ioni si possono notare pure valori negativi, perchè sono relativi al valore convenzionale nullo assegnato ad $H^+_{\text{(aq.)}}$

Osservate i ΔS° delle seguenti reazioni di formazione. I segni negativi non hanno il significato di una impossibilità termodinamica del processo perché si riferiscono solo al sistema “reazione” e non includono l’ambiente.



NOTA BENE: I ΔS° che si riferiscono a reazioni di formazione, sono da considerarsi semplicemente come ΔS della reazione di formazione e non entropie standard, infatti sia composti che elementi possiedono una loro entropia assoluta standard.

i) Quando una sostanza passa da uno stato più condensato ad uno stato meno condensato si osserva un aumento di entropia (aumento di “disordine” da solido a liquido ad aeriforme o meglio aumento di volume e/o possibili disposizioni spaziali).



ii) In una transizione di fase solido-solido la variazione di entropia dipende dal tipo di simmetria assunto dal materiale dopo la transizione.

iii) Quando un soluto si scioglie in un solvente, la sua entropia aumenta; usualmente si passa da uno stato molto organizzato (es. cristallino) ad uno stato molto più disperso dovuto alla mescolanza di molecole di soluto con il solvente. Se il soluto subisce anche dissociazione, l’aumento del numero di particelle produce un ulteriore aumento di possibili disposizioni (aumento di entropia).

iii) Generalmente, con l'aumentare della complessità molecolare, a parità di condizioni, l'entropia risulta maggiore:

<i>sostanza</i>	<i>S° (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
KCl	83
CaCl ₂	105
GaCl ₃	142

<i>sostanza</i>	<i>S° (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
Metano	186.3
Etano	229.6
Propano	269.9
n-Butano	310.0

Variazioni di entropia nelle reazioni chimiche

La variazione di entropia del sistema “reazione” è data dalla differenza di entropia dei prodotti e quella dei reagenti tenendo conto dei coefficienti stechiometrici. Generalmente si utilizza la variazione standard e pertanto si prelevano i valori di entropia tabulate in tali condizioni.

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reaz.}} = \sum (v_{\text{prod.}} \times S^{\circ}_{\text{prod.}}) - \sum (v_{\text{reag.}} \times S^{\circ}_{\text{reag.}})$$

L'ambiente, nell'ipotesi di temperatura costante, modificherà la propria entropia in senso inverso alla tonalità termica della reazione e questa variazione vale all'incirca quello della tonalità termica diviso la temperatura dell'ambiente che deve trovarsi alla temperatura standard di 298 K.

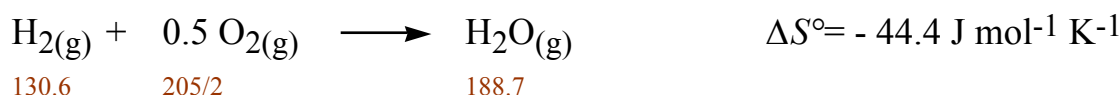
$$\Delta S^{\circ}_{\text{ambiente}} = - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{reaz.}}}{T^{\circ}}$$

La spontaneità o meno del processo dipende dal segno dell'entropia totale:

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S^{\circ}_{\text{reaz.}} + \Delta S^{\circ}_{\text{ambiente}}$$

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S^{\circ}_{\text{reaz.}} - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{reaz.}}}{T^{\circ}}$$

Si consideri ad esempio la seguente reazione (in basso i valori di S°):



La variazione di entropia del sistema reazione risulta negativa (diminuisce nel passaggio da reagenti a prodotti) soprattutto per la riduzione del numero di particelle. Si potrebbe dedurre che il processo non sia spontaneo. Come è noto,

invece, il processo è spontaneo (anche se necessita di attivazione per essere osservabile). Il motivo della spontaneità del processo è dovuto al fatto che ha un ΔH molto negativo e ciò incrementa l'entropia dell'ambiente rendendo molto positiva la variazione totale di entropia.

$$\Delta S_{totale} = -44.4 - \frac{241800}{298} = +767 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ENERGIA LIBERA

[Introduzione della funzione di stato ausiliaria Energia libera]

(non chiedo dimostrazione ma concetti molto importanti da sapere)

Il criterio di spontaneità di un processo è stato definito considerando la variazione di entropia totale (sistema + ambiente); in particolare un processo si trova all'equilibrio se la variazione è nulla, è spontaneo se la variazione di entropia totale risulta maggiore di zero ($dS_{tot} > 0$):

$$dS_{sist.} + dS_{amb.} > 0 \quad (1)$$

La difficoltà sperimentale nel valutare la variazione di entropia dell'ambiente impone l'utilizzo di una funzione ausiliaria che consenta di stabilire la spontaneità di un processo senza la necessità di considerare l'ambiente. Tale funzione esiste, anche se valida sotto determinate condizioni, ed è l'**Energia Libera**. Le condizioni imposte per un sistema chiuso sono quelle di temperatura e pressione costanti. Sebbene tali restrizioni sembrino frustranti, possono essere abbastanza facilmente realizzate nei comuni laboratori (usualmente la pressione si imposta ad 1 atmosfera e la temperatura è mantenuta costante mediante un termostato). Vi ricordo, a titolo di esempio, che usualmente il sistema *Uomo* è sottoposto alla pressione costante di una atmosfera e "*lavora*" alla temperatura costante di circa 37° C.

Il calore scambiato tra “*sistema ambiente*” e il “*sistema in studio*” vale

$$\partial q_{sist.} = - \partial q_{amb.}$$

quindi la (1) diventa

$$dS_{\text{sist}} - \frac{\partial q_{\text{sist}}}{T} > 0 \quad (1b)$$

In questo modo abbiamo eliminato il contributo dovuto all'ambiente. Dal primo principio, per una trasformazione **isobarica**

$$dU = \partial q + \partial w = \partial q - p \cdot dV \quad \text{quindi} \quad \partial q = dU + p \cdot dV$$

sostituendo nella (1b)

$$dS_{\text{sist}} - \frac{dU + p \, dV}{T} > 0$$

Moltiplicando per T entrambi i membri il segno della disuguaglianza non cambia (perché $T > 0$)

$$T dS_{\text{sist}} - dU - p \, dV > 0 \quad (1c)$$

se T e P sono costanti, la precedente formula (1c) può considerarsi derivata dal differenziale della seguente espressione

$$d(TS - U - pV) > 0 \quad (1d)$$

moltiplichiamo entrambi i membri della (1d) per -1 la disuguaglianza si inverte, successivamente ordinando

$$d(U + pV - TS) < 0$$

ricordandoci che $H = U + pV$

$$d(H - TS) < 0$$

definendo $G = H - TS$

$$dG < 0$$

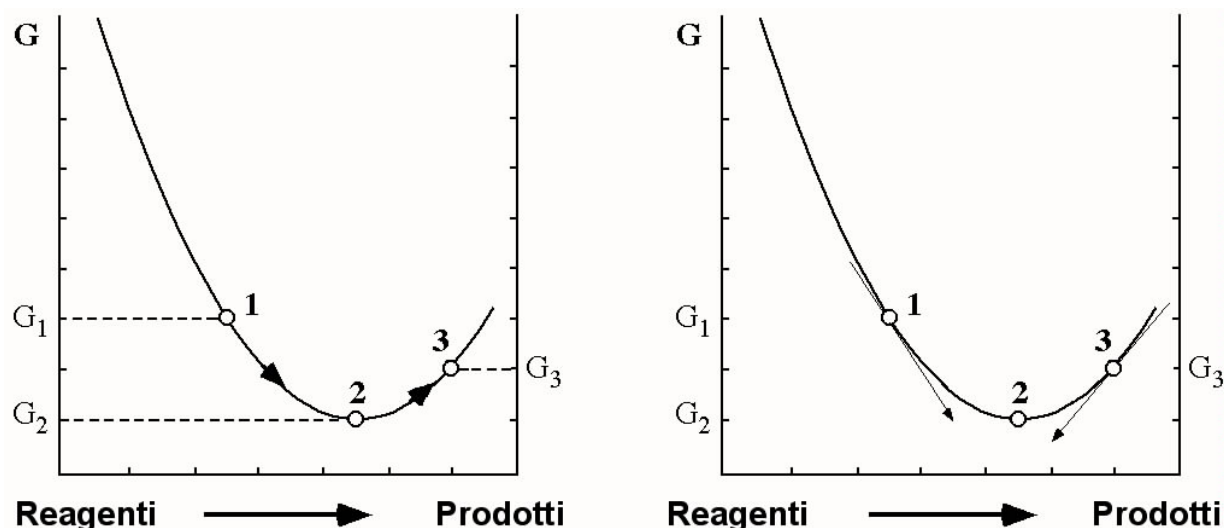
per scongiurare errori nella lettura della formula conviene, e qualcuno lo giudica indispensabile, rammentare le condizioni di validità della espressione appena ottenuta

$$(dG)_{T,P} < 0 \quad (2)$$

ENERGIA LIBERA e SPONTANEITA'

La (2) afferma che a **temperatura e pressione costante** avvengono **spontaneamente** quei processi che procedono verso la **diminuzione di energia libera del sistema** fino a condurre ad un valore minimo della sua energia libera corrispondente ad uno stato di equilibrio. Pertanto un processo che, a T e p costanti, procede spontaneamente rilascia sempre verso l'ambiente una certa quantità di energia libera, molto spesso sotto forma di calore o di energia elettrica,

raggiungendo uno stato energetico minimo termodinamicamente stabile di equilibrio. Nella figura seguente viene rappresentato il profilo energetico di un sistema reattivo nel quale l'equilibrio è leggermente spostato verso i prodotti. Usualmente indichiamo come direzione predefinita quella che va dai **reagenti** verso i **prodotti**.



Osserviamo la parte sinistra della figura. Partendo da una situazione iniziale **1** in cui l'energia libera del sistema è G_1 , si avrà una evoluzione spontanea verso lo stato di equilibrio **2** in cui l'energia libera del sistema G_2 è quella minima. Sia il processo inverso da **2** a **1** (da G_2 a G_1) che una continuazione nella precedente direzione predefinita verso ulteriore formazione di prodotti **3** (da G_2 a G_3), quindi aldilà dello stato di equilibrio, necessitano di energia che deve essere in qualche modo fornita al sistema e pertanto non saranno spontanei.

Osserviamo la parte destra della figura. Come è noto, in qualunque punto della curva il segno del differenziale dG indica il segno della pendenza in quel punto.

Nel punto **1** ($dG < 0$ negativo) e il processo evolve nel verso della freccia, cioè nel verso della direzione predefinita; nel punto **3** ($dG > 0$ positivo) il processo evolve in senso inverso rispetto alla direzione predefinita; nel punto **2** ($dG = 0$ pendenza nulla) il processo si trova in condizioni di equilibrio.

In termini finiti, un sistema evolve spontaneamente verso una condizione di equilibrio e la variazione dell'energia libera del sistema sarà sempre negativa (diminuzione); se $\Delta G < 0$ procederà nella direzione predefinita, se $\Delta G > 0$ procederà in direzione opposta, mentre si trova all'equilibrio se $\Delta G = 0$.

Il termine "spontaneo" riferito ad una reazione chimica, quando è accoppiato al

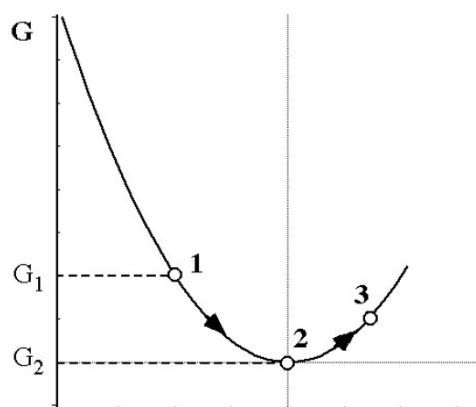
termine "termodinamico", vedremo che ha un altro significato rispetto a quello che gli compete nella lingua italiana.

Se, quando si è formulato il primo principio, si fosse preso in considerazione anche un lavoro extra-meccanico (es. elettrico a causa di una reazione redox) dW , quest'ultimo lo avremmo ritrovato al secondo termine della disuguaglianza (2):

$$(dG)_{TP} < dW$$

oppure, come dice il Chiorboli, in modo più espressivo: $-(dG)_{TP} > -dW$

Il significato dell'espressione precedente è il seguente: se un sistema chimico diminuisce la propria energia libera di una certa quantità, il lavoro extra-meccanico massimo ottenibile dal sistema corrisponde alla diminuzione della sua energia libera. Il valore risulterà effettivamente massimo se la trasformazione viene effettuata in condizioni di assoluta reversibilità.



Per esempio si abbia:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -10 \text{ kJ}$$

W potrebbe essere $= -9 \text{ kJ}$

$\Delta G < W$	$-\Delta G > -W$
$-10 < -9$	$10 > 9$

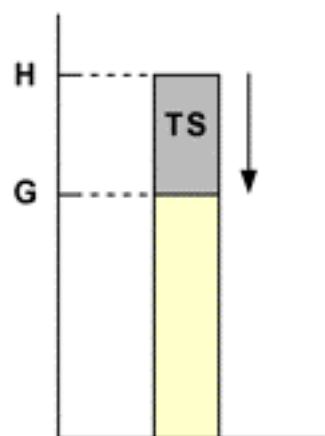
DEFINIZIONI DI ENERGIA LIBERA

Si definiscono rispettivamente **energia libera** ed **entalpia libera** le due funzioni (Helmoltz – Gibbs):

$$A = U - TS \qquad G = H - TS$$

A e G sono entrambe funzioni di stato, dipendono dalla temperatura e dalla pressione e sono variabili estensive. La funzione più utilizzata è quella di Gibbs

(entalpia libera) che viene comunemente detta **energia libera di Gibbs**.



L'energia libera consiste di due termini; il primo dipende dalla temperatura in maniera implicita (H), il secondo sia in maniera esplicita che implicita (TS). Il primo termine rappresenta l'energia complessiva del sistema, il secondo una quantità non disponibile ad essere convertita in lavoro perché intimamente legata alla organizzazione strutturale del sistema stesso (termine entropico). Possiamo dire che G rappresenta la massima quantità di energia del sistema che è convertibile in lavoro.

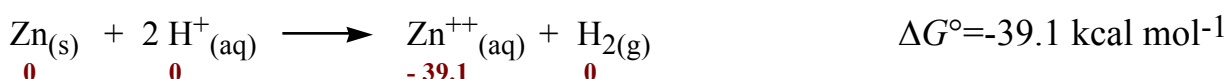
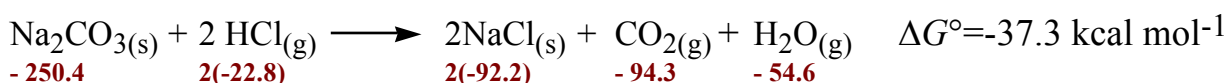
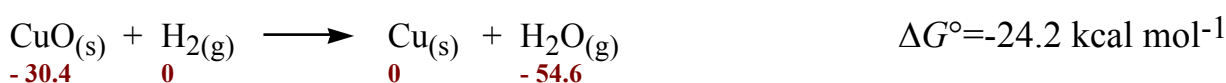
Il valore assoluto dell'energia libera di un sistema non è determinabile (perché non lo è l'entalpia). I valori di energia libera standard di formazione dei composti (ΔG°_f), sono stati determinati con le stesse modalità usate per i valori di Entalpia standard (ΔH°_f). Pertanto, per convenzione, tutti gli elementi, nel loro stato standard, hanno energia libera di formazione nulla.

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione di formazione}} = \Delta G^\circ_f = G^\circ_{\text{composto}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = G^\circ_{\text{prodotti}} - G^\circ_{\text{reagenti}}$$

Nelle tabelle dei dati chimico-fisici si trovano ΔH°_f , ΔS°_f e ΔG°_f di composti e di elementi, per questi ultimi sono nulli i valori di ΔH°_f , ΔG°_f mentre si hanno, ovviamente, valori finiti di entropia standard. I valori di ΔG°_f dei composti sono ricavati dagli altri due dati termodinamici mediante l'espressione (3,4) che vedremo poco avanti.

Qui di seguito vi propongo tre esempi di applicazione dell'energia libera standard di formazione (i dati sono stati prelevati dai valori tabulati):



In tutti e tre gli esempi proposti le variazioni di energia libera standard (esprese in kilocalorie per mole equivalente) sono molto negative; chiariremo in seguito che questo ha un doppio significato:

- i) le tre reazioni tendono ad avere una costante di equilibrio di valore elevato;
- ii) le reazioni procedono verso destra a partire da condizioni standard.

Il differenziale totale della funzione di Gibbs vale

$$dG = d(H - TS) = dH - T dS - S dT$$

ma ovviamente lavoriamo a **temperatura e pressione costante** e pertanto

$$(dG)_{T,P} = dH - T dS$$

per una variazione finita

$$(\Delta G)_{T,P} = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

Se le condizioni utilizzate sono quelle standard scriveremo

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T^\circ \Delta S^\circ \quad (4)$$

Mediante questa espressione, essendo note l'entalpia standard di formazione e il ΔS della reazione di formazione, sono stati derivati tutti i valori di energia libera standard di formazione dei composti (non degli elementi):

$$\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - T^\circ \Delta S^\circ_{\text{reaz.formazione}}$$

L'espressione tipo la (3) applicata ad una equazione chimica ribadisce quanto detto durante la definizione dell'energia libera. Il ΔG di una reazione comprende due termini, uno "entalpico" che costituisce il calore di reazione, e l'altro "entropico" caratteristico della variazione dell'organizzazione strutturale del sistema.

L'espressione (4) è un caso particolare della (3). Riguarda, infatti, un processo chimico che si trova in condizioni standard. A questo punto della trattazione non siamo in condizioni di definire comprensivamente un sistema "reazione" in condizioni standard. Diamo comunque la definizione: "una reazione si definisce in condizioni standard quando sono standard la pressione, la temperatura e risultano unitarie le attività di tutte le specie presenti".

Se si usano i valori standard per ΔG e ΔS e la temperatura non è quella standard di 25 °C, l'espressione (4) non è rigorosamente valida e può essere usata solo per "stimare" i valori di $\Delta G_{\text{sistema}}$ ed i calcoli relativi potranno essere considerati corretti solo se la temperatura non si discosta troppo dal valore cui si riferiscono $\Delta H_{\text{sistema}}$ e $\Delta S_{\text{sistema}}$.

La relazione (4) ci permette di predire con esattezza la direzione di un processo chimico (e non) quando il sistema si trova nelle condizioni standard. Questo concetto viene definito **spontaneità termodinamica** e non indica se un processo

avviene o non avviene, ma ne prevede la direzione, e magari di quanto procede in quella direzione, a partire dalle condizioni di partenza (quelle standard nel caso specifico). È ovvio che se il valore del ΔG° di una reazione ha valori molto negativi, i prodotti saranno certamente favoriti e la reazione avverrà *prevalentemente* verso destra. Diversamente, se il valore di ΔG° assume valori molto positivi la reazione risulterà sfavorita, e l'equilibrio spostato prevalentemente verso sinistra. Se le condizioni di lavoro sono drasticamente diverse da quelle standard, il $\Delta G^\circ_{\text{система}}$ potrebbe fornire indicazioni non coerenti con quanto appena detto. In biochimica, lo standard viene modificato nel ben noto $\Delta G^\circ'$ proprio per evitare l'incoerenza accennata.

$\Delta G^\circ'$ proprio per evitare l'incoerenza accennata.

In termini pratici il valore del $\Delta G^\circ_{\text{reazione}}$, come vedremo in seguito, è legato al valore della costante di equilibrio di una reazione. I termini esoergonico ed endoergonico si riferiscono al segno ΔG° di reazione (vedi Gold Book 3.01 IUPAC 2014 in *exergonic reaction, endergonic reaction*) :

Reazione ESOERGONICA	$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} < 0$
-----------------------------	--

Reazione ENDOERGONICA	$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} > 0$
------------------------------	--

TABELLA 8-I.
Energie libere molari standard di alcune specie chimiche, a 25 °C.

A) Sostanze pure					
Sostanza e stato fisico	G° (kcal · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	G° (kcal · mole ⁻¹)	Sostanza e stato fisico	G° (kcal · mole ⁻¹)
Ag ₂ O (s)	-2,6	CS ₂ (l)	+15,2	KNO ₃ (s)	-94,0
AgF (s)	-44,2	CH ₃ OH (g)	-38,7	K ₂ SO ₄ (s)	-314,6
AgCl (s)	-26,2	CH ₃ OH (l)	-39,7		
AgBr (s)	-22,9	CaO (s)	-144,4	LiH (s)	-16,7
AgI (s)	-15,8	Ca(OH) ₂ (s)	-214,3	Li ₂ O (s)	-133,8
Al ₂ O ₃ (s)	-376,8	CaCl ₂ (s)	-179,3	MgO (s)	-136,1
AlF ₃ (s)	-294,0	CaCO ₃ (s)	-269,8	MgF ₂ (s)	-250,8
AlCl ₃ (s)	-152,2				
AlBr ₃ (s)	-120,7	Cu ₂ O (s)	-35,0	NO (g)	+20,7
AlI ₃ (s)	-75,0	CuO (s)	-30,4	NO ₂ (g)	+12,4
				N ₂ O (g)	+24,8
B ₂ O ₃ (s)	-118,7	Fe ₂ O ₃ (s)	-177,1	N ₂ O ₄ (g)	+23,5
BCl ₃ (g)	-90,9			NH ₃ (g)	-4,0
BCl ₃ (l)	-90,6	H ₂ O (g)	-54,6	NH ₄ Cl (s)	-48,7
		H ₂ O (l)	-56,8		
BaO (s)	-126,3	H ₂ O ₂ (l)	-28,2	Na ₂ O (s)	-90,0
BaCl ₂ (s)	-193,8	H ₂ S (g)	-7,9	NaF (s)	-129,3
BaSO ₄ (s)	-323,4	HF (g)	-64,7	NaCl (s)	-91,8
		HCl (g)	-22,8	Na ₂ CO ₃ (s)	-250,4
BeO (s)	-139,0	HBr (g)	-12,7		
		HI (g)	+0,3	O ₃ (g)	+39,1
Br ₂ (l)	0,0				
Br ₂ (g)	+0,75	Hg (l)	0,0	PH ₃ (g)	+4,4
		Hg (g)	+7,6	PCl ₃ (g)	-68,4
C (s, gr)	0,0	HgO (s)	-14,0	PCl ₅ (g)	-77,6
C (s, diam)	+0,7	Hg ₂ Cl ₂ (s)	-50,3		
CO (g)	-32,8	HgCl ₂ (s)	-42,2	S (s, rombico)	0,0
CO ₂ (g)	-94,3			S (s, monoclinico)	0,002
CH ₄ (g)	-12,1	I ₂ (s)	0,0	SO ₂ (g)	-71,8
CH ₃ Cl (g)	-14,0	I ₂ (g)	+4,6	SO ₃ (g)	-88,5
CCl ₄ (g)	-15,3				
CCl ₄ (l)	-16,4	KCl (s)	-97,6	SiO ₂ (s, quarzo)	-192,4
CS ₂ (g)	+15,5	KClO ₃ (s)	-69,3		
B) Ioni in soluzione acquosa 1-molare*					
Ione	G° (kcal · mole ⁻¹)	Ione	G° (kcal · mole ⁻¹)	Ione	G° (kcal · mole ⁻¹)
Ag ⁺ (aq)	+18,4	F ⁻ (aq)	+66,1	NO ₃ ⁻ (aq)	-26,4
Al ³⁺ (aq)	-115,0	Fe ²⁺ (aq)	-20,3	Na ⁺ (aq)	-62,6
Ba ²⁺ (aq)	-134,0	Fe ³⁺ (aq)	-2,5	Ni ²⁺ (aq)	-11,1
Br ⁻ (aq)	-24,6			OH ⁻ (aq)	-37,6
CO ₃ ²⁻ (aq)	-126,2	H ⁺ (aq)	0,0	SO ₃ ²⁻ (aq)	-118,8
CN ⁻ (aq)	+39,6			SO ₄ ²⁻ (aq)	-177,3
Ca ²⁺ (aq)	-132,2	I ⁻ (aq)	-12,3	S ²⁻ (aq)	+20,0
Cl ⁻ (aq)	-31,3	K ⁺ (aq)	-67,5	Sr ²⁺ (aq)	-133,2
Cs ⁺ (aq)	-67,4	Li ⁺ (aq)	-70,2	Zn ²⁺ (aq)	-35,2
Cu ⁺ (aq)	+12,0	Mg ²⁺ (aq)	-109,0		
Cu ²⁺ (aq)	+15,5	NH ₄ ⁺ (aq)	-19,0		

(*) Le energie libere molari standard degli ioni in soluzione sono convenzionalmente definite assumendo eguale a zero l'energia libera molare standard di H⁺ (aq).

[Dipendenza di G dalla temperatura e dalla pressione per sistemi ideali]

La dimostrazione seguente ci consentirà di stabilire il valore dell'energia libera in funzione della pressione o della concentrazione di una specie chimica, rispetto a quello posseduta in uno stato standard. Serve anche a spiegare la legge di Clausius Clapeyron

Ripartiamo dalla definizione di energia libera di Gibbs; ricordando la definizione di entalpia il differenziale sarà:

$$\begin{aligned}
 G &= H - TS \\
 G &= U + pV - TS \\
 dG &= d(U + pV - TS) \\
 dG &= dU + p dV + V dp - S dT - T dS
 \end{aligned} \tag{5}$$

Ricordando la definizione dell'entropia e rammentando il primo principio, se un sistema è soggetto ad un lavoro di espansione sarà:

$$dS = \frac{\partial q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

da cui

$$T dS = dU + p dV$$

Sostituendo quest'ultima nella (5) avremo l'espressione generale

$$dG = V dp - S dT \tag{6}$$

Se lavoriamo a temperatura costante:

$$(dG)_T = V dp$$

Partendo dal sistema più semplice, il gas ideale, per una mole sarà $V = RT/P$

$$(dG)_T = RT \frac{dp}{p}$$

integrando a temperatura costante dalla pressione P° (standard scelto convenzionalmente) alla pressione che ci interessa P , si ottiene la differenza di energia libera tra lo stato standard e quella alla pressione attuale P

$$G - G^\circ = \int_{P^\circ}^P RT \frac{dp}{p} = RT [\ln p]_{P^\circ}^P = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

visto che lo stato standard è fissato a 1 atm (ora ad 1 bar), **numericamente** si ha:

$$G = G^\circ + RT \ln p$$

Questa ultima espressione è di validità generale, purché si fissi con attenzione lo stato standard. Così ad esempio per la concentrazione molare di una gas ($PV=nRT$ da cui: $P=MRT$ che sostituito al posto di P)

$$G = G^\circ + RT \ln (MRT)$$

$$G = G^\circ + RT \ln RT + RT \ln (M)$$

Pertanto l'energia libera di una specie gassosa generica i , può essere scritta nella consueta forma

$$G_i = (G^\circ_M)_i + RT \ln M_i$$

Ed ancora, in termini di molalità, per la generica specie chimica i :

$$G_i = (G^\circ_m)_i + RT \ln m_i$$

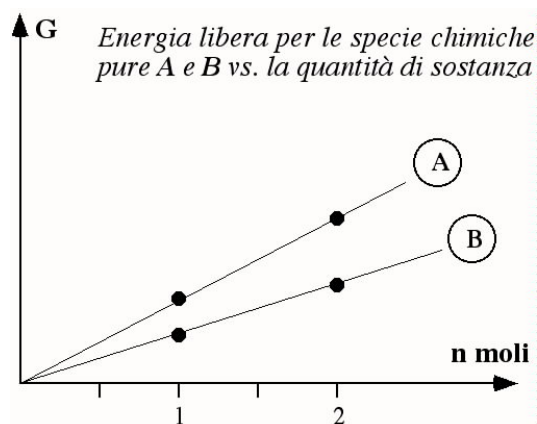
Si noti che la dipendenza dai vari tipi di concentrazione è sempre logaritmica.

Per i sistemi reali, il termine numerico di concentrazione deve essere sostituito dalla cosiddetta “attività”, quantità adimensionale corretta mediante un coefficiente opportuno per tenere conto delle deviazioni rispetto ai sistemi ideali.

ENERGIA LIBERA MOLARE E POTENZIALE CHIMICO

(versione elementare)

Sebbene non sia possibile conoscere il valore assoluto dell'energia libera posseduta da una mole di sostanza **pura**, trattandosi di una proprietà estensiva, il valore di energia libera di due moli deve valere il doppio di quella posseduta da una mole. **Il valore posseduto da una mole di sostanza pura è detto energia libera molare ($G_{i,m}$ oppure $\bar{G}$).**



L'energia libera molare è uguale all'energia libera posseduta da una certa quantità di sostanza pura diviso il numero di moli di cui essa è costituita: un valore specifico. Rappresenta, se volete, la pendenza della retta ottenibile mettendo in grafico l'energia libera in funzione del numero di moli. Nel grafico in alto a destra vengono messe a confronto due sostanze A e B con differente energia libera molare:

$$\frac{\delta G_A}{\delta n_A} > \frac{\delta G_B}{\delta n_B}$$

Per una singola sostanza pura la pendenza costante viene chiamata pure potenziale chimico.

$$G_{i,m} = \mu_i = \frac{\delta G_i}{\delta n_i}$$

pertanto una variazione infinitesima di energia libera può essere determinata da una variazione infinitesima del numero di moli per il potenziale chimico in quelle particolari condizioni:

$$\delta G_i = \mu_i \cdot \delta n_i$$

Se $G_{i,m}$ è definita in condizioni standard (25 °C e 1 bar) si parla di energia libera molare in condizioni standard ($G_{i,m}^\circ = \mu_i^\circ$).

Se le sostanze sono in miscela e il sistema viene trattato in maniera reale, si perde la linearità riscontrata nelle sostanze pure. Il controllo dell'energia libera da parte del numero di moli non è più costante ma dipende dalle condizioni della miscela. In generale la definizione di **potenziale chimico** rimane come la derivata parziale dell'energia libera di una specie rispetto al numero di moli della specie stessa,

mantenendo costante tutto il resto. La sua applicazione per quantità infinitesime vale ancora, mentre deve essere fatta con cautela per quantità finite.

Il valore dell'**energia libera molare**, (e del potenziale chimico) differisce da quello posseduto da una mole in condizioni standard per un termine dipendente dalla temperatura e dal logaritmo della "attività" della specie chimica in questione.

$$G_{,m} = G_{,m}^{\circ} + RT \ln a$$

$$G_{i,m} = G_{i,m}^{\circ} + RT \ln a_i \quad \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

Pur essendo adimensionale, l'attività discende da un rapporto di quantità definite nel modo seguente:

*Per un **gas** l'attività è un termine di **pressione** (p/p°)*

*Per un **soluto** l'attività è un termine di **concentrazione** (m/m°)*

*Per **solidi** e **liquidi** puri l'attività vale **1** (vedi appendice)*

L'attività è un termine usato in termodinamica al posto delle concentrazioni per permettere l'utilizzo delle equazioni sviluppate per sistemi ideali nel trattamento di sistemi reali.

Se il sistema non è ideale i valori di pressione e concentrazione devono essere corretti mediante un apposito coefficiente γ , detto **coefficiente di attività** (o di fugacità nel caso dei gas). Per un soluto disciolto in un solvente, in termini molto qualitativi, l'attività non è la concentrazione reale, ma quella che effettivamente agisce e risulta attiva ai fini del processo considerato.

$$a = \gamma \cdot C$$

I coefficienti di attività sono ricavabili solo sperimentalmente, di solito mediante misure su celle elettrochimiche o di proprietà colligative. Nel caso dei soluti che si comportano da elettroliti, **Peter Debye** ed **Erich Huckel** hanno dimostrato che, almeno per concentrazioni non troppo elevate è possibile esprimere il coefficiente di attività in funzione della forza ionica globale Γ della soluzione secondo la seguente relazione

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot \sqrt{\Gamma}$$

Nell'espressione semplificata " A " è una costante che dipende dal solvente (0.51 per l'acqua a 25 °C), " z_{+} " e " z_{-} " sono rispettivamente la carica del catione e dell'anione, " Γ " (gamma maiuscolo) è la forza ionica, definita come la semisomma dei prodotti tra le concentrazioni e la carica degli ioni al quadrato:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

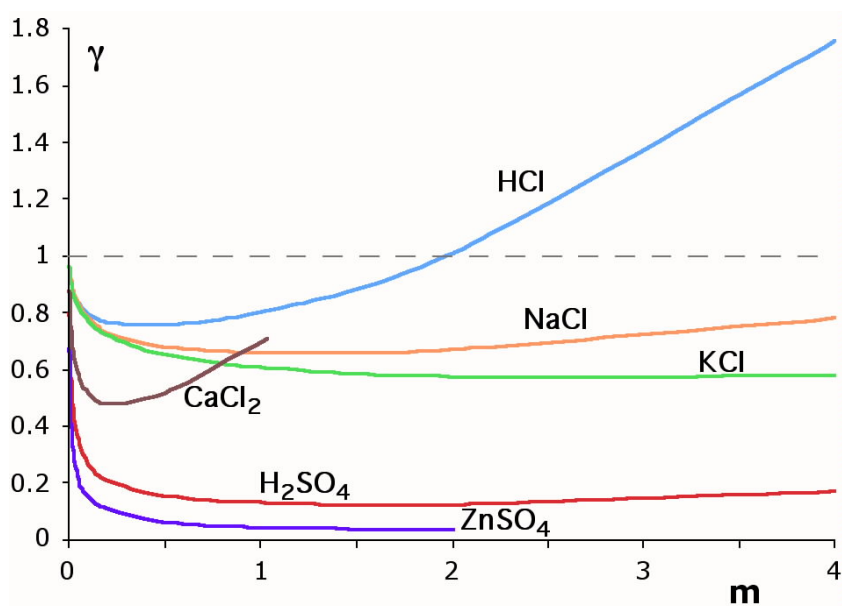
La forza ionica di una soluzione è un indice della quantità di ioni in soluzione e dell'intensità del campo elettrico che essi producono. Per parecchi soluti ionici, il valore medio del coefficiente di attività, in soluzioni molto diluite, risulta molto prossimo al valore unitario (nota: attività e concentrazione coincidono in valore). L'espressione semplificata è utilizzabile fino a valori di forza ionica pari a 0.01 molare ($\sqrt{\Gamma} = 0.1$). Per forze ioniche maggiori esistono espressioni più complesse come quella seguente.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{\Gamma}}{1 + B \cdot \sqrt{\Gamma}}$$

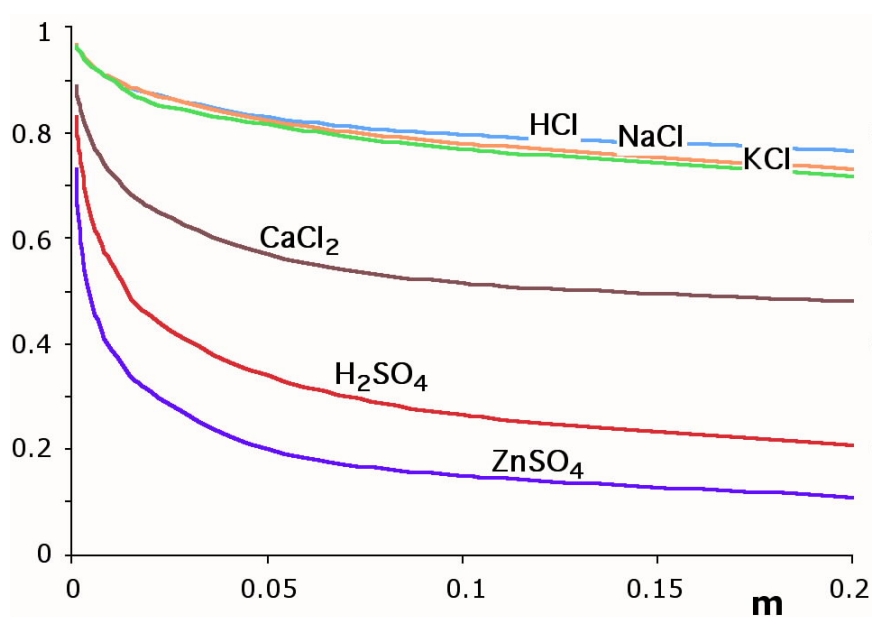
La costante “A” ha lo stesso significato della precedente espressione mentre la costante “B” è un parametro sperimentale, spesso prossimo al valore unitario alla temperatura di 25 °C.

Nella tabella che segue sono riportati i coefficienti di attività medi sperimentali per alcune specie chimiche in soluzione acquosa a varie concentrazioni anche molto elevate (la forza ionica è quella dovuta all'unico soluto presente in soluzione).

Coefficienti di attività medi di alcuni elettroliti in funzione della conc. molale						
m	HCl	H₂SO₄	NaCl	KCl	ZnSO₄	CaCl₂
0.001	0.966	0.830	0.966	0.965	0.73	0.89
0.002	0.952	0.757	0.953	0.952	0.61	0.85
0.005	0.928	0.639	0.929	0.927	0.48	0.785
0.01	0.904	0.554	0.904	0.901	0.39	0.725
0.02	0.875	0.453	0.875		0.31	0.66
0.05	0.830	0.340	0.823	0.815	0.2	0.57
0.1	0.796	0.265	0.780	0.769	0.15	0.515
0.2	0.767	0.209	0.730	0.719	0.11	0.48
0.5	0.758	0.154	0.68	0.651	0.063	0.52
1.0	0.809	0.130	0.66	0.606	0.043	0.71
2.0	1.01	0.124	0.67	0.576	0.035	
4.0	1.76	0.171	0.78	0.579		



Coefficiente di attività medio in funzione della molalità



Zoom della figura precedente

La forza ionica delle soluzioni dipende da tutti i soluti ionizzabili presenti, non esclusivamente da quello o quelli di cui siamo direttamente interessati. La presenza di ioni "estranei" che producono un proprio campo elettrico, altera le interazioni tra gli ioni e quindi l'attività degli stessi.

Variazioni di Energia libera nelle reazioni chimiche

Utilizziamo il generico schema di reazione:



La differenza di energia libera dei prodotti e quella dei reagenti si ottiene considerando l'energia libera molare di ogni componente moltiplicato per il rispettivo coefficiente stechiometrico:

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} = [c G_{M_C} + d G_{M_D}] - [a G_{M_A} + b G_{M_B}]$$

Essendo $G_{M_i} = G_{M_i}^\circ + RT \ln a_i$, avremo:

$$\Delta G = [c G_{M_C}^\circ + c RT \ln a_C + d G_{M_D}^\circ + d RT \ln a_D] - [a G_{M_A}^\circ + a RT \ln a_A + b G_{M_B}^\circ + b RT \ln a_B]$$

Ordinando i termini molari standard e i termini " $RT \ln a$ ", e mettendo RT in evidenza:

$$\Delta G = [c G_{M_C}^\circ + d G_{M_D}^\circ - a G_{M_A}^\circ - b G_{M_B}^\circ] + RT [c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B]$$

Il primo termine in parentesi quadra (in alto) è la variazione di energia libera standard della reazione. Il secondo termine, in base alle proprietà dei logaritmi prevede la forma tipica di un **quoziente di reazione** (le parentesi tonde indicano l'attività):

$$\Delta G = \Delta G_{M^\circ} + RT \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

L'espressione ricavata fornisce la differenza di energia libera nelle generiche condizioni di partenza utilizzate, e cioè con le attività specificate per i reagenti e per i prodotti. Il sistema tenderà ad evolvere verso le condizioni di equilibrio e, quando queste saranno raggiunte, la differenza di energia libera risulterà nulla e il quoziente di reazione assumerà il valore della costante di equilibrio:

$$0 = \Delta G_{M^\circ} + RT \ln K_{eq} \quad \text{Condizione di equilibrio}$$

dall'espressione precedente deduciamo la relazione tra la differenza di energia libera molare standard e la costante di equilibrio di una reazione:

$$\Delta G_{M^\circ} = - RT \ln K_{eq}$$

In definitiva il formalismo termodinamico ci permette di prevedere le condizioni

di equilibrio per una reazione mentre l'insieme dei parametri termodinamici ci può consentire di stabilire le modalità con cui essa si modifica per effetto di componenti estranei che sembrano solo spettatori.

Relazione, a 25 °C, tra costante di equilibrio e differenza di energia libera molare standard di una reazione. $(\Delta G_M^\circ$ è espresso sia in kcal/mol sia in kJoule / mol) Reagenti $\rightleftharpoons$ Prodotti $K_{eq} = e^{-(\Delta G_M^\circ / RT)}$ ovvero: $K_{eq} = 10^{-(\Delta G_M^\circ / 2.303RT)}$	ΔG_M°		K_{eq}
	kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	
	6.82	28.5	10 ⁻⁵
	5.46	22.8	10 ⁻⁴
	4.09	17.1	10 ⁻³
	2.73	11.4	10 ⁻²
	1.3	5.7	10 ⁻¹
	0.0	0.0	1
	-1.36	-5.7	10 ¹
	-2.73	-11.4	10 ²
	-4.09	-17.1	10 ³
	-5.46	-22.8	10 ⁴
	-6.82	-28.5	10 ⁵

Esempio:



	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Grafite	0	5.740
Diamante	1.895	2.377

$$\Delta G_{\text{reaz.}}^\circ = \Delta H_{\text{reaz.}}^\circ - T^\circ \Delta S_{\text{reaz.}}^\circ = (-1895) - 298.15 \times (5.74 - 2.377) = -2898 \text{ J/mol}$$

Dal punto di vista termodinamico la reazione di conversione da diamante a grafite è spontanea ($\Delta G_{\text{reaz.}}^\circ < 0$). Questo significa che a 25 °C il diamante tende a trasformarsi in grafite con un rapporto, ricavato dal $\Delta G_{\text{reaz.}}^\circ$, di circa 3/1 a favore della grafite ($K_{eq} = 3.2$). I tempi necessari per tale trasformazione sono estremamente lunghi.

Appendici

Costante di equilibrio e temperatura

La costante di equilibrio di una reazione può essere determinata analiticamente misurando la concentrazione all'equilibrio di tutte le specie chimiche che ne prendono parte, magari attraverso un opportuno utilizzo di metodologie di natura spettroscopica.

Il valore della costante di equilibrio può dipendere dalla temperatura in maniera più o meno marcata; l'entità di tale dipendenza è in relazione alla variazione di entalpia della reazione stessa.

Qualitativamente il modo con cui un equilibrio risponde ad una variazione di temperatura è prevedibile in base al principio di Le Chatelier. Il valore di K_{eq} per una reazione esotermica diminuisce all'aumentare della temperatura e, inversamente, per una reazione endotermica, il valore di K_{eq} aumenta all'aumentare della temperatura.

Van't Hoff ha dedotto una relazione quantitativa tra il valore di K_{eq} e la temperatura assoluta per una reazione che avvenga a pressione costante.

Quello che segue è un semplice metodo per ricavare la relazione esistente tra la K_{eq} e la temperatura. Per una reazione chimica:

$$\Delta G_{reaz.}^o = \Delta H_{reaz.}^o - T^o \Delta S_{reaz.}^o$$

ricordandoci che $\Delta G_M^o = -RT \ln K_{eq}$

$$-RT^o \ln K_{eq} = \Delta H_{reaz.}^o - T^o \Delta S_{reaz.}^o$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H_{reaz.}^o}{-RT^o} - \frac{T^o \Delta S_{reaz.}^o}{-RT^o}$$

semplificando:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H_{reaz.}^o}{RT^o} + \frac{\Delta S_{reaz.}^o}{R}$$

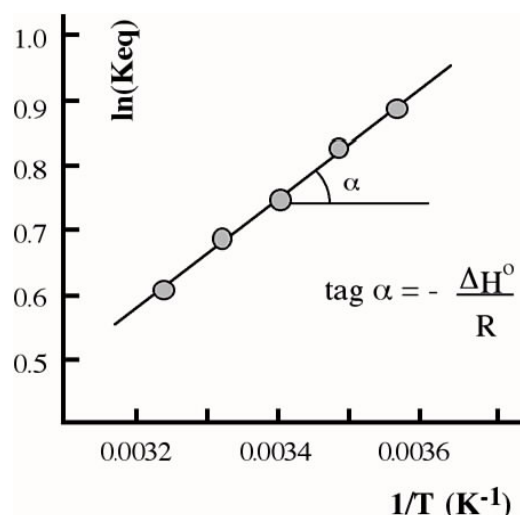
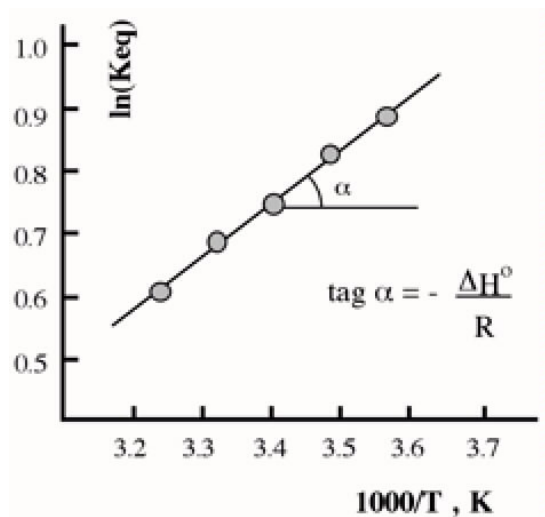
Se ci discostiamo poco dall'intorno della temperatura standard si può ritenere costante la variazione di entropia $\Delta S_{reaz.}^o$:

$$\ln K_{eq} = Cost - \frac{\Delta H_{reaz.}^o}{RT^o} \quad (1)$$

Per una reazione chimica, in un intorno non molto ampio di temperatura

($\pm 15^\circ$ max), esiste una relazione lineare tra i valori del logaritmo delle costanti di equilibrio in funzione dell'inverso della temperatura assoluta (cioè l'andamento è di tipo esponenziale).

Con un semplice procedimento di minimi quadrati lineari è facile ottimizzare il valore della pendenza (taga) della retta ottenuta. Da quest'ultima infine si ricava il ΔH°



Per una determinazione approssimativa del ΔH° è necessario eseguire almeno due determinazioni di K_{eq} , a due temperature diverse, nell'intorno della temperatura standard di 25°C , ma è ovvio che l'entità dell'errore in queste condizioni sarà maggiore. Così, se si conosce il ΔH_1 e la costante di equilibrio K_1 di una reazione alla temperatura T_1 , è possibile calcolare la K_2 ad una temperatura T_2 non molto discosta da T_1 utilizzando l'equazione (1) tenendo conto che il ΔH si mantiene pressoché costante.

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H}{RT_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

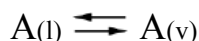
segue

$$\ln K_2 = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \ln K_1$$

[Equazione di Clapeyron]

L'equazione di Clapeyron descrive l'influenza della variazione della temperatura sulla tensione di vapore di un liquido ma la sua validità si estende ad ogni tipo di equilibrio di fase.

Consideriamo un recipiente chiuso contenente un componente chimico A allo stato liquido in equilibrio con il suo vapore, il tutto racchiuso in un termostato.



Se ci troviamo in condizioni di equilibrio significa che il potenziale chimico delle due fasi è uguale (uso l'energia libera molare visto che si tratta di sostanze pure)

$$\bar{G}_l = \bar{G}_v$$

Si faccia attenzione a non confondere l'energia libera (che è una variabile estensiva) con il potenziale chimico (che è una variabile intensiva).

Se, per un intervento esterno, si hanno variazioni infinitesime di pressione e/o di temperatura, il sistema tenderà a riequilibrarsi

$$\bar{G}_l + d\bar{G}_l = \bar{G}_v + d\bar{G}_v$$

sarà quindi (si verificherà una variazione infinitesima di energia libera molare identica nelle due fasi):

$$d\bar{G}_l = d\bar{G}_v$$

Ricordandoci che la dipendenza dell'energia libera dalla temperatura e dalla pressione (eq. 6 pag. 87):

$$dG = V dp - S dT$$

e che il simbolo di sopra-segnato indica il riferimento ad una mole:

$$\bar{V}_l dp - \bar{S}_l dT = \bar{V}_v dp - \bar{S}_v dT$$

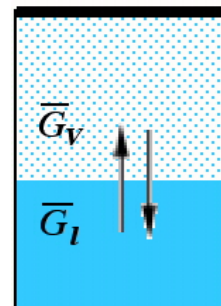
quindi, per il passaggio da liquido a vapore:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}_v - \bar{S}_l}{\bar{V}_v - \bar{V}_l}$$

La differenza di entropia di una mole di vapore rispetto ad una mole del suo liquido, vale l'entropia di transizione di fase:

$$\bar{S}_v - \bar{S}_l = \frac{\Delta H_{evap.}}{T}$$

pertanto;



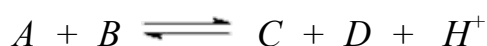
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ev.}}{T(\bar{V}_V - \bar{V}_l)}$$

L'espressione è coerente con i diagrammi di stato da voi studiati. Per esempio la pendenza della linea di equilibrio nel passaggio liquido-vapore è sempre positiva perchè il volume di una mole del vapore (a parità di temperatura e pressione) è sempre maggiore del volume di una mole del liquido. Spiega anche la pendenza negativa della linea dei punti di equilibrio di fusione dell'acqua per la quale il volume molare del solido risulta maggiore di quello dell'acqua liquida [$d(s, 0\text{ °C}) = 0.9162\text{ g cm}^{-3}$; $d(l, 0\text{ °C}) = 0.99984\text{ g cm}^{-3}$] almeno fino a pressioni di 200 atmosfere.

Standard biochimico

Il ΔG_M° fornisce un'idea del grado di avanzamento di una reazione e ne caratterizza il valore della costante di equilibrio. Se però le condizioni in cui ci si ritrova sono molto discoste da quelle standard (Pressione e temperatura standard e attività unitarie per tutti i reagenti e prodotti), l'informazione che immediatamente si ricava potrebbe non essere molto indicativa della realtà.

Consideriamo, ad esempio, le reazioni che avvengono in condizioni di pH tamponato intorno alla neutralità in cui il protone interviene come reagente o come prodotto. L'attività unitaria per la specie H^+ significa, con buona approssimazione, che la soluzione deve avere un pH prossimo allo zero. Questa alta acidità è assurda ed oltremodo particolarmente irrealistica per i sistemi biologici che operano, di norma, con valori prossimi a pH=7. Si evince che i valori dei ΔG_M° per i sistemi biologici nei quali interviene H^+ possono fornire, se non si fanno i calcoli specifici, indicazioni alquanto fuorvianti, come avremo modo di vedere nell'esempio in seguito riportato. Per tali sistemi generalmente si usa un nuovo standard per la differenza di energia libera molare e lo si indica con $\Delta G_M^{\circ'}$. Questo valore è ottenuto considerando la differenza di energia libera molare di Gibbs nelle condizioni standard eccetto che per l'attività dello ione H^+ . Consideriamo una reazione descritta dal seguente schema generico:



Per essa sarà:

$$\Delta G = \Delta G_M^\circ + RT \ln \frac{(C)(D)(H^+)}{(A)(B)}$$

Estraiamo, dal quoziente di reazione, il termine che comprende il protone:

$$\Delta G = \Delta G_M^\circ + RT \ln(H^+) + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

In ambiente tamponato si può supporre che (H^+) rimane costante e pertanto il termine estratto si può associare con il ΔG_M° in un nuovo termine costante che, come già detto, chiameremo $\Delta G_M^{\circ'}$

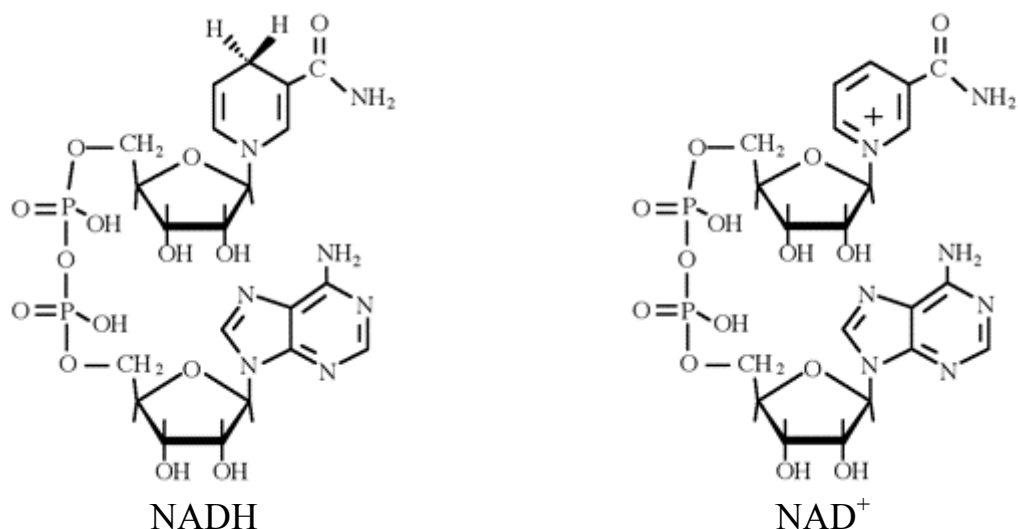
$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G_M^\circ + RT \ln(H^+)$$

Pertanto, per la reazione considerata, sarà:

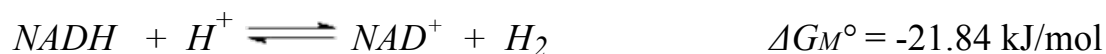
$$\Delta G = \Delta G_M^{\circ'} + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

Il valore di questo nuovo standard è notevolmente diverso rispetto allo standard chimico, ma fornisce indicazioni più vicine ai sistemi che si stanno studiando. La costante di equilibrio correlata al valore di $\Delta G_M^{\circ'}$ la possiamo chiamare K'_{eq} e rammenta le costanti apparenti degli acidi deboli.

Vediamo adesso un esempio di natura biologica. La nicotinammide adenindinucleotide (NAD) è uno dei più importanti trasportatori di elettroni nelle cellule viventi. Esso può esistere nella forma ossidata (NAD^+) o ridotta ($NADH$):



Teoricamente il NADH potrebbe essere ossidato secondo la seguente equazione:



La reazione considerata è molto esoergonica e, pertanto, a prima vista, molto favorita. Potete immaginare il disastro qualora si verificasse in quantità nell'organismo. Andiamo però a verificare che cosa succede a pH fisiologico. Per la reazione su indicata si può scrivere:

$$\Delta G = \Delta G_M^{\circ'} + RT \ln \frac{(NAD^+)(H_2)}{(NADH)(H^+)}$$

$$\Delta G = \Delta G_M^{\circ'} - RT \ln(H^+) + RT \ln \frac{(NAD^+)(H_2)}{(NADH)}$$

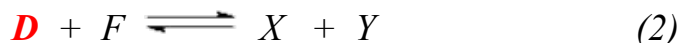
Per cui

$$\Delta G_M^{\circ'} = \Delta G_M^{\circ} - RT \ln(H^+) = -21.84 - 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(10^{-7}) = +18.1 \text{ kJ/mol}$$

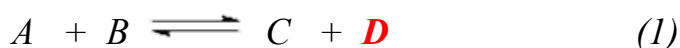
In condizioni più vicine a quelle fisiologiche, il valore standard risulta sfavorevole alla reazione.

REAZIONI ACCOPPIATE

Supponiamo di studiare la seguente generica reazione di equilibrio che fornisce come prodotti le sostanze X e Y:



Se siamo in condizioni di equilibrio e si aggiunge, nella zona in cui si verifica la reazione, una certa quantità di D, il sistema reagisce alla variazione apportata consumando un poco della sostanza aggiunta D (principio di Le Chatelier) spostando l'equilibrio verso destra. Supponiamo adesso di attivare (mediante un opportuno catalizzatore), e sempre nella stessa zona della reazione, un nuovo processo di equilibrio che abbia come prodotto la sostanza D:



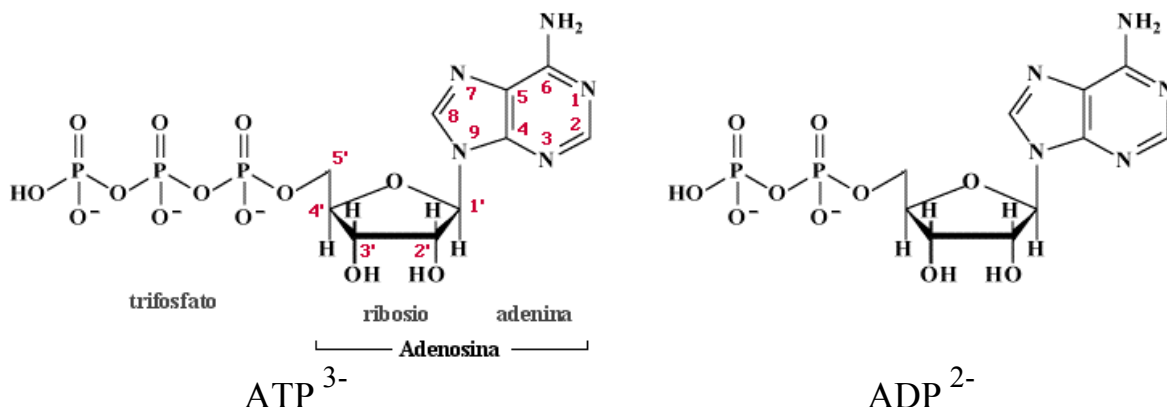
Appena si forma una quantità di D come prodotto della (1), il processo (2) reagisce tentando di consumarlo. Questo tentativo induce, sempre in applicazione del principio di Le Chatelier, il processo (1) a riformare ancora D che sarà ancora parzialmente consumato dal processo (2) che etc.etc. Si tratta, in linea di massima, di un principio di Le Chatelier a catena, come se contemporaneamente la (1) spingesse la (2) che provvede a tirare verso destra la (1). Si capisce che l'effetto è quello di una sorta di amplificazione che provoca un discreto spostamento dell'equilibrio complessivamente verso destra.

Vi ho fornito una spiegazione intuitiva del fenomeno che riguarda le reazioni accoppiate. E' possibile dimostrare che la variazione di energia molare libera standard del processo complessivo risulta essere la somma di quella relativa ai singoli processi

Definizione Si parla di reazioni accoppiate quando due reazioni diverse hanno almeno un componente prodotto di una che è anche un componente reagente dell'altra. Affinché l'accoppiamento sia reale, i due processi devono avvenire nella stessa zona dello spazio o nello stesso micro-ambiente.

Trasferimento di gruppi fosfato

Non mi soffermerò a proporvi esempi che studierete in biochimica. Ma ritengo interessante una piccola discussione sul trasferimento di gruppi fosfato.



Particolare importanza nel campo della biologia è rivestita dall'accoppiamento possibile tra numerosi tipi di reazioni che idrolizzano trasferendo gruppi fosfato (Pi) necessari come reagenti di un equilibrio successivo che può, in tal modo, forzato verso destra. Una delle sostanze che idrolizza fornendo gruppi fosfato è l'ATP (adenosina 5'-trifosfato) che rilascia appunto fosfato inorganico. Nelle condizioni di pH fisiologico l'ATP presenta i due gruppi fosfato interni completamente deprotonati mentre il gruppo terminale risulta totalmente deprotonato per il primo protone e parzialmente per il secondo; in queste stesse condizioni gli anioni fosfato sono presenti sotto forme parzialmente protonate. Ecco come potremmo rappresentare la reazione:



Se si utilizzano gli standard biologici, la reazione può venire schematizzata molto più semplicemente nel modo seguente:

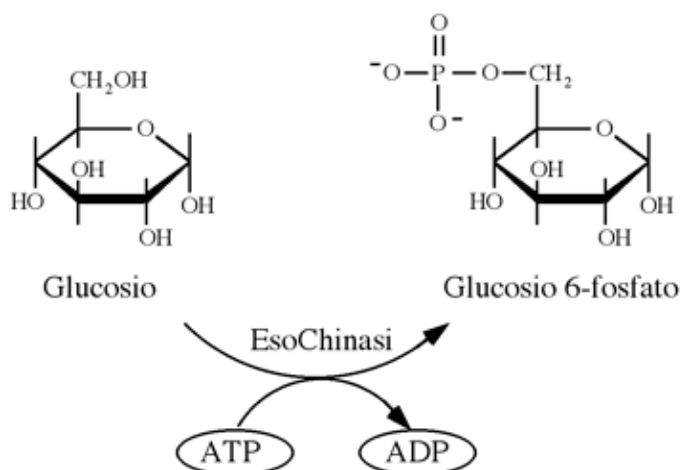


La reazione di scissione idrolitica dell'ATP è molto esoergonica ed è accompagnata da un aumento di entropia del sistema: indubbiamente la costante di equilibrio del processo è elevata. In realtà una soluzione di ATP rimane sotto questa forma per un lungo periodo di tempo perchè il processo idrolitico è abbastanza lento dal punto di vista cinetico (inerte). Il processo, quando è necessario, deve essere velocizzato mediante dei catalizzatori (ATPasi). Se si aggiunge l'opportuno catalizzatore ad una soluzione di ATP, la reazione procede

speditamente e, come risultato, si otterrà un aumento di entropia e lo sviluppo di una certa quantità di calore. La variazione di entalpia costituisce la gran parte dell'energia liberata durante il processo. Se invece il fosfato è un componente intermedio di una reazione accoppiata, l'energia sarà utilizzata per formare il nuovo legame del gruppo fosfato, cioè verrà sfruttata sotto forma di energia chimica spingendo i processi successivi verso destra. Nei termini appena descritti si parla di trasferimento del gruppo fosfato, e l'energia di scissione idrolitica viene chiamata potenziale di trasferimento (si usa con il segno cambiato). Il potenziale di trasferimento del gruppo fosfato da parte dell'ATP dipende, oltre che dal pH, anche da alcuni ioni metallici presenti in soluzione (es. Mg^{++}) con cui i gruppi fosfato possono facilmente interagire. Un esempio in cui l'ATP viene utilizzato per trasferire il gruppo fosfato è la sintesi del glucosio-6-fosfato, la prima tappa nella via dell'utilizzo del glucosio in molti organismi viventi

- 1) $Glucosio + Pi \rightleftharpoons Glucosio-6-fosf. + H_2O$ $\Delta G_M^{\circ'} = +13.8 \text{ kJ/mol}$
- 2) $ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + Pi$ $\Delta G_M^{\circ'} = -30.5 \text{ kJ/mol}$
- 3) $ATP + Glucosio \rightleftharpoons ADP + Glucosio-6-fosf.$ $\Delta G_M^{\circ'} = -16.7 \text{ kJ/mol}$

Il processo (1) è abbastanza endoergonico, pertanto piuttosto sfavorito. Se accoppiato al processo (2), come risultato si otterrà un processo totale che risulta essere la somma (3). Il $\Delta G_{M_3}^{\circ'}$ complessivo assume un valore negativo, tipico di un processo esoergonico pertanto piuttosto favorito.



L'ATP non è l'unico composto in grado di trasferire gruppi fosfato. Ad esempio il Creatinfosfato ha un potenziale di trasferimento addirittura maggiore ($\Delta G_M^{\circ'} = -43.0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

L'ATP è il principale composto sintetizzato nei mitocondri delle cellule degli animali per "conservare" energia chimica riutilizzabile, alla bisogna, mediante il trasferimento del gruppo fosfato durante la reazione di idrolisi.

Uno dei passaggi della reazione (1) di idrolisi dell'ATP prevede la rottura del legame pirofosforico, ma non si deve addebitare l'energia libera dell'intero processo a questo semplice fatto. Espressioni come "legame pirofosforico ad alta energia" possono essere fuorvianti perché l'energia libera utilizzabile riguarda la differenza di stabilità tra reagenti e prodotti dell'intera reazione (1) e non un semplice legame.

I concetti termodinamici, ed in particolare il potenziale chimico, vengono utilizzati per risolvere, in maniera ineccepibile e non semplificata, alcuni concetti fondamentali dei sistemi biologici quali quelli inerenti gli equilibri di membrana come la diffusione, la dialisi, gli equilibri di Donnan, le proprietà colligative, la permeabilità selettiva e il potenziale di membrana, il trasporto attivo e la produzione di ATP mediante flussi protonici.

Lo spazio opportuno da dedicare a questi argomenti sfocia nella chimica-fisica applicata alla biochimica, pertanto la nostra trattazione qualitativa termina qui.

L'attività dei solidi e dei liquidi puri ha valore unitario

L'energia libera dipende dalla pressione e dalla temperatura secondo l'espressione

$$dG = V dp - S dT$$

A temperatura costante

$$dG = V dp$$

quindi i valori dell'energia libera a temperatura costante, per pressioni diverse dallo standard (1 atm o 1 bar), si ricavano sommando ai valori standard dell'energia libera la variazione della stessa dovuta alla variazione della pressione

$$G_M = G_M^o + \int_1^p V_M \cdot dp$$

I volumi molari dei solidi e dei liquidi dipendono poco dalla pressione e possono ritenersi costanti (fuori dal segno di integrale):

$$G_M = G_M^o + V_M \int_1^p dp = G_M^o + V_M \cdot (p - 1)$$

Inoltre il volume molare dei solidi e dei liquidi (espresso in dm^3 se la pressione è espressa in bar o atm) assume un valore abbastanza piccolo. Pertanto, se la pressione non è molto diversa da 1, il prodotto con il volume molare risulterà certamente una quantità trascurabile, ovvero

$$G_M = G_M^o$$

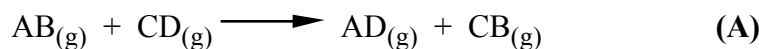
Il confronto con l'espressione generale

$$G_M = G_M^o + RT \ln a$$

ci permette di concludere che il termine additivo ($RT \ln a$) deve essere praticamente nullo affinché il valore dell'energia libera molare risulti uguale a quello standard, e questo sarà vero se l'attività del solido o del liquido puro presentano valore unitario ($a=1$).

Zero convenzionale e legge di Hess

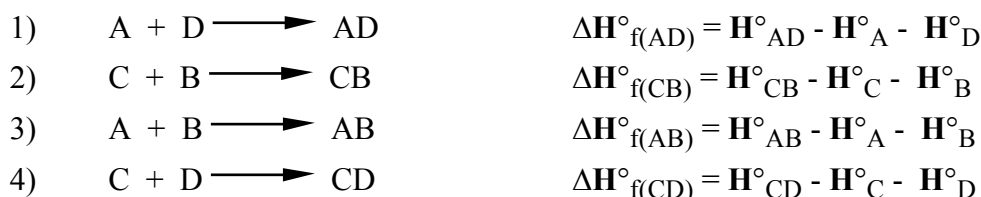
Si consideri la seguente reazione di scambio in fase gassosa alle condizioni standard:



per essa, il ΔH standard è:

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{AD}} + H^\circ_{\text{CB}} - H^\circ_{\text{AB}} - H^\circ_{\text{CD}} \quad (\text{B})$$

Per ciascun composto si definisce $\Delta H_{\text{form.}}^\circ$:



ed avendo posto $H^\circ_{\text{(elementi)}} = 0$ si può scrivere:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{f(AD)}}^\circ + \Delta H_{\text{f(CB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(AB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(CD)}}^\circ$$

Supponiamo di non porre a zero il contenuto termico degli elementi. Sostituendo i contenuti termici di ciascuna sostanza nella (B), ricavandoli dalle equazioni di formazione:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\Delta H_{\text{f(AD)}}^\circ + H^\circ_{\text{A}} + H^\circ_{\text{D}}) + (\Delta H_{\text{f(CB)}}^\circ + H^\circ_{\text{C}} + H^\circ_{\text{B}}) - \\ &\quad - (\Delta H_{\text{f(AB)}}^\circ + H^\circ_{\text{A}} + H^\circ_{\text{B}}) - (\Delta H_{\text{f(CD)}}^\circ + H^\circ_{\text{C}} + H^\circ_{\text{D}}) \\ &= \Delta H_{\text{f(AD)}}^\circ + \Delta H_{\text{f(CB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(AB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(CD)}}^\circ \end{aligned}$$

Si osservi come gli H° degli elementi partecipanti alle reazioni di formazione non intervengano nella formula finale, qualunque sia il loro valore, annullandosi nella differenza operata fra i reagenti e i prodotti (gli atomi degli elementi rimangono inalterati durante la reazione, mentre si spezzano i vecchi legami con la formazione nuovi legami: il ΔH di reazione ci fornisce la differenza delle energie di legame tra prodotti e reagenti). Quindi il $\Delta H_{\text{f(Composto)}}^\circ$, pur non fornendoci il corretto valore dell'entalpia del composto, ci consente di calcolare correttamente le tonalità termiche delle reazioni.

La relazione può essere dimostrata come pura applicazione della legge di Hess. Si osservi infatti che la reazione (A) può essere ottenuta sommando la 1) con la 2) e sottraendo la 3) e la 4). Secondo la legge di Hess i ΔH seguono lo stesso destino delle reazioni componenti, per cui scriveremo

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{f(AD)}}^\circ + \Delta H_{\text{f(CB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(AB)}}^\circ - \Delta H_{\text{f(CD)}}^\circ$$

giungendo così allo stesso risultato di prima.